Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons.

Von **W. Pauli jr.** in Hamburg.

(Eingegangen am 3. Mai 1927.)

Es wird gezeigt, wie man zu einer Formulierung der Quantenmechanik des magnetischen Elektrons nach der Schrödingerschen Methode der Eigenfunktionen ohne Verwendung zweideutiger Funktionen gelangen kann, indem man, gestützt auf die allgemeine Dirac-Jordansche Transformationstheorie, neben den Ortskoordinaten jedes Elektrons, um seinen rotatorischen Freiheitsgraden Rechnung zu tragen, die Komponente seines Eigenimpulsmomentes in einer festen Richtung als weitere unabhängige Veränderliche einführt. Im Gegensatz zur klassischen Mechanik kann diese Variable jedoch, ganz unabhängig von irgend einer speziellen Art der äußeren Kraftfelder, nur die Werte $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ annehmen. Das Hinzutreten der genannten neuen Variable bewirkt daher bei einem Elektron einfach ein Aufspalten der Eigenfunktion in zwei Ortsfunktionen ψ_α, ψ_β und allgemeiner bei N Elektronen in 2^N Funktionen, die als die „Wahrscheinlichkeitsamplituden" dafür zu betrachten sind, daß in einem bestimmten stationären Zustand des Systems nicht nur die Lagenkoordinaten der Elektronen in vorgegebenen infinitesimalen Intervallen liegen, sondern auch die Komponenten ihrer Eigenmomente in der festgewählten Richtung bei ψ_α zu $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$, bei ψ_β zu $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ vorgegebene Werte haben. Es werden Methoden angegeben, um bei gegebener Hamiltonscher Funktion des Systems ebenso viele simultane Differentialgleichungen für die ψ-Funktionen aufzustellen, als ihre Anzahl beträgt (also 2 bzw. 2^N). Diese Gleichungen sind in ihren Folgerungen mit den Matrizengleichungen von Heisenberg und Jordan völlig äquivalent. Ferner wird im Fall mehrerer Elektronen diejenige Lösung der Differentialgleichungen, die der „Äquivalenzregel" genügt, im Anschluß an Heisenberg und Dirac durch ihre Symmetrieeigenschaften bei Vertauschung der Variablenwerte zweier Elektronen in einfacher Weise charakterisiert.

§ 1. Allgemeines über die Einordnung des Elektronenmagnetismus in die Schrödingersche Form der Quantenmechanik. Die zuerst von Goudsmit und Uhlenbeck zur Erklärung der Komplexstruktur der Spektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte herangezogene Hypothese, gemäß welcher dem Elektron ein Eigenimpulsmoment von der Größe $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und ein magnetisches Moment von einem Magneton zukommt, ist durch Heisenberg und Jordan[1]) mit Hilfe der Methode der Matrizenrechnung in die Quantenmechanik eingegliedert und hierdurch quantitativ präzisiert worden. Während sonst die Matrizenmethode mathematisch völlig äquivalent ist der von Schrödinger entdeckten Methode der Eigenfunktionen in mehrdimensionalen Räumen,

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

stößt man bei einem Versuch, auch die durch das Eigenmoment des Elektrons bedingten Kräfte und Drehmomente, die dieses in äußeren Feldern erfährt, nach einer entsprechenden Methode zu behandeln, auf eigentümliche formale Schwierigkeiten. Bei Einführung eines weiteren Freiheitsgrades, welcher der Orientierung des Eigenimpulses des Elektrons im Raum entspricht, äußert sich nämlich die empirisch feststehende Tatsache der zwei quantenmäßig möglichen Lagen dieses Momentes in einem äußeren Magnetfeld darin, daß man zunächst auf Eigenfunktionen geführt wird, die in dem betreffenden Drehwinkel, z. B. dem Azimut des Impulses um eine raumfeste Achse, mehrdeutig, und zwar zweideutig sind. Man hat daher vielfach vermutet, daß diese zwar formal mögliche Darstellung mittels zweideutiger Eigenfunktionen dem wahren physikalischen Sachverhalt nicht gerecht wird und hat die Lösung des Problems in einer anderen Richtung gesucht. So hat kürzlich Darwin[1]) versucht, die in der Annahme des Elektronenimpulses zusammengefaßten Tatsachen ohne Einführung einer den Kreiselfreiheitsgraden des Elektrons entsprechenden neuen Dimension des Konfigurationsraumes dadurch zu erfassen, daß er die Amplituden der de Broglieschen Wellen als gerichtete Größen, das heißt die Schrödingersche Eigenfunktion als vektoriell betrachtet. Bei einem Versuch, diesen auf den ersten Anblick scheinbar verheißungsvollen Weg konsequent zu Ende zu denken, ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, die gerade wieder mit der Zahl 2 der Lagen des Elektrons in einem äußeren Feld zusammenhängen und von denen ich nicht glaube, daß sie sich überwinden lassen werden. Andererseits ist eine Darstellung des quantenmechanischen Verhaltens des magnetischen Elektrons nach der Methode der Eigenfunktionen namentlich im Falle eines Atoms mit mehreren Elektronen deshalb sehr erwünscht, weil die Auswahl der in der Natur allein realisierten, die „Äquivalenzregel" erfüllenden Lösung der quantenmechanischen Gleichungen aus allen nach der jetzigen Theorie möglichen Lösungen nach Heisenberg[2]) und Dirac[2]) am übersichtlichsten mit Hilfe der Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen bei Vertauschen der zu zwei Elektronen gehörenden Variablenwerte erfolgt.

Wir wollen hier nun zeigen, daß durch eine geeignete Benutzung der von Jordan[3]) und Dirac[3]) aufgestellten Formulierung der Quanten-

[1]) Nature **119**, 282, 1927.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; **39**, 499, 1926; **41**, 239, 1927. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

[3]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; Gött. Nachr. 1926, S. 161; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 621, 1927; vgl. auch F. London, ZS. f. Phys. **40**, 193, 1926.

mechanik, welche allgemeine kanonische Transformationen der Schrödingerschen Funktionen ψ zu verwerten gestattet, eine quantenmechanische Darstellung des Verhaltens des magnetischen Elektrons nach der Methode der Eigenfunktionen in der Tat möglich ist, ohne daß mehrdeutige Funktionen herangezogen werden. Dies gelingt nämlich dadurch, daß man zu den Lagenkoordinaten q der Elektronenschwerpunkte die Komponenten des Eigenimpulses jedes Elektrons in einer festen Richtung (statt der zu diesen konjugierten Drehwinkel) als neue unabhängige Variable hinzufügt. Wie im folgenden § 2 zunächst im Spezialfall eines einzigen Elektrons ausgeführt wird, spaltet sich dann (bei Fehlen von Entartung) in jedem Quantenzustand die Eigenfunktion im allgemeinen in zwei Funktionen $\psi_\alpha(q_k)$ und $\psi_\beta(q_k)$, von denen die Quadrate der Absolutbeträge, mit $d q_1 \ldots d q_f$ multipliziert, die Wahrscheinlichkeit dafür angeben, daß in diesem Zustand nicht nur die q_k in dem vorzugebenden infinitesimalen Intervall $(q_k, q_k + d q_k)$ liegen, sondern außerdem noch die Komponente des Eigenimpulses in der fest gewählten Richtung den Wert $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ bzw. $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ annimmt. Es wird dann weiter gezeigt, wie durch Wahl geeigneter linearer Operatoren für die Komponenten s_x, s_y, s_z des Eigenmomentes nach einem vorzugebenden Koordinatenachsenkreuz für die Eigenfunktionen des magnetischen Elektrons in äußeren Kraftfeldern Differentialgleichungen aufgestellt werden können, die den Matrizengleichungen von Heisenberg und Jordan äquivalent sind. Für den Fall eines ruhenden Elektrons in einem äußeren Magnetfeld und für ein wasserstoffähnliches Atom wird dies in § 4 näher ausgeführt. Ferner wird untersucht, wie die Eigenfunktionen ψ_α, ψ_β sich bei Änderung der Koordinatenachsen transformieren (§ 3).

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Differentialgleichungen der Eigenfunktionen des magnetischen Elektrons können nur als provisorisch und approximativ betrachtet werden, weil sie ebenso wie die Heisenberg-Jordansche Matrizenformulierung nicht relativistisch invariant geschrieben sind und im Wasserstoffatom nur in derjenigen Näherung gelten, in der das dynamische Verhalten des Eigenmomentes als säkulare Störung (in der klassischen Theorie: Mitteln über den Bahnumlauf) betrachtet werden kann. Insbesondere ist es also noch nicht möglich, die zu höheren Potenzen von $\alpha^2 Z^2$ proportionalen Korrektionen $\left(\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \text{Feinstrukturkonstante}\right)$ in der Größe der Wasserstoff-Feinstrukturaufspaltung quantenmechanisch zu berechnen, deren bei den

Röntgenspektren empirisch festgestellte Beträge durch die Sommerfeldsche Formel gut wiedergegeben werden. Die Schwierigkeiten, die der Lösung dieses Problems zurzeit noch entgegenstehen, werden in § 4 kurz diskutiert.

Obwohl also die hier mitgeteilte Formulierung der Quantenmechanik des magnetischen Elektrons in dieser Hinsicht noch gänzlich unbefriedigend ist, bietet sie andererseits den Vorteil, daß sie, wie in § 5 dargelegt wird, im Falle mehrerer Elektronen (im Gegensatz zur Darwinschen Formulierung) zu keinerlei neuen Schwierigkeiten Anlaß gibt und auch die nach Heisenberg zur Erfüllung der „Äquivalenzregel" notwendigen Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen leicht zu formulieren erlaubt. Namentlich aus diesem Grunde schien mir bereits im gegenwärtigen Zeitpunkt eine Mitteilung der hier vorgeschlagenen Methode gerechtfertigt, und vielleicht kann man sogar hoffen, daß sie auch bei dem noch ungelösten Problem der Berechnung der Wasserstoff-Feinstruktur in höheren Näherungen sich als nützlich erweisen wird.

