

Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen.

Von L. Rosenfeld in Göttingen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1928.)

Auf Grund der Quantenmechanik wird die allgemeine Formel für das Drehungsvermögen aufgestellt. Ein reiner Energiezustand des Systems erweist sich als nichtdrehend. Der Drehungssinn eines drehenden Zustandes ändert sich periodisch mit der Zeit; die Periode ist die Hälfte der von Hund definierten „Schwungsperiode“ des Systems.

§ 1. Kernkonfigurationen und Zustände eines Moleküls. Bei gegebenem (Elektronen-, Schwingungs- und) Rotationszustand hat die Energie eines n -atomigen Moleküls für $n \geq 4$ im allgemeinen zwei verschiedene (benachbarte) Eigenwerte. Von den beiden zugehörigen Eigenfunktionen bleibt die eine bei einer Spiegelung (in bezug auf den Koordinatenursprung) unverändert, die andere kehrt ihr Vorzeichen um; die bzw. Zustände nennen wir „symmetrisch“ und „antisymmetrisch“*. Eine Funktion, die bei der Spiegelung unverändert bleibt, wird auch „(in bezug auf die Spiegelung) symmetrisch“, eine solche, die dabei ihr Vorzeichen wechselt, „antisymmetrisch“ genannt.

Einen „symmetrischen“ Zustand bezeichnen wir durch einen Buchstaben, der die innere Quantenzahl angeben soll; einen „antisymmetrischen“ Zustand mit derselben inneren Quantenzahl bezeichnen wir durch denselben gestrichenen Buchstaben. Die magnetischen Quantenzahlen schreiben wir, wenn nötig, noch dabei hin. Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß sich alle Moleküle im Grundschwingungszustand und nur in den Rotationszuständen mit derselben inneren Quantenzahl r befinden.

Die physikalische Bedeutung dieser Zustände hat Hund** angegeben. Das Molekül besitzt nämlich im allgemeinen für $n \geq 4$ zwei spiegelbildliche Gleichgewichtskonfigurationen der Kerne, die man als Links- bzw. Rechtskonfiguration bezeichnen kann. Sowohl die symmetrische wie die antisymmetrische Eigenfunktion hat in diesen beiden Punkten des Konfigurationsraumes absolut genommen ein scharfes Maximum; mit anderen Worten stellt sowohl der symmetrische wie der antisymmetrische Zustand

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 640, 1927; derselbe und J. v. Neumann, ebenda **49**, 90, 1928.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 806, 1927.

angenähert ein Gemisch von Links- und Rechtsmolekülen in gleichen Anzahlen dar.

Mithin ist ein „drehender“ Zustand, d. h. ein Zustand, bei dem alle Moleküle in derselben (Links- oder Rechts-) Konfiguration stehen, kein stationärer Quantenzustand (mit „scharfer“ Energie). Wenn er (zunächst bei einem bestimmten Rotationszustand, in einem Magnetfeld) zu einer Zeit $t = 0$ irgendwie festgestellt ist, so kann man ihn mit hinreichender Genauigkeit etwa durch die Eigenfunktion

$$\psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_r + \psi_{r'}) \quad (1)$$

beschreiben, wobei ψ_r bzw. $\psi_{r'}$ die zum gegebenen Rotationszustand gehörige symmetrische bzw. antisymmetrische Eigenfunktion mit der Eigenfrequenz ν_r bzw. $\nu_{r'}$ ist. Zur Zeit t wird er dann durch

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_r e^{2\pi i \nu_r t} + \psi_{r'} e^{2\pi i \nu_{r'} t}) \quad (2)$$

gegeben, also in der Nähe des Anfangsmaximums ($\psi_r = \psi_{r'} = a$),

$$\psi(t) = \frac{2a}{\sqrt{2}} e^{2\pi i \left(\frac{\nu_r + \nu_{r'}}{2}\right)t} \cos 2\pi \left(\frac{\nu_r - \nu_{r'}}{2}\right)t:$$

man bekommt einen stetigen, periodischen Übergang von dem Links- in den Rechtszustand mit der „Schwebungsfrequenz“ $\frac{\nu^{(r r')}}{2} = \frac{\nu_r - \nu_{r'}}{2}$. Hund* hat diese Frequenz abgeschätzt und gezeigt, daß sie unter Bedingungen, die in unserem Falle erfüllt sind, sehr klein ist gegen die optischen Frequenzen.