§ 2. Einführung der Komponente des Eigenmomentes des Elektrons in einer festen Richtung als unabhängige Variable in die Eigenfunktion. Definition der den Komponenten des Eigenmomentes entsprechenden Operatoren. In der klassischen Mechanik kann das dynamische Verhalten des Elektronenmomentes durch die folgenden Paare von kanonischen Variablen beschrieben werden: Der Betrag s des gesamten Eigenmomentes des Elektrons und der Drehwinkel χ um dessen Achse; zweitens die Komponente s_z dieses Momentes in einer festen Richtung z und das von der (xz)-Ebene aus gezählte Azimut φ des Momentvektors um die z-Achse. Da der Quotient s_z/s den Kosinus des Winkels zwischen diesem Vektor und der z-Achse angibt, sind dann dessen x- und y-Komponenten gegeben durch

$$s_x = \sqrt{s^2 - s_z^2}\cos\varphi, \quad s_y = \sqrt{s^2 - s_z^2}\sin\varphi.$$

Da der Drehwinkel χ stets zyklisch ist, in der Hamiltonschen Funktion also nicht auftritt, bleibt s konstant und kann als feste Zahl angesehen werden, so daß als eigentliches, das dynamische Verhalten des Elektronenmomentes bestimmendes kanonisches Variablenpaar nur (s_z, φ) verbleibt.

Bei Anwendung der ursprünglichen Schrödingerschen Methode hätte man also bei Vorhandensein eines einzigen Elektrons in jedem Quantenzustand (der bei Aufhebung der Entartung in äußeren Kraftfeldern durch einen bestimmten Energiewert E bereits eindeutig ge-

kennzeichnet ist) eine Eigenfunktion ψ, die außer von den drei Ortskoordinaten des Elektronenschwerpunktes (kurz mit q_k oder auch q bezeichnet) noch vom Winkel φ abhängt. Es gibt dann

$$|\psi_E(q, \varphi)|^2 \, d q_1 \, d q_2 \, d q_3 \, d \varphi$$

die Wahrscheinlichkeit an, daß in dem betreffenden Quantenzustand der Energie E sowohl die Ortskoordinaten in den Intervallen q_k, $q_k + d q_k$ als auch der Winkel φ in $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ liegt. Wenn in irgend einer dynamischen Funktion die zu φ konjugierte Impulskoordinate s_z auftritt, so wäre sie dann zu ersetzen durch den Operator $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$, angewandt auf die Eigenfunktion ψ, ebenso wie die zu q_k konjugierte Impulskomponente p_k der Translationsbewegung durch den Operator $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$ vertreten wird. Wie bekannt, hat jedoch der Umstand, daß die Zahl der quantenmäßig erlaubten Orientierungen des Elektronenmomentes 2 beträgt, zur Folge, daß die so definierte Funktion $\psi_E(q, \varphi)$ bei stetigem Fortschreiten von φ vom Wert 0 bis 2π nicht zu ihrem Ausgangswert zurückkehrt, sondern ihre Vorzeichen verändert.

Indessen kann man das Auftreten solcher Zweideutigkeiten, wie überhaupt die explizite Verwendung irgendwelcher Polarwinkel dadurch vermeiden, daß man an Stelle von φ die Impulskomponente s_z als unabhängige Variable in die Eigenfunktion einführt. Hierbei tritt in der Quantenmechanik noch ein besonderer vereinfachender Umstand auf: In der klassischen Mechanik wird im allgemeinen s_z, abgesehen von dem Sonderfall, wo s_z gerade ein Integral der Bewegungsgleichungen ist, bei bestimmter Energie eines Kontinuums von Werten fähig sein (z. B. wenn der Momentvektor um eine von der z-Achse verschiedene Richtung präzessiert). In der Quantenmechanik kann aber s_z, als zu einer Winkelkoordinate konjugiert, nur die charakteristischen Werte $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ annehmen; dies soll heißen, die Funktion $\psi_E(q_k, s_z)$ zerfällt in die beiden Funktionen

$$\psi_{\alpha,\, E}(q_k) \quad \text{und} \quad \psi_{\beta,\, E}(q_k),$$

die den Werten $s_z = +\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $s_z = -\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ entsprechen. Es gibt

$$|\psi_{\alpha,\, E}(q_k)|^2 \, d q_1 \, d q_2 \, d q_3$$

die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß in dem betrachteten stationären Zustand gleichzeitig damit, daß q_k in $(q_k, q_k + dq_k)$ liegt, s_z den Wert $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ hat, und

$$|\psi_{\beta,\,E}(q_k)|^2\, dq_1\, dq_2\, dq_3$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei gleichem Wert der q_k die Impulskomponente s_z den Wert $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ annimmt. Jeder Versuch, die Größe von s_z in einem bestimmten stationären Zustand zu messen, wird immer nur die beiden Werte $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ ergeben, auch dann, wenn s_z kein Integral der Bewegungsgleichungen vorstellt. Dieser Sonderfall (z. B. starkes Magnetfeld in der z-Richtung) ist vielmehr dadurch ausgezeichnet, daß hier bei bestimmter Energie E stets nur eine der beiden Funktionen $\psi_{\alpha,\,E}$ oder $\psi_{\beta,\,E}$ von Null verschieden ist. Bei bestimmter Wahl des Koordinatensystems sind ψ_α und ψ_β in jedem stationären Zustand bei Normierung gemäß

$$\int (|\psi_\alpha|^2 + |\psi_\beta|^2)\, dq_1\, dq_2\, dq_3 = 1 \tag{1a}$$

bis auf einen gemeinsamen Phasenfaktor völlig bestimmt. Auch wird die Orthogonalitätsrelation gelten müssen

$$\int (\psi_{\alpha,\,n}\, \psi^*_{\alpha,\,m} + \psi_{\beta,\,n}\, \psi^*_{\beta,\,m})\, dq_1\, dq_2\, dq_3 = 0, \text{ für } n \neq m. \tag{1b}$$

Hierin bezeichnen die Indizes n, m zwei voneinander verschiedene Quantenzustände und der beigefügte * (hier wie stets im folgenden) den konjugiert komplexen Wert[1]).

Um weiterhin die Differentialgleichungen aufstellen zu können, denen die Funktionen ψ_α, ψ_β bei gegebener Hamiltonscher Funktion genügen, könnte man so vorgehen, daß man diese als Funktion von (p_k, q_k) und (s_z, φ) ausdrückt und dann p_k durch den Operator $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$, φ durch den Operator $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial s_z}$ ersetzt. Der Gesamtoperator wäre dann auf $\psi(q_k, s_z)$ anzuwenden und schließlich hätte man zur Grenze überzugehen, wo ψ

[1]) Es sei an dieser Stelle nebenbei erwähnt, daß gemäß der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie die früher erwähnte Funktion $\psi(q, \varphi)$ mit den Funktionen ψ_α, ψ_β gemäß den Formeln

$$\psi(q, \varphi) = \psi_\alpha(q)\, e^{\frac{i\varphi}{2}} + \psi_\beta(q)\, e^{-\frac{i\varphi}{2}}$$

zusammenhängt.

nur für $s_z = +\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $s_z = -\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ von Null verschieden ist. Indessen wäre ein solches Verfahren unübersichtlich und wenig zweckmäßig. Die tatsächlich vorkommenden Hamilton-Funktionen enthalten zunächst immer die Drehimpulskomponenten s_x, s_y, s_z als Variable und es ist daher zweckmäßig, für diese direkt ohne den Umweg über den Polarwinkel φ geeignete Operatoren einzuführen.

Diese Operatoren müssen (abgesehen von einem Vorzeichen, vgl. unten) denselben Vertauschungsrelationen genügen, wie die betreffenden Matrizen, nämlich

$$[\mathfrak{s}\mathfrak{s}] = -\frac{h}{2\pi i}\mathfrak{s}; \quad \mathfrak{s}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 s(s+1) \text{ mit } s = {}^1/_2,$$

worin $\mathfrak{s}$ eine Vektormatrix mit den Komponenten $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$, $\mathbf{s}_z$ bedeutet[1]). Messen wir $\mathfrak{s}$ im folgenden der Einfachheit halber in der Einheit $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ $\left(\text{d. h. man ersetze } \mathfrak{s} \text{ durch } \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\mathfrak{s}\right)$ und schreiben die Vektorgleichungen in Komponenten aus, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{s}_x\mathbf{s}_y - \mathbf{s}_y\mathbf{s}_x &= 2i\,\mathbf{s}_z, \cdots, \\ \mathbf{s}_x^2 + \mathbf{s}_y^2 + \mathbf{s}_z^2 &= \mathbf{3}, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

worin durch ... die Gleichungen angedeutet sind, die aus der angeschriebenen durch zyklische Vertauschung der Koordinaten hervorgehen[2]).

---

[1]) Vgl. W. Heisenberg und P. Jordan, l. c., Gl. (10). — Matrizen und Operatoren (oder „q-Zahlen") werden im folgenden stets durch Fettdruck gekennzeichnet.