Wenn nun allgemeiner die Energie des Systems nicht stationär ist, so wird der Zustand (1) zur Zeit t

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_l (c_{rl} + c_{r'l}) \psi_l; \quad (3)$$

dabei ist (wie immer) die Summation \sum_l über alle symmetrischen und antisymmetrischen Zustände l (sowie auch über die Werte der magnetischen Quantenzahl) zu erstrecken. Die Entwicklungskoeffizienten $c_{rl}(t)$ nach dem vollständigen Orthogonalsystem ψ_l lassen sich leicht aus der zeitabhängigen Schrödingerschen Gleichung bestimmen.

* l. c.

§ 2. Statistik des „drehenden“ Zustandes. Der von Neumannsche statistische Operator † dieses Zustandes ist die Matrix mit den Elementen ††

$$u_{lk} = \frac{1}{2} (c_{rk} + c_{r'k}) (c_{rl}^* + c_{r'l}^*),$$

so daß der Erwartungswert einer Größe x mit der Matrix (x_{kl}) durch

$$\sum_{k,l} u_{lk} x_{kl}$$

oder, wegen der Unitarität der Matrix (c_{rl}) ,

$$\frac{1}{2} [(c x c^{-1})_{rr} + (c x c^{-1})_{r'r'} + (c x c^{-1})_{r'r} + (c x c^{-1})_{r'r'}]$$

gegeben ist.

Bisher haben wir als Anfangszustand (1) ein Gemisch des symmetrischen und des antisymmetrischen Zustandes genommen, die zu einem bestimmten Rotationszustand, d. h. auch zu einer bestimmten magnetischen Quantenzahl m , gehören. In Wirklichkeit aber sind in einer isotropen Gesamtheit (Gas oder Flüssigkeit) alle Orientierungen m gleichmäßig verteilt, und zwar für die innere Quantenzahl r mit dem Gewicht $g_r = 2r + 1$. Um den Raummittelwert ††† \bar{x} der Größe x zu bekommen, muß man also obigen statistischen Operator und folglich den Erwartungswert über m summieren und durch g_r dividieren:

$$\bar{x} = \frac{1}{g_r} \cdot \frac{1}{2} \sum_m [(c x c^{-1})_{mm}^{(rr)} + (c x c^{-1})_{mm}^{(r'r')} + (c x c^{-1})_{mm}^{(r'r)} + (c x c^{-1})_{mm}^{(r'r')}].$$

Den Ausdruck †††† $\sum_m A_{mm}^{(rr)}$, d. h. die Spur der Matrix $(A_{mm}^{(rr)})$ in bezug auf m , bezeichnen wir mit $Sp A^{(rr)}$; entsprechend setzen wir

$$Sp (A^{(rs)} B^{(sr)}) = \sum_{m=-r}^r \sum_{m'=-s}^s A_{m'm}^{(r,s)} B_{m'm'}^{(s,r)};$$

statt $Sp (A^{(rs)} A^{(sr)})$ schreiben wir auch $\|A^{(rs)}\|^2$. Die für uns nötigen Eigenschaften dieser Gebilde teilen wir in einem Anhang mit.

† J. v. Neumann, Gött. Nachr. 1927, S. 245 ff.

†† c^* ist zu c komplex konjugiert, c^\dagger zu c adjungiert.

††† Das heißt Raummittelwert pro Molekül; um den makroskopischen Mittelwert zu bekommen, muß man mit der Anzahl N der Moleküle in der Volumeneinheit multiplizieren. — Die angegebene Vorschrift zur Berechnung des Erwartungswertes bei Richtungsentartung ist eine strenge Folgerung der statistischen Quantenmechanik.

†††† Die Zweckmäßigkeit dieser Begriffsbildung für die quantenmechanische Behandlung der Optik hat Herr Professor Born erkannt. Die im Anhang enthaltenen Resultate stammen von ihm. Näheres darüber wird in seinem in Vorbereitung befindlichen Buch über „Atommechanik“ (Bd. II) zu finden sein.

Mit diesen Bezeichnungen schreibt sich die letzte Formel

$$\bar{x} = \frac{1}{2g_r} [Sp(cxc^{-1})^{(rr)} + Sp(cxc^{-1})^{(r'r')} + Sp(cxc^{-1})^{(r'r)} + Sp(cxc^{-1})^{(r'r')}] ; \quad (4)$$

für ein hermitisches x ist \bar{x} eine reelle Zahl.

§ 3. Periodische Störung. Die Formel (4) erlaubt uns, den makroskopisch meßbaren Wert irgend einer Größe zu berechnen, sobald wir die Matrix (c_{rl}) kennen. Diese Matrix hängt in wohlbekannter Weise von dem Zeitverlauf der Energie des Systems ab. Wenn zunächst die Energie stationär ist, so findet man

$$c_{rl} = e^{2\pi i\nu_r t} \delta_{rl}$$

und folglich

$$\bar{x}^{(0)} = \frac{1}{2g_r} [Sp x^{(rr)} + Sp x^{(r'r')} + Sp x^{(r'r')} e^{2\pi i\nu^{(r'r')} t} + Sp x^{(r'r')} e^{-2\pi i\nu^{(r'r')} t}] . \quad (5)$$

Für eine in bezug auf die Spiegelung „symmetrische“ Funktion ist $x^{(r'r')} = x^{(r'r)} = 0$ und unter konsequenter Vernachlässigung des Unterschieds zwischen ψ_r und $\psi_{r'}$

$$x^{(rr)} \sim x^{(r'r')} ;$$

der Mittelwert ist zeitlich konstant:

$$\bar{x}^{(0)} = \frac{1}{2g_r} [Sp x^{(rr)} + Sp x^{(r'r')}] \sim \frac{1}{g_r} Sp x^{(rr)} .$$

Für eine „antisymmetrische“ Funktion ergibt sich

$$\bar{x}^{(0)} = \frac{1}{2g_r} [Sp x^{(r'r')} e^{2\pi i\nu^{(r'r')} t} + Sp x^{(r'r')} e^{-2\pi i\nu^{(r'r')} t}] ,$$

$$\bar{x}^{(0)} \sim \frac{1}{g_r} Sp x^{(r'r')} \cos 2\pi \nu^{(r'r')} t ,$$

eine periodische Funktion der Zeit mit der halben Schwebungsperiode. Diese Resultate sind anschaulich klar. (In Wirklichkeit werden durch die Zusammenstöße die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Molekeln bald zerstört, und es stellt sich infolgedessen ein razemischer Zustand ein.)

Nehmen wir nun an, daß sich zu dieser stationären Energie eine kleine periodische* Störung mit der Frequenz ν ,

$$H' = A e^{2\pi i\nu t} + A^\dagger e^{-2\pi i\nu t} ,$$

* Strenggenommen muß man eine rein periodische Störung durch eine langsam anklingende $H' e^{2\pi\sigma t}$ approximieren, die zur Zeit $t_0 = -\infty$ ansetzt, und σ so gegen Null streben lassen, daß $\sigma t_0 \rightarrow -\infty$.

überlagert. Dann kommt bekanntlich zum eben berechneten Mittelwert $\bar{x}^{(0)}$ eine „durch die Störung induzierte“ kleine Korrektur hinzu, die in erster Näherung (für x hermitisch)

$$\bar{x}^{(1)} = \frac{1}{2g_r} [\xi^{(rr)} + \xi^{(rr')} + \xi^{(r'r)} + \xi^{(r'r')}] \tag{6}$$

mit

$$\xi^{(rs)} = e^{2\pi i(\nu^{(rs)} + \nu)t} \sum_k \left[\frac{Sp(A^{(rk)} x^{(ks)})}{h(\nu^{(rk)} + \nu)} + \frac{Sp(x^{(rk)} A^{(ks)})}{h(\nu^{(sk)} - \nu)} \right] + e^{2\pi i(\nu^{(rs)} - \nu)t} \sum_k \left[\frac{Sp(A^\dagger{}^{(rk)} x^{(ks)})}{h(\nu^{(rk)} - \nu)} + \frac{Sp(x^{(rk)} A^\dagger{}^{(ks)})}{h(\nu^{(sk)} + \nu)} \right] \tag{7}$$

beträgt §. Es ist $\xi^{(rs)} = \xi^{*(sr)}$.