[2]) Infolge des besonderen Umstandes, daß die Zahl der quantenmäßig erlaubten Lagen von $\mathfrak{s}$ den Wert 2 hat (daß es sich also um zweizeilige Matrizen handelt), gelten außer (2) noch die weiteren verschärften Relationen

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{s}_x\mathbf{s}_y &= -\mathbf{s}_y\mathbf{s}_x = i\,\mathbf{s}_z, \cdots, \\ \mathbf{s}_x^2 &= \mathbf{s}_y^2 = \mathbf{s}_z^2 = \mathbf{1}. \end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

Man sieht dies am einfachsten ein, wenn man $\mathbf{s}_z$ als Diagonalmatrix wählt (die Relationen gelten aber allgemein). Bei mehrgliedrigen Matrizen, die (2) erfüllen (wobei der Wert 3 durch $r^2 - 1$ mit r = Zeilenzahl der Matrix zu ersetzen ist), würden dagegen $\mathbf{s}_x\mathbf{s}_y$ und $\mathbf{s}_x^2$ nicht verschwindende Matrixelemente an denjenigen Stellen haben, deren Zeilenindex sich vom Kolonnenindex um 2 unterscheidet (die also Übergängen der zu s_z gehörenden Quantenzahl um zwei Einheiten korrespondieren), so daß die Gleichungen (2a) nicht zu Recht bestehen könnten.

Auf das Bestehen der Relationen (2a) wurde ich von Herrn P. Jordan freundlichst hingewiesen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aus-

Es liegt nun nahe, für die Operatoren $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$, $\mathbf{s}_z$, die den Relationen (2) genügen, den Ansatz von linearen Transformationen der ψ_α und ψ_β zu machen, und zwar ist der einfachst mögliche Ansatz der folgende:

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{s}_x(\psi_\alpha) &= \psi_\beta, & \mathbf{s}_x(\psi_\beta) &= \psi_\alpha; \\ \mathbf{s}_y(\psi_\alpha) &= -i\,\psi_\beta, & \mathbf{s}_y(\psi_\beta) &= i\,\psi_\alpha; \\ \mathbf{s}_z(\psi_\alpha) &= \psi_\alpha, & \mathbf{s}_z(\psi_\beta) &= -\psi_\beta. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Man kann diese Relationen auch in der symbolischen Matrizenform schreiben:

$$\mathbf{s}_x(\psi) = \begin{pmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{pmatrix} \cdot \psi; \quad \mathbf{s}_y(\psi) = \begin{pmatrix} 0, & -i \\ i, & 0 \end{pmatrix} \cdot \psi; \quad \mathbf{s}_z(\psi) = \begin{pmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{pmatrix} \cdot \psi. \tag{3'}$$

Die Relationen (2) sind hierbei so zu verstehen, daß die Matrizen (3') in (2) eingesetzt, bei Anwendung der gewöhnlichen Vorschrift zur Multiplikation der Matrizen [1]) diesen Relationen genügen. Die entsprechenden Operatoren genügen jedoch Gleichungen, die aus (2) durch Vertauschung der Reihenfolge aller Multiplikationen hervorgehen [2]). Die Rechtfertigung für diese Vorschrift wird sich uns aus dem allgemeinen Zusammenhang von Operator- und Matrixkalkül ergeben. Die letzte der Relationen (3) ist offenbar physikalisch notwendig, wenn ψ_α und ψ_β die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür bedeuten sollen, daß $\mathbf{s}_z$ $\left(\text{in der Einheit } \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} \text{ gemessen}\right)$ den Wert $+1$ oder -1 annimmt, weil der Operator $\mathbf{s}_z$ dann einfach Multiplikation der Eigenfunktion mit dem Zahlwert von $\mathbf{s}_z$ bedeuten muß. Daß die in der speziellen Wahl von $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$ enthaltenen, über die Forderungen der Relationen (2) hinausgehen-

---

sprechen will. Er machte mich auch auf folgenden Zusammenhang mit der Quaternionentheorie aufmerksam. Schreibt man eine Quaternion Q in der Form

$$Q = k_1 A + k_2 B + k_3 C + D,$$

so genügen die „Einheiten" k_1, k_2, k_3 den Relationen

$$k_1 k_2 = -k_2 k_1 = k_3, \cdots,$$
$$k_1^2 = k_2^2 = k_3^2 = -1.$$

Diese sind mit den Relationen (2a) äquivalent, wenn man setzt

$$s_x = i\,k_1, \quad s_y = i\,k_2, \quad s_z = i\,k_3.$$

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 612.

[2]) Die Notwendigkeit, an dieser Stelle zwischen Operatorrelation und Matrizenrelation zu unterscheiden, ergab sich mir erst nachträglich auf Grund einer brieflichen Mitteilung von Herrn C. G. Darwin betreffend den Vergleich der von ihm aufgestellten Gleichungen mit den meinen. (Siehe unten Anm. 2, S. 618.) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Darwin für seine Anregung meinen besten Dank aussprechen.

den Normierungen keine Beschränkung der Allgemeinheit bedeuten, wird aus dem folgenden Paragraphen ersichtlich werden, wo das Verhalten der Funktionen ψ_α, ψ_β bei Verlagerung der Achsen des sie definierenden Koordinatensystems untersucht wird. [Vgl. unten S. 614, Gl. (3″).]

Ist nun irgend eine Hamiltonsche Funktion

$$H(p_k, q_k, s_x, s_y, s_z) = E$$

eines speziellen, ein magnetisches Elektron enthaltenden mechanischen Systems vorgegeben, so sind durch

$$\left.\begin{aligned} H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}, q_k, \mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y, \mathbf{s}_z\right)\psi_{E,\alpha} &= E\psi_\alpha \\ \text{und}\qquad H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}, q_k, \mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y, \mathbf{s}_z\right)\psi_{E,\beta} &= E\psi_\beta, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

worin für $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$, $\mathbf{s}_z$ die Operatoren (3) einzusetzen sind, zwei simultane Differentialgleichungen für ψ_α und ψ_β gegeben, die zugleich die Eigenwerte E bestimmen.

Die Matrixkomponenten irgend einer Funktion $f(p, q, s_x, s_y, s_z)$, von der wir zunächst annehmen wollen, daß sie die Größen s_x, s_y, s_z entweder gar nicht oder nur linear enthält, sind definiert durch die simultanen Gleichungen

$$\mathbf{f}(\psi_{m\alpha}) = \sum_n f_{nm}\psi_{n\alpha}; \qquad \mathbf{f}(\psi_{m\beta}) = \sum_n f_{nm}\psi_{n\beta}, \tag{5}$$

wenn unter $\mathbf{f}$ der Operator $f\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}, q, \mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y, \mathbf{s}_z\right)$ verstanden wird. Insbesondere gilt also

$$\mathbf{s}_x(\psi_{m\alpha}) = \psi_{m\beta} = \sum_n (s_x)_{nm}\psi_{n\alpha}; \quad \mathbf{s}_x(\psi_{m\beta}) = \psi_{m\alpha} = \sum_n (s_x)_{nm}\psi_{n\alpha} \tag{6}$$

und entsprechende Gleichungen für y und z. Daß auf der rechten Seite von (5) und (6) über den ersten Index der Matrix summiert wird, ist wesentlich, um zwischen der aufeinanderfolgenden Anwendung zweier Operatoren $\mathbf{f}$ und $\mathbf{g}$ und der Multiplikationsvorschrift der Matrizen Übereinstimmung herzustellen. Vermöge der Orthogonalitätsrelationen (1a) und (1b) folgt aus (6) leicht

$$f_{nm} = \int [\mathbf{f}(\psi_{m\alpha})\psi^*_{n\alpha} + \mathbf{f}(\psi_{m\beta})\psi^*_{n\beta}]\, dq_1\, dq_2\, dq_3 \ldots. \tag{5'}$$

Insbesondere ist also

$$\begin{aligned} (s_x)_{nm} &= \int [(\mathbf{s}_x\psi_{m\alpha})\psi^*_{n\alpha} + (\mathbf{s}_x\psi_{m\beta})\psi^*_{n\beta}]\, dq = \int (\psi_{m\beta}\psi^*_{n\alpha} + \psi_{m\alpha}\psi^*_{n\beta})\, dq, \\ (s_y)_{nm} &= \int [(\mathbf{s}_y\psi_{m\alpha})\psi^*_{n\alpha} + (\mathbf{s}_y\psi_{m\beta})\psi^*_{n\beta}]\, dq = \int i(-\psi_{m\beta}\psi^*_{n\alpha} + \psi_{m\alpha}\psi^*_{n\beta})\, dq, \\ (s_z)_{nm} &= \int [(\mathbf{s}_z\psi_{m\alpha})\psi^*_{n\alpha} + (\mathbf{s}_z\psi_{m\beta})\psi^*_{n\beta}]\, dq = \int (\psi_{m\alpha}\psi^*_{n\alpha} - \psi_{m\beta}\psi^*_{n\beta})\, dq. \end{aligned} \tag{6'}$$

Faßt man die allgemeine Eigenfunktion

$$\psi_\alpha = \sum c_n \psi_{n\alpha}, \quad \psi_\beta = \sum c_n \psi_{n\beta}$$

mit unbestimmten Faktoren c_n ins Auge, so spielen also die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} d_x &= \psi_\beta \psi_\alpha^* + \psi_\alpha \psi_\beta^*, \\ d_y &= -i(\psi_\beta \psi_\alpha^* - \psi_\alpha \psi_\beta^*), \\ d_z &= (\psi_\alpha \psi_\alpha^* - \psi_\beta \psi_\beta^*) \end{aligned}\right\} \tag{6''}$$

formal die Rolle von Volumdichten des Eigenmomentes des Elektrons.