Wenn A und x beide symmetrische oder beide antisymmetrische Funktionen sind, so verschwinden $\xi^{(rr')}$ und $\xi^{(r'r)}$ identisch, weil dann auf alle Fälle von den beiden Matrizen $A^{(rk)}$, $x^{(kr)}$ oder $x^{(rk)}$, $A^{(kr)}$ immer eine verschwindet. Dann hat man

$$\bar{x}^{(1)} = \frac{1}{2g_r} [\xi^{(rr)} + \xi^{(r'r')}] \sim \frac{1}{g_r} \xi^{(rr)} \tag{8}$$

mit §§

$$\xi^{(rr)} = 2 \sum_k \left\{ \frac{\Re Sp(A^{(rk)} x^{(kr)} e^{2\pi i \nu t})}{h(\nu^{(rk)} + \nu)} + \frac{\Re Sp(x^{(rk)} A^{(kr)} e^{2\pi i \nu t})}{h(\nu^{(rk)} - \nu)} \right\}; \tag{9}$$

dabei bedeutet $\Re f$ den Realteil der komplexen Zahl f (den Imaginärteil werden wir entsprechend mit $\Im f$ bezeichnen).

Wenn A und x verschiedene Symmetrieeigenschaften haben, so verschwinden umgekehrt $\xi^{(rr)}$ und $\xi^{(r'r')}$ identisch, und es bleibt

$$\bar{x}^{(1)} = \frac{1}{2g_r} [\xi^{(rr')} + \xi^{(r'r)}]$$

übrig. Dafür können wir schreiben

$$\bar{x}^{(1)} = \frac{1}{g_r} \Re \sum_k \left[\frac{Sp(A^{(rk)} x^{(kr')} e^{2\pi i(\nu^{(rr')} + \nu)t})}{h(\nu^{(rk)} + \nu)} + \frac{Sp(x^{(rk)} A^{(kr')} e^{2\pi i(\nu^{(rr')} + \nu)t})}{h(\nu^{(r'k)} - \nu)} + \frac{Sp(x^{(r'k)} A^{(kr)} e^{-2\pi i(\nu^{(rr')} - \nu)t})}{h(\nu^{(rk)} - \nu)} + \frac{Sp(A^{(r'k)} x^{(kr)} e^{-2\pi i(\nu^{(rr')} - \nu)t})}{h(\nu^{(r'k)} + \nu)} \right].$$

Um einen bestimmten Fall vor uns zu haben, nehmen wir an, daß x antisymmetrisch und A symmetrisch ist. Dann ist für die symmetrischen Zustände k

$$x^{(rk)} A^{(kr)} = A^{(rk)} x^{(kr)} = 0$$

§ Die Formel (7) ist natürlich nur dann gültig, wenn die darin vorkommenden Spurbildungen sinnvoll sind, was allerdings für $s = r$ und $s = r'$ (oder $r = s'$) der Fall ist.

§§ Denn $A^\dagger{}^{(rk)} B^\dagger{}^{(ks)} = [B^{(sk)} A^{(kr)}]^\dagger$ und $Sp A^\dagger = (Sp A)^*$.

und für die antisymmetrischen k'

$$x^{(r'k')} A^{(k'r)} = A^{(rk')} x^{(k'r')} = 0;$$

ferner dürfen wir wohl $\nu^{(rk)} \sim \nu^{(r'k')}$ setzen, sowie

$$\begin{aligned} A^{(rk)} x^{(k'r')} &\sim A^{(r'k')} x^{(k'r)}, \\ x^{(r'k')} A^{(k'r')} &\sim x^{(rk)} A^{(kr)}; \end{aligned}$$

infolgedessen bekommen wir

$$\begin{aligned} \bar{x}^{(1)} = \frac{2 \cos 2\pi \nu^{(r'r)} t}{g_r} \sum_k &\left[\frac{\Re Sp (A^{(rk)} x^{(k'r')} e^{2\pi i \nu t})}{h (\nu^{(rk)} + \nu)} \right. \\ &\left. + \frac{\Re Sp (x^{(r'k')} A^{(kr)} e^{2\pi i \nu t})}{h (\nu^{(rk)} - \nu)} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Diese Formel gilt auch für x symmetrisch und A antisymmetrisch.

§4 Hamiltonsche Störungsfunktion. Jetzt handelt es sich darum, die Hamiltonsche Störungsfunktion H' oder A für den uns interessierenden Fall einer Strahlung von der Frequenz ν auszurechnen.

Es seien e_x die Ladung, m_x die Masse des x -ten Teilchens des Moleküls, r_x sein Abstand (x_x, y_x, z_x) vom Nullpunkt, p_x der zugehörige Impuls (p_{xx}, p_{xy}, p_{xz}), und zwar in einem Koordinatensystem, in dem die Energie des ungestörten Moleküls in der Diagonalförm ist, so daß

$$p_x^{(rs)} = m_x \cdot 2\pi i \nu^{(rs)} r_x^{(rs)}. \quad (11)$$

Wir setzen noch ($a \times b$ ist das Vektorprodukt von a und b)

$$\mathfrak{P} = \sum_x e_x r_x, \quad (12)$$

$$\mathfrak{O}_{xy} = \sum_x \frac{e_x}{m_x c} x_x p_{xy}, \quad (13)$$

$$\mathfrak{M} = \sum_x \frac{e_x}{2 m_x c} (r_x \times p_x); \quad (14)$$

\mathfrak{P} ist die elektrische Polarisation, \mathfrak{M} das magnetische Moment des Moleküls, und wir haben z. B.

$$2 \mathfrak{M}_z = \mathfrak{O}_{xy} - \mathfrak{O}_{yx}. \quad (15)$$

Wir betrachten eine ebene Lichtwelle, die sich im Medium vom Brechungsindex n in der Richtung n fortpflanzt und setzen

$$\mathfrak{s} = n n; \quad (16)$$

eine solche Welle kann man durch das Vektorpotential

$$\mathfrak{A}(r) = \mathfrak{A}_0 e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{r \cdot \mathfrak{s}}{c}\right)} \quad (17)$$

darstellen, wobei \mathfrak{A}_0 ein komplexer Vektor ist (die Phasen seiner Komponenten beschreiben die Polarisationsverhältnisse). Das elektromagnetische Feld der Welle ist dann

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 e^{2\pi i\nu(t - \frac{r_s}{c})}, \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 e^{2\pi i\nu(t - \frac{r_s}{c})}, \quad (18)$$

mit

$$\mathfrak{E}_0 = -\frac{2\pi i\nu}{c} \mathfrak{A}_0; \quad (19)$$

wir setzen

$$\mathfrak{H}_0 = \mathfrak{s} \times \mathfrak{E}_0; \quad (20)$$

die Größe

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H}_0 e^{2\pi i\nu(t - \frac{r_s}{c})}$$

ist dann die magnetische Induktion $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \overline{\mathfrak{M}}$ (in rationalen Einheiten).

Die Hamiltonsche Funktion H' ist dann (in nicht-hermitischer Gestalt)

$$H' = -\sum_x \frac{e_x}{m_x c} (\mathfrak{p}_x \cdot \mathfrak{A}(r_x));$$

nun können wir annehmen, daß die Abstände r_x alle klein sind gegenüber der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{c}{\nu n}; \quad (21)$$

dann ist, nach (17) und (19),

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}(r_x) &= \mathfrak{A}_0 e^{2\pi i\nu t} \left[1 - \frac{2\pi i\nu}{c} (r_x \mathfrak{s}) \right] \\ &= [\mathfrak{A}_0 + \mathfrak{E}_0(r_x \mathfrak{s})] e^{2\pi i\nu t} \end{aligned}$$

und folglich, gemäß (11), (12), (13), (19),

$$H'(rs) = \left[\frac{\nu^{(rs)}}{\nu} \mathfrak{P}^{(rs)} \mathfrak{E}_0 - \sum_{x,y} \mathfrak{Q}_{xy}^{(rs)} \mathfrak{s}_x \mathfrak{E}_{0y} \right] e^{2\pi i\nu t},$$

wobei die Summation wegen $(\mathfrak{s} \mathfrak{E}) = 0$ nur über die Wertepaare x, y mit $x \neq y$ zu erstrecken ist. Dieser Umstand beseitigt also automatisch die von der Nichtvertauschbarkeit der gleichnamigen Komponenten von \mathfrak{p}_x und r_x herrührende Unbestimmtheit in der Wahl der Hamiltonschen Funktion.

Dieser Anteil stellt aber nur die direkte Wirkung der Strahlung dar; wir müssen noch die Wirkung des induzierten elektrischen Moments $\overline{\mathfrak{P}}^{(1)} = \overline{\mathfrak{P}}_0^{(1)} e^{2\pi i\nu t}$ berücksichtigen: diese drücken wir in der üblichen Weise (in rationalen Einheiten) durch

$$H' = -\frac{1}{3} \mathfrak{P} \overline{\mathfrak{P}}^{(1)} = -\frac{1}{3} \mathfrak{P} \overline{\mathfrak{P}}_0^{(1)} e^{2\pi i\nu t}$$

aus.