Wir haben nun noch den Nachweis zu erbringen, daß die gemäß (6′) berechneten Matrizen allgemein den Relationen (2) von Heisenberg und Jordan genügen. Wenn wir mit i und k irgendwelche der Indizes x, y, z bezeichnen, bilden wir also

$$(s_i s_k)_{nm} = \sum_l (s_i)_{nl} (s_k)_{lm}.$$

Setzen wir hierin für $(s_k)_{lm}$ seinen aus (6′) folgenden Wert ein, so ergibt sich

$$(s_i s_k)_{nm} = \int \left\{ \left[\sum_l (s_i)_{nl} \psi_{l\alpha}^* \right] \mathbf{s}_k (\psi_{m\alpha}) + \sum_l \left[(s_i)_{nl} \psi_{l\beta}^* \right] \mathbf{s}_k (\psi_{m\beta}) \right\} d\,q.$$

Nun ist $(s_i)_{nl} = (s_i)_{ln}^*$, da die Matrizen $\mathbf{s}_i$ (wie man auf Grund von (6′) übrigens leicht bestätigt) hermitisch sind, also gilt gemäß (6)

$$\sum_l (s_i)_{nl} \psi_{l\alpha}^* = \sum (s_i)_{ln}^* \psi_{l\alpha}^* = [\mathbf{s}_i (\psi_{n\alpha})]^*,$$

und ebenso

$$\sum_l (s_i)_{nl} \psi_{l\beta}^* = [\mathbf{s}_i (\psi_{n\beta})]^*.$$

Das Endresultat ist also

$$(s_i s_k)_{nm} = \int \left\{ [\mathbf{s}_i (\psi_{n\alpha})]^* \mathbf{s}_k (\psi_{m\alpha}) + [\mathbf{s}_i (\psi_{n\beta})]^* \mathbf{s}_k (\psi_{m\beta}) \right\} d\,q.$$

Auf Grund dieser Relation bestätigt man durch Einsetzen der Operatoren (3) durch Vergleichen mit (6′) leicht alle Relationen (2), wenn diese als Matrizenrelationen aufgefaßt werden. Z. B. ergibt sich für $i = x$, $k = z$

$$(s_x s_y - s_y s_x)_{nm} = 2i \int (-\psi_{n\beta}^* \psi_{m\beta} + \psi_{n\alpha}^* \psi_{m\alpha}) = 2i (s_z)_{nm}$$

gemäß (6′). Ebenso verifiziert man die übrigen Relationen (2). Damit ist zugleich die Wahl der Operatoren (3) gerechtfertigt.

Beispiele für Gleichungen der Form (4) werden in § 4 gegeben werden.

§ 3. Verhalten der Funktionen ψ_α, ψ_β bei Drehungen des Koordinatensystems. In der Theorie von Dirac-Jordan wird allgemein die Frage beantwortet, wie bei Übergang von einem System kanonischer Variablen (p, q) zu einem neuen System P, Q sich die Eigen

funktionen ψ transformieren. Ist $\boldsymbol{S}$ ein Operator, der die Operatoren $\boldsymbol{q}$ (Multiplikation mit q) und $\boldsymbol{p} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$ gemäß

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{p}\boldsymbol{S}^{-1}, \quad \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{q}\boldsymbol{S}^{-1} \tag{7}$$

in die den neuen Variablen entsprechenden Operatoren $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{Q}$ überführt, so erhält man die zu Q gehörige Eigenfunktion $\psi_E(Q)$ aus der zu q gehörigen Eigenfunktion $\psi_E(q)$ einfach durch Anwendung des Operators $\boldsymbol{S}$:

$$\psi_E(Q) = \boldsymbol{S}[\psi_E(Q)]. \tag{8}$$

Es stellt dann

$$|\psi_E(Q)|^2 \, d\,Q$$

wieder die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß bei bestimmter Energie E und beliebigem Wert von P die Variable Q zwischen Q und $Q + d\,Q$ liegt[1]).

In unserem Falle werden wir allerdings nicht mit den kanonischen Veränderlichen (s_z, φ) selbst rechnen, sondern mit den Komponenten s_x, s_y, s_z des Eigenmomentes, für welche die Vertauschungsrelationen die nicht kanonische Form (2) haben. Wir werden sodann die Frage zu beantworten haben, wie aus den gegebenen Eigenfunktionen ψ_α, ψ_β und Operatoren $\boldsymbol{s}_x$, $\boldsymbol{s}_y$, $\boldsymbol{s}_z$ in bezug auf ein bestimmtes Achsenkreuz (x, y, z) die Eigenfunktionen ψ'_α, ψ'_β und Operatoren $\boldsymbol{s}_{x'}$, $\boldsymbol{s}_{y'}$, $\boldsymbol{s}_{z'}$ in bezug auf ein neues Achsenkreuz (x', y', z') berechnet werden können. Die Quadrate der Absolutbeträge der neuen ψ'_α, ψ'_β bestimmen dann die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß (bei gewissen Werten der Ortskoordinaten q des Elektrons) bei beliebigem Wert des Winkels φ' um die z'-Achse der Impuls $s_{z'}$ $\left(\text{in der Einheit } \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} \text{ gemessen}\right)$ die Werte $+1$ bzw. -1 hat.

Nun ist es für die Operatorgleichung (7) nicht wesentlich, daß die Vertauschungsrelationen zwischen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ sowie zwischen $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$ gerade die kanonische Form haben. Es kommt vielmehr nur darauf an, daß die Vertauschungsrelationen bei der Transformation ihre Form be-

---

[1]) Daß wir gerade die Energie E als festen Parameter wählen, ist nur ein Sonderfall der von Dirac und Jordan betrachteten Transformationen. Diese Verfasser untersuchten auch noch näher den Zusammenhang zwischen zwei verschiedenen Darstellungen des Operators S: 1. der Differentialdarstellung, bei der $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ aus den Operatoren der Differentiation nach einer Variablen x und Multiplikation mit x zusammengesetzt gedacht wird, und 2. der Integraldarstellung von S, bei der gesetzt wird

$$\boldsymbol{S}[f(q)] = \int S(x, q)\, f(x)\, d\,x,$$

worin $S(x, q)$ eine gewöhnliche Funktion ist.

wahren, d. h. daß sie richtig bleiben, wenn man einfach an Stelle der alten Variablen die neuen schreibt. In unserem Falle ist es nun in der Tat bekannt, daß die Relationen (2) bei orthogonalen Koordinatentransformationen unverändert bestehen bleiben, so daß auch für die gestrichenen Größen gilt:

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{s}_{x'}\mathbf{s}_{y'} - \mathbf{s}_{y'}\mathbf{s}_{x'} &= 2i\,\mathbf{s}_{z'}, \ldots, \\ \mathbf{s}_{x'}^2 + \mathbf{s}_{y'}^2 + \mathbf{s}_{z'}^2 &= 3. \end{aligned}\right\} \tag{2'}$$

Also wird es erlaubt sein, zu setzen

$$\mathbf{s}_{x'} = \mathbf{S}\,\mathbf{s}_x\,\mathbf{S}^{-1}, \quad \mathbf{s}_{y'} = \mathbf{S}\,\mathbf{s}_y\,\mathbf{S}^{-1}, \quad \mathbf{s}_{z'} = \mathbf{S}\,\mathbf{s}_z\,\mathbf{S}^{-1}. \tag{9}$$

Die bequemste formale Darstellung der Operatoren, die wir immer auf das Eigenfunktionpaar ψ_α, ψ_β anzuwenden haben werden, ist die Matrixdarstellung, die schon oben in (3') benutzt wurde. Führt der Operator $\mathbf{S}$ das Paar $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ über in $(S_{11}\psi_\alpha + S_{12}\psi_\beta,\ S_{21}\psi_\alpha + S_{22}\psi_\beta)$, worin S_{11}, S_{12}, S_{21}, S_{22} gewöhnliche Zahlkoeffizienten sind, so schreiben wir $\mathbf{S}$ als Matrix

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{11}, & S_{12} \\ S_{21}, & S_{22} \end{pmatrix}.$$

Damit die Relationen (1 a) und (1 b) auch für das neue Paar $(\mathbf{S}\psi_\alpha, \mathbf{S}\psi_\beta)$ gelten, muß $\mathbf{S}$ der bekannten Orthogonalitätsrelation

$$\mathbf{S}\,\overline{\mathbf{S}}^* = 1 \tag{10}$$

genügen, worin der * Übergang zu konjugiert komplexem Wert und das Überstreichen Vertauschen von Zeilen und Kolonnen in der Matrix bedeutet. Also ausgeschrieben [1])

$$\begin{pmatrix} S_{11}, & S_{12} \\ S_{21}, & S_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} S_{11}^*, & S_{21}^* \\ S_{12}^*, & S_{22}^* \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} S_{11}S_{11}^* + S_{12}S_{12}^*, & S_{11}S_{21}^* + S_{12}S_{22}^* \\ S_{21}S_{11}^* + S_{22}S_{12}^*, & S_{21}S_{21}^* + S_{22}S_{22}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1, & 0 \\ 0, & 1 \end{pmatrix}. \tag{10'}$$

Andererseits folgt aus der Definition der Komponenten des Eigenmomentes, daß sich die ihnen entsprechenden Operatoren genau so transformieren müssen wie die Koordinaten, also bei Einführung der Eulerschen Winkel Θ, Φ, Ψ gemäß den Formeln [2])

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{s}_x &= (\cos\Phi\cos\Psi - \sin\Phi\sin\Psi\cos\Theta)\,\mathbf{s}_{x'} \\ &\quad + (-\sin\Phi\cos\Psi - \cos\Phi\sin\Psi\cos\Theta)\,\mathbf{s}_{y'} + \sin\Psi\sin\Theta\,\mathbf{s}_{z'}, \\ \mathbf{s}_y &= (\cos\Phi\sin\Psi + \sin\Phi\cos\Psi\cos\Theta)\,\mathbf{s}_{x'} \\ &\quad + (-\sin\Phi\sin\Psi + \cos\Phi\cos\Psi\cos\Theta)\,\mathbf{s}_y' - \cos\Psi\sin\Theta\,\mathbf{s}_{z'}, \\ \mathbf{s}_z &= \sin\Phi\sin\Theta\,\mathbf{s}_{x'} + \cos\Phi\sin\Theta\,\mathbf{s}_{y'} + \cos\Theta\,\mathbf{s}_{z'}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

[1]) Wir erinnern daran, daß man das an der Stelle (n, m) stehende Element im Produkt zweier Matrizen durch gliedweises Multiplizieren der n-ten Zeile der ersten Matrix mit der m-ten Kolonne der zweiten Matrix erhält.