Insgesamt haben wir also

$$A = A_{P'} + A_{P''} + A_D, \quad (22)$$

mit

$$2 A_{P'}^{(rs)} = \frac{v^{(rs)}}{v} \mathfrak{P}^{(rs)} \mathfrak{E}_0, \quad (23)$$

$$2 A_{P''} = -\frac{1}{3} \mathfrak{P} \overline{\mathfrak{P}}_0^{(1)}, \quad (24)$$

$$2 A_D = -\sum_{x,y} \Theta_{xy} \mathfrak{E}_x \mathfrak{E}_{0y}. \quad (25)$$

Wenn wir die Ortsabhängigkeit der Phasen der Lichtwelle ganz vernachlässigen, d. h. wenn wir nur $A_{P'}$ und $A_{P''}$ berücksichtigen, so fallen wir auf die gewöhnliche Dispersionstheorie zurück. Für die optische Aktivität ist im wesentlichen der Anteil A_D verantwortlich*.

§ 5. Polarisierbarkeit. Wir wollen zunächst mittels (23) und (24) die wohlbekannten Formeln für die Polarisierbarkeit und die Dielektrizitätskonstante ableiten, indem wir den entsprechenden Mittelwert $\overline{\mathfrak{P}}_P^{(1)} = \overline{\mathfrak{P}}_{P'}^{(1)} + \overline{\mathfrak{P}}_{P''}^{(1)}$ des elektrischen Moments \mathfrak{P} berechnen.

Da \mathfrak{P} und $A_{P'}$ antisymmetrische Funktionen sind, wenden wir zur Berechnung von $\overline{\mathfrak{P}}_{P'}^{(1)}$ die Formeln (8), (9) an. Mit Hilfe der Formel (A, 4)** finden wir sofort

$$\overline{\mathfrak{P}}_{P'}^{(1)} = \alpha \mathfrak{H}(\mathfrak{E}_0 e^{2\pi i v t}) \quad (26)$$

mit

$$\alpha = \sum_k \|\mathfrak{P}^{(rk)}\|^2 \frac{2}{3 g_r h} \cdot \frac{v^{(kr)}}{v^{(kr)^2} - v^2}. \quad (27)$$

Analog ergibt sich

$$\overline{\mathfrak{P}}_{P''}^{(1)} = \alpha \mathfrak{H}\left(\frac{1}{3} \overline{\mathfrak{P}}_0^{(1)} e^{2\pi i v t}\right) = \frac{\alpha}{3} \mathfrak{H}(\overline{\mathfrak{P}}_0^{(1)}), \quad (28)$$

also (wenn wir vorläufig $\overline{\mathfrak{P}}_D^{(1)}$ vernachlässigen)

$$\overline{\mathfrak{P}}_P^{(1)} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{3}} \mathfrak{H}(\mathfrak{E}_0 e^{2\pi i v t}).$$

Nun können wir wieder zur komplexen Schreibweise übergehen; wenn wir noch das Koordinatensystem beliebig verlegen, so bekommen wir unter Beachtung von (18)

$$\overline{\mathfrak{P}}_P^{(1)} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{3}} \mathfrak{E};$$

* Darauf haben zuerst M. Born, Phys. ZS. 16, 251, 1915, und C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48, 1, 1915 unabhängig voneinander hingewiesen.

** So sind die Formeln des Anhangs numeriert.

diese Formel schreiben wir schließlich

$$\overline{\mathfrak{P}}_P^{(1)} = (\varepsilon - 1) \mathfrak{E},$$

indem wir

$$\varepsilon = 1 + \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{3}} \quad (29)$$

oder umgekehrt

$$\alpha = (\varepsilon - 1) \cdot \frac{3}{\varepsilon + 2} \quad (30)$$

setzen. Somit erkennen wir in den Größen α und ε die Polarisierbarkeit bzw. die Dielektrizitätskonstante und in (30) die Lorentz-Lorenzsche Relation. Die Dispersionsformel (27) enthält alle die von Ladenburg und anderen eingeführten Verfeinerungen; darauf wollen wir aber nicht eingehen.

§ 6. Drehungsanteil des elektrischen Moments. Wir wenden uns nun zur Berechnung des Drehungsanteils $\overline{\mathfrak{P}}_D^{(1)}$. Da die Funktion A_D symmetrisch ist (und \mathfrak{P} antisymmetrisch), so ist die Formel (10) anwendbar. Daher schließen wir aber sofort*:

1. Damit ein Molekül optisch aktiv sein kann, muß es mindestens vier Kerne, ferner kein Symmetriezentrum besitzen.

2. Wenn ein Molekül zwei spiegelbildliche Konfigurationen besitzt, so geht es stetig von der einen in die andere über, mit der „Schwebungsperiode“ T ; sein Drehungsvermögen ist dann eine periodische Funktion der Zeit, mit der Periode $T/2$.

3. Ein System, dessen Energie „scharf“ ist (symmetrischer oder antisymmetrischer Zustand), ist nicht optisch aktiv.

Unter Benutzung der Formeln (A, 5), (A, 6), (A, 7) und (20) findet man leicht

$$\overline{\mathfrak{P}}_D^{(1)} = -\frac{\cos 2\pi\nu^{(r'r')}t}{3g_r h} \sum_k \left\{ \frac{\Re [Sp (\mathfrak{M}^{(rk)} \mathfrak{P}^{(kr')}) \mathfrak{B}_0 e^{2\pi i \nu t}]}{\nu^{(rk)} + \nu} + \frac{\Re [Sp (\mathfrak{P}^{(r'k)} \mathfrak{M}^{(kr)}) \mathfrak{B}_0 e^{2\pi i \nu t}]}{\nu^{(rk)} - \nu} \right\}$$

oder, indem wir

$$\left. \begin{aligned} R^{(rk)} &= \Re Sp (\mathfrak{M}^{(rk)} \mathfrak{P}^{(kr')}), \\ J^{(rk)} &= \Im Sp (\mathfrak{M}^{(rk)} \mathfrak{P}^{(kr')}) \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

setzen,

$$\overline{\mathfrak{P}}_D^{(1)} = \sigma' \Re (\mathfrak{B}_0 e^{2\pi i \nu t}) + \rho' \Re (2\pi i \nu \mathfrak{B}_0 e^{2\pi i \nu t}), \quad (32)$$

* Man vergleiche die Trivialität dieser Schlüsse mit den mühsamen Rechnungen der klassischen Theorie, die zu analogen Resultaten führen. Vgl. M. Born, Ann. d. Phys. 55, 177, 1918.

mit

$$\left. \begin{aligned} \sigma' &= \frac{2 \cos 2 \pi \nu^{(r'r')} t}{3 g_r h} \sum_k \frac{R^{(rk)} \nu^{(kr)}}{\nu^{(kr)^2} - \nu^2}, \\ \varrho' &= \frac{2 \cos 2 \pi \nu^{(r'r')} t}{3 g_r h \cdot 2 \pi} \sum_k \frac{J^{(rk)}}{\nu^{(kr)^2} - \nu^2}. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Die Formel (32) schreiben wir auch komplex [analog (29)]

$$\bar{\mathfrak{P}}_D^{(1)} = \sigma' \mathfrak{B} + \varrho' \mathfrak{B}. \quad (34)$$

Die Formeln (26), (28) (auch komplex geschrieben) und (34) zusammen liefern

$$\begin{aligned} \bar{\mathfrak{P}}^{(1)} &= \bar{\mathfrak{P}}_{P'}^{(1)} + \bar{\mathfrak{P}}_{P''}^{(1)} + \bar{\mathfrak{P}}_D^{(1)} \\ &= \alpha \mathfrak{C} + \frac{\alpha}{3} \bar{\mathfrak{P}}^{(1)} + \sigma' \mathfrak{B} + \varrho' \mathfrak{B} \\ &= \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{3}} \mathfrak{C} + \frac{\sigma'}{1 - \frac{\alpha}{3}} \mathfrak{B} + \frac{\varrho'}{1 - \frac{\alpha}{3}} \cdot \mathfrak{B}. \end{aligned}$$