[2]) Vgl. für das Folgende A. Sommerfeld und F. Klein, Theorie des Kreisels, I, § 2 bis 4, insbesondere die Definition der Parameter α, β, γ, δ. Auf deren Bedeutung für unser Problem hat mich Herr P. Jordan aufmerksam gemacht.

Unser Ziel wird es nun sein, die Matrix $\boldsymbol{S}$ so zu bestimmen, daß (9) und (11) übereinstimmen. Gelingt uns dies, dann ist unsere Frage nach der Transformation der $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ bei Drehungen des Koordinatensystems durch die Gleichungen

$$(\psi'_\alpha, \psi'_\beta) = \boldsymbol{S}(\psi_\alpha, \psi_\beta) \tag{12}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \psi'_\alpha &= S_{11}\psi_\alpha + S_{12}\psi_\beta, \\ \psi'_\beta &= S_{21}\psi_\alpha + S_{22}\psi_\beta \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

beantwortet.

Um nun (9) und (11) miteinander in Übereinstimmung zu bringen, ist es zweckmäßig, wie in der Kreiseltheorie üblich, die folgenden Bezeichnungen einzuführen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= s_x + i\,s_y, & \eta &= -s_x + i\,s_y, & \zeta &= -s_z, \\ \xi' &= s_{x'} + i\,s_{y'}, & \eta' &= -s_{x'} + i\,s_{y'}, & \zeta' &= -s_{z'}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \cos\frac{\Theta}{2}\,e^{i\frac{\Phi-\Psi}{2}}, & \beta &= i\sin\frac{\Theta}{2}\,e^{i\frac{-\Phi+\Psi}{2}}, \\ \gamma &= i\sin\frac{\Theta}{2}\,e^{i\frac{\Phi-\Psi}{2}}, & \delta &= \cos\frac{\Theta}{2}\,e^{i\frac{-\Phi-\Psi}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die Größen $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sind die Cayley-Kleinschen Drehungsparameter; zwischen ihnen bestehen die Relationen

$$\delta = \alpha^*, \quad \gamma = -\beta^*, \quad \alpha\delta - \beta\gamma = 1. \tag{14'}$$

Es ist dann (11) äquivalent mit[1])

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \alpha^2\xi' + \beta^2\eta' + 2\alpha\beta\zeta', \\ \eta &= \gamma^2\xi' + \delta^2\eta' + 2\gamma\delta\zeta', \\ \zeta &= \alpha\gamma\xi' + \beta\delta\eta' + (\alpha\delta + \beta\gamma)\zeta', \end{aligned}\right\} \tag{11'}$$

(9) äquivalent mit

$$\xi = \boldsymbol{S}^{-1}\xi'\boldsymbol{S}, \quad \eta = \boldsymbol{S}^{-1}\eta'\boldsymbol{S}, \quad \zeta = \boldsymbol{S}^{-1}\zeta'\boldsymbol{S}. \tag{9'}$$

Wir behaupten nun, daß wir, um (9') mit (11') in Übereinstimmung zu bringen, einfach die Matrix $\boldsymbol{S}$ mit der Matrix $\begin{pmatrix}\alpha^*, & \beta^* \\ \gamma^*, & \delta^*\end{pmatrix}$ der konjugierten Werte der Cayley-Kleinschen Parameter identifizieren können:

$$\boldsymbol{S} = \begin{pmatrix}\alpha^*, & \beta^* \\ \gamma^*, & \delta^*\end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad S_{11} = \alpha^*, \; S_{12} = \beta^*, \; S_{21} = \gamma^*, \; S_{22} = \delta^*. \tag{15}$$

Dies ist zunächst erlaubt, weil die Relation (10) vermöge (14') gerade erfüllt ist:

$$\begin{pmatrix}\alpha^*, & \beta^* \\ \gamma^*, & \delta^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha & \gamma \\ \beta & \delta\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\delta, & -\gamma \\ -\beta, & \alpha\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha, & \gamma \\ \beta, & \delta\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1, & 0 \\ 0, & 1\end{pmatrix}.$$

[1]) Theorie des Kreisels, Gleichung (9), S. 21.

Setzen wir ferner in (9') und (11') für ξ', η', ζ' die aus (3') gemäß (13) folgenden Matrizen

$$\xi' = \begin{pmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0, & -i \\ i, & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0, & 2 \\ 0, & 0 \end{pmatrix},$$

$$\eta' = -\begin{pmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0, & -i \\ i, & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0, & 0 \\ -2, & 0 \end{pmatrix}$$

und

$$\zeta' = \begin{pmatrix} -1, & 0 \\ 0, & 1 \end{pmatrix}$$

ein, so erhalten wir aus beiden Gleichungen übereinstimmend:

$$\xi = \begin{pmatrix} -2\alpha\beta, & 2\alpha^2 \\ -2\beta^2, & 2\alpha\beta \end{pmatrix}, \quad \eta = \begin{pmatrix} -2\gamma\delta, & 2\gamma^2 \\ -2\delta^2, & 2\gamma\delta \end{pmatrix},$$

$$\zeta = \begin{pmatrix} -\alpha\delta - \beta\gamma, & 2\alpha\gamma \\ -2\beta\delta, & \alpha\delta + \beta\gamma \end{pmatrix}.$$

Hiermit ist der gewünschte Nachweis erbracht.

Wir haben nur noch einige ergänzende Bemerkungen hinzuzufügen. Die eine betrifft den Spezialfall einer Drehung des Koordinatensystems um die z-Achse, so daß $\Theta = 0$, $\beta = \gamma = 0$ und mit $\Phi + \Psi = \omega$, $\alpha = e^{\frac{i\omega}{2}}$, $\delta = e^{-\frac{i\omega}{2}}$ wird. Man erhält in diesem Falle

$$\mathbf{s}_x = \begin{pmatrix} 0, & e^{-i\omega} \\ e^{i\omega}, & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_y = \begin{pmatrix} 0, & -i\,e^{-i\omega} \\ i\,e^{i\omega}, & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_z = \begin{pmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{pmatrix}. \tag{3''}$$

Dies sind zugleich, wie leicht nachzurechnen ist, die allgemeinsten Matrizen (bzw. linearen Transformationen der ψ_α, ψ_β), die hermitisch sind, die Vertauschungsrelationen (2) erfüllen und bei denen außerdem noch $\mathbf{s}_z$ seine Normalform $\begin{pmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{pmatrix}$ hat. Man sieht hieraus, daß die Funktionen (ψ_α, ψ_β) durch Angabe der z-Richtung allein noch nicht eindeutig bestimmt sind (Willkür der Phase ω), sondern erst, wenn das ganze (x, y, z)-Achsenkreuz vorgegeben ist. Schon aus diesem Grunde scheint es kaum möglich, dem magnetischen Elektron gerichtete (vektorielle) Eigenfunktionen zuzuordnen.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf die Frage nach den allgemeinsten (hermitischen) linearen Transformationen der (ψ_α, ψ_β), die den Relationen (2) genügen. Es ist leicht zu sehen, daß diese allgemeinsten $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$, $\mathbf{s}_z$ stets durch eine Transformation der Form (9) [worin $\mathbf{S}$ die Relation (10) erfüllt] auf die Normalform (3') gebracht werden können. Wir wollen hier den Beweisgang nur kurz andeuten. Zunächst zeigt man, daß das allgemeinste (10) befriedigende $\mathbf{S}$ stets in der Form (14),

(15) durch Winkel Θ, Φ, Ψ ausgedrückt werden kann. Sodann kann jedenfalls zunächst $\mathbf{s}_z$ durch eine Transformation (9) in eine Diagonalmatrix verwandelt werden. Aus den Relationen (2) folgt dann bereits, daß $\mathbf{s}_z$ die gewünschte Normalform hat. Sodann muß nur noch durch eine geeignete Drehung um die z-Achse die Phase ω in den $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$ zu Null gemacht werden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß trotz Auszeichnung eines bestimmten Koordinatensystems durch die Wahl (3) der Operatoren $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$, $\mathbf{s}_z$ infolge der Invarianz der quantenmechanischen Gleichungen gegenüber Substitutionen der Form (9) und infolge des geschilderten Verhaltens der $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ bei Drehungen des auszeichnenden Achsenkreuzes die Unabhängigkeit aller endgültigen Resultate von einer speziellen Wahl des Achsenkreuzes garantiert ist.

§ 4. Differentialgleichungen der Eigenfunktionen eines magnetischen Elektrons in speziellen Kraftfeldern. a) Ruhendes Elektron im homogenen Magnetfeld. Bereits in Gleichung (3), (4) wurde angegeben, wie bei gegebener Hamiltonscher Funktion H die Differentialgleichungen für das Eigenfunktionenpaar $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ des magnetischen Elektrons aufgestellt werden können. Betrachten wir zunächst den Fall des ruhenden Elektrons in einem homogenen Magnetfeld, dessen Feldstärke die Komponenten H_x, H_y, H_z besitzen möge. Da das Elektron ruht, hängen hier die Eigenfunktionen von den Ortskoordinaten des Elektrons nicht ab. Bezeichnet e und m_0 Ladung und Masse des Elektrons,

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi m_0 c}$$

die Größe des Bohrschen Magnetons, so lautet die Hamiltonfunktion hier

$$H = \mu_0 (H_x s_x + H_y s_y + H_z s_z),$$

wenn wir die konstante Translationsenergie fortlassen und $s_x, \ldots$ wieder in der Einheit $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ gemessen werden. Ersetzt man s_x, s_y, s_z durch die Operatoren (3) (während natürlich μ_0, H_x, H_y, H_z gewöhnliche Zahlen bleiben), so ergibt sich für $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} \mu_0 [(H_x - i H_y)\psi_\beta + H_z \psi_\alpha] &= E\psi_\alpha, \\ \mu_0 [(H_x + i H_y)\psi_\alpha - H_z \psi_\beta] &= E\psi_\beta. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wir haben absichtlich nicht von vornherein die Richtung des Magnetfeldes mit der [durch die Wahl der Operatoren (3) ausgezeichneten] z-Achse zusammenfallen lassen, um die physikalische Bedeutung unserer

Größen ψ_α, ψ_β und ihre im vorigen Paragraphen abgeleiteten Transformationseigenschaften an einem Beispiel erläutern zu können.

Aus (16) folgen zunächst die Eigenwerte E mittels der Determinantenbedingung

$$\begin{vmatrix} \mu_0 H_z - E, & \mu_0 (H_x - i H_y), \\ \mu_0 (H_x + i H_y), & -(\mu_0 H_z + E) \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$-(\mu_0^2 H_z^2 - E^2) - \mu_0^2 (H_x^2 + H_y^2) = 0$$

zu

$$E = \pm \mu_0 \sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2} = \pm \mu_0 |H|,$$

wie es für diesen Fall von vornherein zu fordern ist. Ferner folgt aus (16), wenn man den Winkel zwischen der Feldrichtung und der z-Achse mit Θ bezeichnet und $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ gemäß $|\psi_\alpha|^2 + |\psi_\beta|^2 = 1$ normiert, für $E = +\mu_0 |H|$:

$$|\psi_\alpha|^2 = \frac{\sin^2 \Theta}{\sin^2 \Theta + (1 - \cos \Theta)^2} = \frac{\sin^2 \Theta}{2(1 - \cos \Theta)} = \cos^2 \frac{\Theta}{2},$$

$$|\psi_\beta|^2 = \frac{(1 - \cos \Theta)^2}{2(1 - \cos \Theta)} = \sin^2 \frac{\Theta}{2},$$

analog für $E = -\mu_0 |H|$:

$$|\psi_\alpha|^2 = \sin^2 \frac{\Theta}{2}, \quad |\psi_\beta|^2 = \cos^2 \frac{\Theta}{2}.$$

Dieses Ergebnis ist auch im Einklang mit den Transformationseigenschaften (12), (14), (15) von $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$. Es kann z. B. folgendermaßen physikalisch gedeutet werden: Es habe ursprünglich das äußere Magnetfeld die durch H_x, H_y, H_z angegebene Richtung und es seien nur parallel zum Felde gerichtete Elektronen vorhanden, jedoch keine antiparallelen; dann drehe man das Feld plötzlich in die z-Richtung. Man wird sodann finden, daß der Bruchteil $\cos^2 \frac{\Theta}{2}$ aller Elektronen parallel zur z-Achse gerichtete Momente, der Bruchteil $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ antiparallel zur z-Achse gerichtete Momente haben wird; und umgekehrt, wenn ursprünglich nur antiparallel zur Feldrichtung orientierte Elektronen vorhanden waren.

b) Ein magnetisches Elektron im Coulombschen Felde (wasserstoffähnliches Atom). Wenn wir nun dazu übergehen, die Gleichungen für das Eigenfunktionenpaar ψ_α, ψ_β des magnetischen Elektrons im Kernatom aufzustellen, wollen wir uns hier konsequent auf den Standpunkt stellen, bei dem die höheren Relativitäts- und magnetischen Korrektionen vernachlässigt und die von der Relativitätstheorie

und dem Eigenmoment des Elektrons herrührenden Glieder als Störungsfunktion aufgefaßt werden. Analog wie in dem vorigen Beispiel nehmen wir sogleich ein äußeres homogenes Magnetfeld mit den Komponenten H_x, H_y, H_z als vorhanden an, um die Theorie des anomalen Zeemaneffekts mit zu umfassen. Wir betonen noch ausdrücklich, daß die hier aufgestellten Gleichungen mit den von Heisenberg und Jordan[1]) angegebenen Matrizengleichungen mathematisch und physikalisch völlig äquivalent sind. Von diesen Verfassern übernehmen wir auch die Form der Hamiltonschen Funktion.

Zunächst hat man die Hamiltonsche Funktion des ungestörten Kernatoms mit einem Elektron:

$$H_0 = \frac{1}{2m_0}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{Ze^2}{r}$$

(p_x, p_y, p_z = Translationsimpuls, Z = Kernladungszahl) oder als Operator geschrieben:

$$\boldsymbol{H}_0(\psi) = -\frac{1}{2m_0}\frac{h^2}{4\pi^2}\Delta\psi - \frac{Ze^2}{r}\psi, \tag{17}$$

worin wie üblich $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ gesetzt ist. Sodann kommen die Terme, die schon bei einem Elektron ohne Eigenmoment infolge Wirkung des äußeren Magnetfeldes und infolge der Relativitätskorrektion hinzutreten:

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(E_0^2 + 2E_0Ze^2\frac{1}{r} + Z^2e^4\frac{1}{r^2}\right) + \frac{e}{2m_0c}(\mathfrak{H}[\mathfrak{r}\mathfrak{p}]),$$

worin E_0 den ungestörten Eigenwert, $\mathfrak{H}$ den Vektor des äußeren Magnetfeldes, $\mathfrak{p}$ den des Translationsimpulses und $\mathfrak{r}$ den vom Kern zum Elektron führenden Radiusvektor bedeutet.

Als Operator geschrieben gibt dies:

$$\boldsymbol{H}_1(\psi) = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(E_0^2 + 2E_0Ze^2\frac{1}{r} + Z^2e^4\frac{1}{r^2}\right)\psi - i\mu_0(\mathfrak{H}[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,\psi]). \tag{18}$$

Die Operatoren $\boldsymbol{H}_0$ und $\boldsymbol{H}_1$ gelten in gleicher Weise für ψ_α und ψ_β, sie verändern den Index α oder β nicht. Es kommen nun noch die für das Eigenmoment des Elektrons charakteristischen Terme hinzu, die erstens den bereits im vorigen Beispiel angeschriebenen Wechselwirkungsgliedern des Eigenmomentes mit dem äußeren Magnetfeld und zweitens den gemäß der Relativitätstheorie daraus folgenden Wechselwirkungsgliedern eines

[1]) ZS. f. Phys., l. c., vgl. insbesondere Gleichung (2), (3), (4) dieser Arbeit.

bewegten Elektrons mit Eigenmoment mit dem Coulombschen elektrischen Felde entsprechen. Letztere übernehmen wir hier ohne neue Begründung von Thomas[1]) und Frenkel[1]), insbesondere was den Faktor $^1/_2$ betrifft. Beide Terme zusammen geben, gleich als Operator geschrieben:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{H}_2(\psi) = \frac{1}{4}\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{Ze^2}{m_0^2c^2}\frac{1}{r^3}\frac{1}{i}(\boldsymbol{k}_x\boldsymbol{s}_x + \boldsymbol{k}_y\boldsymbol{s}_y + \boldsymbol{k}_z\boldsymbol{s}_z)(\psi) \\ + \mu_0(H_x\boldsymbol{s}_x + H_y\boldsymbol{s}_y + H_z\boldsymbol{s}_z)(\psi), \end{aligned} \tag{19}$$

worin $\boldsymbol{k}_x$, $\boldsymbol{k}_y$, $\boldsymbol{k}_z$ als Abkürzung für die $\left(\text{mit } \frac{2\pi i}{h} \text{ multiplizierten}\right)$ zum Bahnimpulsmoment gehörigen Operatoren geschrieben ist, die gegeben sind durch

$$\boldsymbol{k}_x = y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}, \quad \boldsymbol{k}_y = z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}, \quad \boldsymbol{k}_z = x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}. \tag{20}$$

Setzen wir endlich für $\boldsymbol{s}_x$, $\boldsymbol{s}_y$, $\boldsymbol{s}_z$ die durch (3) gegebenen Operatoren ein, so erhalten wir gemäß der allgemeinen Vorschrift (4) für $\psi_\alpha(x, y, z)$ und $\psi_\beta(x, y, z)$ in unserem Falle die simultanen Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} (\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}_1)(\psi_\alpha) + \frac{1}{4}\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{Ze^2}{m_0^2c^2}\frac{1}{r^3}[-(i\boldsymbol{k}_x + \boldsymbol{k}_y)\psi_\beta - i\boldsymbol{k}_z\psi_\alpha] \\ + \mu_0[(H_x - iH_y)\psi_\beta + H_z\psi_\alpha] = E\psi_\alpha, \\ (\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}_1)(\psi_\beta) + \frac{1}{4}\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{Ze^2}{m_0^2c^2}\frac{1}{r^3}[(-i\boldsymbol{k}_x + \boldsymbol{k}_y)\psi_\alpha + i\boldsymbol{k}_z\psi_\beta] \\ + \mu_0[(H_x + iH_y)\psi_\alpha - H_z\psi_\beta] = E\psi_\beta, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

in denen also $\boldsymbol{H}_0$, $\boldsymbol{H}_1$ und $\boldsymbol{k}_x$, $\boldsymbol{k}_y$, $\boldsymbol{k}_z$ durch (17), (18) und (20) gegeben sind. Setzt man hierin speziell $H_x = H_y = 0$, so gehen diese Gleichungen in solche über, die bereits von Darwin[2]) aufgestellt worden sind. Im Gegensatz zu Darwin sehen wir aber als die Quelle dieser Gleichungen letzten Endes die Vertauschungsrelationen (2) [bzw. die verschärften Relationen (2a)] an, nicht aber die Vorstellung, daß die Amplituden der de Broglie-Wellen gerichtete Größen sind. Es ist ferner zu bemerken, daß die Gleichungen (21) gegenüber Drehungen des Koordinatensystems invariant sind, wenn hierbei das Funktionspaar $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ nach den Vorschriften des vorigen Paragraphen transformiert wird. Auf die Integration der Differentialgleichungen (21) brauchen wir nicht einzugehen, weil sie nach den Methoden von Heisenberg und Jordan ohne Schwierigkeit

---

[1]) L. H. Thomas, Nature **117**, 514, 1926; Phil. Mag. **3**, 1, 1927; J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 243, 1926.

[2]) C. G. Darwin, l. c., Gleichung (3).

durchgeführt werden kann und gegenüber den Ergebnissen dieser Verfasser zu nichts Neuem führt. Es sei auch noch kurz erwähnt, daß die Gleichungen (21) auch aus einem Variationsprinzip abgeleitet werden können, in welchem die durch (16) definierten Größen d_x, d_y, d_z eine Rolle spielen. Da sich eine neue physikalische Einsicht hieraus jedoch nicht ergibt, soll dies hier nicht näher ausgeführt werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die hier formulierte Theorie nur als provisorisch anzusehen, da man von einer endgültigen Theorie verlangen muß, daß sie von vornherein relativistisch invariant formuliert ist und auch die höheren Korrektionen zu berechnen erlaubt. Nun bietet es keine Schwierigkeiten, den Drehimpulsvektor $\mathfrak{s}$ zu einem schiefsymmetrischen Tensor (Sechservektor) in der vierdimensionalen Raum-Zeit-Welt mit den Komponenten s_{ik} zu ergänzen und für diese gegenüber Lorentztransformationen invariante Vertauschungsrelationen aufzustellen, die als natürliche Verallgemeinerung von (2) [oder auch von (2 a)] anzusehen sind. Man stößt dann jedoch auf eine andere Schwierigkeit, die bereits in den oben erwähnten, auf der klassischen Elektrodynamik basierenden Theorien von Thomas und Frenkel auftritt. In diesen Theorien braucht man in den höheren Näherungen besondere Zwangskräfte, um zu erreichen, daß in einem Koordinatensystem, wo das Elektron momentan ruht, dessen elektrisches Dipolmoment verschwindet; und zwar sind diese Zwangskräfte in den sukzessiven Näherungen jeweils höheren räumlichen Differentialquotienten der am Elektron angreifenden Feldstärken proportional. Es scheint, daß in der Quantenmechanik diese Schwierigkeit bestehen bleibt, und es ist mir aus diesem Grunde bisher nicht gelungen, zu einer relativistisch invarianten Formulierung der Quantenmechanik des magnetischen Elektrons zu gelangen, die als hinreichend naturgemäß und zwangsläufig angesehen werden kann. Man wird sogar, sowohl auf Grund des geschilderten Verhaltens der Zwangskräfte wie auch noch aus anderen Gründen, zu Zweifeln geführt, ob eine solche Formulierung der Theorie überhaupt möglich ist, solange man an der Idealisierung des Elektrons durch einen unendlich kleinen magnetischen Dipol (mit Vernachlässigung von Quadrupol- und höheren Momenten) festhält, ob nicht vielmehr für eine solche Theorie ein genaueres Modell des Elektrons erforderlich sein dürfte. Doch soll auf diese noch ungelösten Probleme hier nicht näher eingegangen werden.

§ 5. Der Fall mehrerer Elektronen. Der Fall, daß mehrere, sagen wir N Elektronen mit Eigenmoment im betrachteten mechanischen System vorhanden sind, bietet bei unserem physikalischen Ausgangspunkt

der Methode der Eigenfunktionen gegenüber dem Falle eines einzigen Elektrons keine neuen Schwierigkeiten mehr.

Wir haben hier nach der Wahrscheinlichkeit zu fragen, daß in einem bestimmten, durch den Wert E der Gesamtenergie charakterisierten stationären Zustande des Systems die Lagenkoordinaten der Elektronen in bestimmten infinitesimalen Intervallen liegen und gleichzeitig die Komponenten ihrer Eigenmomente in einer fest zu wählenden z-Richtung, in der Einheit $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ gemessen, entweder die Werte $+1$ oder -1 haben. Wir bezeichnen die Elektronen durch einen von 1 bis N fortlaufenden Index k, die Lagenkoordinaten des k-ten Elektrons kurz mit dem einen Buchstaben q_k (für x_k, y_k, z_k) und ihr infinitesimales Volumelement mit dq_k (für $dx_k\, dy_k\, dz_k$), ferner soll durch den Index α_k oder β_k angemerkt werden, ob für das k-te Elektron die Komponente seines Eigenmoments in der z-Richtung positiv oder negativ ist. Wir haben dann den Zustand des Systems zu charakterisieren durch die 2^N Funktionen

$$\psi_{\alpha_1..\alpha_N}(q_1\cdots q_N), \psi_{\beta_1\alpha_2..\alpha_N}(q_1\cdots q_N), \psi_{\alpha_1\beta_2\alpha_3..\alpha_N}(q_1\cdots q_N)\cdots\psi_{\alpha_1\alpha_2..\beta_N}(q_1\cdots q_N),$$
$$\psi_{\beta_1\beta_2\alpha_3..\alpha_N}(q_1\cdots q_N), \quad\cdots\cdots\cdots\cdots, \quad \psi_{\alpha_1..\alpha_{N-2}\beta_{N-1}\beta_N}(q_1\cdots q_N),$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots, \quad \psi_{\beta_1..\beta_N}(q_1\cdots q_N).$$

Es gibt dann z. B.

$$|\psi_{\beta_1\beta_2\alpha_3..\alpha_N}(q\cdots q_N)|^2\, dq\ldots dq_N$$

die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß für das erste Elektron s_z gleich -1 und q in $(q_1, q_1 + dq)$, für das zweite Elektron s_z gleich -1 und q in $(q_2, q_2 + dq_2)\ldots$ und für das dritte bis N-te Elektron s_z gleich $+1$ und q bzw. in $[q_3, q_3 + dq_3\ldots (q_N, q_N + dq_N)]$. Die Reihenfolge, mit der die Suffixe α_k oder β_k angeschrieben sind, soll belanglos sein, während die Variablen q ebenso wie der Index $k = 1\ldots N$ in einer bestimmten Reihenfolge auf die Elektronen bezogen sein sollen. Für die Komponenten s_{kx}, s_{ky}, s_{kz} des Eigenmoments des k-ten Elektrons können wir die Operatoren (3) direkt übernehmen, wenn wir die Festsetzung treffen, daß nur die Indizes α_k oder β_k dieses k-ten Elektrons an den Funktionen ψ durch diesen Operator verändert werden sollen, die der übrigen Elektronen $\alpha_{k'}$ oder $\beta_{k'}$ für $k' \neq k$) aber unverändert bleiben. Wir haben dann also z. B.

$$\left.\begin{array}{ll} \mathbf{s}_{kx}(\psi_{\alpha_1..\alpha_k..\beta_N}(q_1\cdots q_N)) = \psi_{\alpha_1..\beta_k..\beta_N}, & \mathbf{s}_{kx}(\psi_{..\beta_k..}) = \psi_{..\alpha_k..}, \\ \mathbf{s}_{ky}(\psi_{..\alpha_k..}) = -i\,\psi_{..\beta_k..}, & \mathbf{s}_{ky}(\psi_{..\beta_k..}) = i\,\psi_{..\alpha_k..}, \\ \mathbf{s}_{kz}(\psi_{..\alpha_k..}) = \psi_{..\alpha_k..}, & \mathbf{s}_{kz}(\psi_{..\beta_k..}) = -\psi_{..\beta_k..} \end{array}\right\} \quad (22)$$

Ordnet man wie üblich den Impulskoordinaten p_k den Operator $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$ zu, so entspricht jetzt jeder Funktion

$$f(p_1 \cdots p_N, \quad q_1 \cdots q_N, \quad s_{1x}, s_{1y}, s_{1z} \cdots s_{Nx}, s_{Ny}, s_{Nz})$$

ein Operator

$$f\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_1}, \cdots \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_N}, q_1 \cdots q_N, \mathbf{s}_{1x}, \mathbf{s}_{1y}, \mathbf{s}_{1z} \cdots \mathbf{s}_{Nx}, \mathbf{s}_{Ny}, \mathbf{s}_{Nz}\right).$$

Insbesondere ergibt der Operator der Hamiltonschen Funktion H, angewandt auf die 2^N Funktionen $\psi \ldots$, die 2^N simultanen Differentialgleichungen

$$H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_1} \cdots \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_N}, q_1 \cdots q_N, \mathbf{s}_{1x}, \mathbf{s}_{1y}, \mathbf{s}_{1z} \cdots \mathbf{s}_{Nx}\, \mathbf{s}_{Ny}\, \mathbf{s}_{Nz}\right) \psi_{i_1 \ldots i_N}$$
$$= E\psi_{i_1 \ldots i_N} \text{ mit } i_k = \alpha_k \text{ oder } \beta_k. \tag{23}$$

Beziehen sich die Indizes n oder m auf die verschiedenen stationären Zustände, so gilt die Orthogonalitätsrelation

$$\int \sum_{i_k = \alpha_k \text{ oder } \beta_\alpha} (\psi_{n,\, i_1 \ldots i_N}\, \psi^*_{m,\, i_1 \ldots i_N})\, d q_1 \ldots d q_N = \delta_{nm} \tag{24}$$
$$(\delta_{nm} = 0 \text{ für } n \neq m \text{ und } = 1 \text{ für } n = m)$$

und jeder Funktion f der oben beschriebenen Art entsprechen die Matrizen

$$f_{nm} = \int \sum_{i_k = \alpha_k \text{ oder } \beta_k} \{\mathbf{f}(\psi_{m,\, i_1 \ldots i_N}) \cdot \psi^*_{n,\, i_1 \ldots i_N}\}\, d q_1 \ldots d q_N. \tag{25}$$

Es bedeutet hier $\mathbf{f}$ den oben definierten zu f gehörigen Operator und sowohl in (24) wie in (25) steht im Integranden eine Summe von 2^N Posten.

Die in Wirklichkeit vorkommenden Hamiltonschen Funktionen, ebenso wie alle zur Matrizendarstellung gelangenden Funktionen f, die tatsächliche physikalische Reaktionen des Systems beschreiben, haben nun wegen der Gleichheit der Elektronen die Eigenschaft, ihren Wert nicht zu ändern, wenn die Koordinaten zweier Elektronen, und zwar sowohl q_k als auch s_k miteinander vertauscht werden; H und f können symmetrisch in den N Variablensystemen $(q_k, s_{kx}, s_{ky}, s_{kz})$ angenommen werden. Dies hat nun nach Heisenberg und Dirac zur Folge, daß die Terme in verschiedene nicht miteinander kombinierende Gruppen zerfallen, die durch die Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen bei Vertauschen zweier Elektronen charakterisiert sind. Dabei ist wesentlich zu beachten, daß sich das Vertauschen zweier Elektronen, etwa des ersten und zweiten, in der gleichzeitigen Vertauschung der Koordinatenwerte q_1 und q_2 und der zu den Indizes 1 und 2 gehörigen Suffixe α oder β, d. h. ja der Werte von s_{z_1} und s_{z_2}, bemerkbar macht.

Insbesondere gibt es eine symmetrische Lösung; für irgend zwei Indizes k und j bei unveränderten q und Suffixen der übrigen Indizes gilt:

$$\left.\begin{aligned}
\psi^{\text{sym.}}\ldots\alpha_k\alpha_j\ldots(\ldots q_k\ldots q_j\ldots) &= \psi^{\text{sym.}}\ldots\alpha_k\alpha_j\ldots(\ldots q_j\ldots q_k\ldots),\\
\psi^{\text{sym.}}\ldots\alpha_k\beta_j\ldots(\ldots q_k\ldots q_j\ldots) &= \psi^{\text{sym.}}\ldots\beta_k\alpha_j\ldots(\ldots q_j\ldots q_k\ldots),\\
\psi^{\text{sym.}}\ldots\beta_k\beta_j\ldots(\ldots q_k\ldots q_j\ldots) &= \psi^{\text{sym.}}\ldots\beta_k\beta_j\ldots(\ldots q_j\ldots q_k\ldots)
\end{aligned}\right\}\quad(26)$$

ferner eine antisymmetrische Lösung, bei der für irgend ein Indexpaar (Elektronenpaar) k und j bei Vertauschung Vorzeichenwechsel eintritt:

$$\left.\begin{aligned}
\psi^{\text{antis.}}\ldots\alpha_k\alpha_j\ldots(\ldots q_k\ldots q_j\ldots) &= -\psi^{\text{antis.}}\ldots\alpha_k\alpha_j\ldots(\ldots q_j\ldots q_k\ldots),\\
\psi^{\text{antis.}}\ldots\alpha_k\beta_j\ldots(\ldots q_k\ldots q_j\ldots) &= -\psi^{\text{antis.}}\ldots\beta_k\alpha_j\ldots(\ldots q_j\ldots q_k\ldots),\\
\psi^{\text{antis.}}\ldots\beta_k\beta_j\ldots(\ldots q_k\ldots q_j\ldots) &= -\psi^{\text{antis.}}\ldots\beta_k\beta_j\ldots(\ldots q_j\ldots q_k\ldots).
\end{aligned}\right\}\quad(27)$$

Es folgt dies einfach daraus, daß symmetrische Operatoren f den Symmetriecharakter der Funktionen, auf die sie ausgeübt werden, unverändert lassen. Auch das Nichtkombinieren der symmetrischen und der unsymmetrischen Klasse folgt einfach aus (25).

Es wäre interessant, die gruppentheoretische Untersuchung von Wigner[1]) für den Fall von N Elektronen ohne Eigenmoment auf solche mit Eigenmoment zu übertragen und zugleich festzustellen, wie die Terme, die den verschiedenen Symmetrieklassen entsprechen, die man bei Vernachlässigung des Eigenmoments erhält, sich auf die Symmetrieklassen der Elektronen mit Eigenmoment verteilen. Im Falle von 2 Elektronen gibt es nur die symmetrische und die schiefsymmetrische Klasse, die also nach (26), (27) in diesem Falle ($N = 2$) charakterisiert sind durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&\psi^{\text{sym.}}\alpha_1\alpha_2(q_1,q_2) = \psi^{\text{sym.}}\alpha_1\alpha_2(q_2,q_1),\quad \psi^{\text{sym.}}\beta_1\beta_2(q_1,q_2) = \psi^{\text{sym.}}\beta_1\beta_2(q_2,q_1),\\
&\psi^{\text{sym.}}\alpha_1\beta_2(q_1,q_2) = \psi^{\text{sym.}}\beta_1\alpha_2(q_2,q_1),\\
&\qquad\qquad \psi^{\text{sym.}}\beta_1\alpha_2(q_1,q_2) = \psi^{\text{sym.}}\alpha_1\beta_2(q_2,q_1),
\end{aligned}\right\}\quad(26')$$

$$\left.\begin{aligned}
&\psi^{\text{antis.}}\alpha_1\alpha_2(q_1,q_2) = -\psi^{\text{antis.}}\alpha_1\alpha_2(q_2,q_1),\\
&\qquad\qquad \psi^{\text{antis.}}\beta_1\beta_2(q_1,q_2) = -\psi^{\text{antis.}}\beta_1\beta_2(q_2,q_1),\\
&\psi^{\text{antis.}}\alpha_1\beta_2(q_1,q_2) = -\psi^{\text{antis.}}\beta_1\alpha_2(q_2,q_1),\\
&\qquad\qquad \psi^{\text{antis.}}\beta_1\alpha_2(q_1,q_2) = -\psi^{\text{antis.}}\alpha_1\beta_2(q_2,q_1).
\end{aligned}\right\}\quad(27')$$

Dagegen besteht im allgemeinen keine einfache Beziehung zwischen den Funktionswerten $\psi_{\alpha_1,\beta_2}(q_1, q_2)$ und $\psi_{\alpha_1,\beta_2}(q_2, q_1)$; denn diesen entsprechen zwei Konfigurationen verschiedener potentieller Energie; nämlich einmal hat das Elektron mit positivem s_z die Lagenkoordinaten q_1 und das Elektron mit negativem s_z die Lagenkoordinaten q_2; das andere Mal ist umgekehrt das Elektron mit positivem s_z im Raumpunkt, der q_2 entspricht, und das Elektron mit negativem s_z im Raumpunkt, der q_1 entspricht.

[1]) E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927.

Die schiefsymmetrische Lösung ist auch im allgemeinen Falle von N Elektronen diejenige, welche die „Äquivalenzregel" erfüllt und in der Natur allein vorkommt[1]). Es scheint mir ein Vorzug der Methode der Eigenfunktionen, daß diese Lösung in so einfacher Weise charakterisiert werden kann, und gerade deshalb schien mir die formale Ausdehnung dieser Methode auf Elektronen mit Eigenmoment nicht ohne Bedeutung, obwohl sie gegenüber den Heisenbergschen Matrizenmethoden zu keinen neuen Resultaten führen kann. Auch dürften sich die Intensitäten der Interkombinationslinien zwischen Singulett- und Triplettermen, worüber neue Resultate von Ornstein und Burger[2]) vorliegen, nach diesen Methoden in übersichtlicher Weise quantenmechanisch berechnen lassen.

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich gern betonen, daß das alleinige Vorkommen der schiefsymmetrischen Lösung zunächst nur bei Elektronen, und zwar bei Berücksichtigung ihres Eigenmomentes von der Erfahrung gefordert wird. In einer früheren Mitteilung (ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927) wird die Fermische Statistik ebenfalls nur für das Elektronengas beim Vergleich mit der Erfahrung herangezogen. Die Möglichkeit anderer Arten von Statistik bei anderen materiellen Gasen bleibt immer noch offen, was in dieser Mitteilung leider nicht genügend hervorgehoben wurde. Vgl. hierzu auch F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

[2]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **40**, 403, 1926.