Beachten wir nun (30) und setzen

$$\sigma = \sigma' \cdot \frac{\varepsilon + 2}{3} \quad (35)$$

und

$$\begin{aligned} \varrho &= 2c \varrho' \cdot \frac{\varepsilon + 2}{3}, \\ \varrho &= \frac{\varepsilon + 2}{3} \cdot \frac{2 \cos 2 \pi \nu^{(r'r')} t}{3 g_r h} \sum_k \frac{\frac{c}{\pi} J^{(rk)}}{\nu^{(kr)^2} - \nu^2}, \end{aligned} \quad (36)$$

dann haben wir

$$\bar{\mathfrak{P}}^{(1)} = (\varepsilon - 1) \mathfrak{C} + \sigma \mathfrak{B} + \frac{\varrho}{2c} \mathfrak{B}. \quad (37)$$

§ 7. Drehungsanteil des magnetischen Moments*. Wir wollen noch die induzierte Magnetisierung $\bar{\mathfrak{M}}^{(1)}$ berechnen, indem wir uns konsequent auf

$$\bar{\mathfrak{M}}^{(1)} = \bar{\mathfrak{M}}_{P'}^{(1)} + \bar{\mathfrak{M}}_{P''}^{(1)},$$

* Auf die Existenz dieses Anteils hat R. Gans aufmerksam gemacht; vgl. J. Palumbo, Ann. d. Phys. **79**, 548, 1926 (Anhang von R. Gans).

beschränken müssen. Da \mathfrak{M} symmetrisch, $A_{P'}$ und $A_{P''}$ antisymmetrisch sind, so ist Formel (10) anzuwenden und ergibt in Verbindung mit (A, 3), (31) und (33)

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{M}}_{P'}^{(1)} &= \sigma' \mathfrak{H} (\mathfrak{E}_0 e^{2\pi i \nu t}) \\ &\quad - \frac{2 \cos 2\pi \nu^{(r'r')} t}{3 g_r h \cdot 2\pi} \mathfrak{H} (2\pi i \nu \mathfrak{E}_0 e^{2\pi i \nu t}) \sum_k \frac{J^{(rk)}}{\nu^{(kr)^2} - \nu^2} \cdot \frac{\nu^{(kr)^2}}{\nu^2} \\ &= \sigma' \mathfrak{H} (\mathfrak{E}_0 e^{2\pi i \nu t}) \\ &\quad - \mathfrak{H} (2\pi i \nu \mathfrak{E}_0 e^{2\pi i \nu t}) \left[\varrho' + \frac{2 \cos 2\pi \nu^{(r'r')} t}{3 g_r h \cdot 2\pi \nu^2} \sum_k J^{(rk)} \right]. \end{aligned}$$

Die gleichnamigen Komponenten der Matrizen \mathfrak{M} und \mathfrak{P} sind vertauschbar, folglich ist die Matrix $\mathfrak{M} \mathfrak{P}$ hermitisch und daher (in unserer Näherung)

$$Sp (\mathfrak{M} \mathfrak{P})^{(r'r')} = \sum_k Sp (\mathfrak{M}^{(rk)} \mathfrak{P}^{(kr')})$$

reell, d. h. nach (31)

$$\sum_k J^{(rk)} \sim 0.$$

Also ist in der komplexen Schreibweise

$$\overline{\mathfrak{M}}_{P'}^{(1)} = \sigma' \mathfrak{E} - \varrho' \mathfrak{E}.$$

Analog findet man

$$\overline{\mathfrak{M}}_{P''}^{(1)} = \frac{1}{3} \sigma' \overline{\mathfrak{P}}^{(1)} - \frac{1}{3} \varrho' \overline{\mathfrak{P}}^{(1)},$$

d. h. nach (37), bis auf Größen höherer Ordnung in σ' und ϱ' (die wir konsequent vernachlässigen müssen),

$$\overline{\mathfrak{M}}_{P''}^{(1)} = \sigma' \cdot \frac{\varepsilon - 1}{3} \mathfrak{E} - \varrho' \cdot \frac{\varepsilon - 1}{3} \mathfrak{E}.$$

Insgesamt

$$\overline{\mathfrak{M}}^{(1)} = \sigma' \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) \mathfrak{E} - \varrho' \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) \mathfrak{E},$$

d. h. nach (35) und (36)

$$\overline{\mathfrak{M}}^{(1)} = \sigma \mathfrak{E} - \frac{\varrho}{2c} \mathfrak{E}. \quad (38)$$

§ 8. Drehung der Polarisationssebene. Jetzt können wir die Formeln (37) und (38) diskutieren; sie lauten, indem wir \mathfrak{P} und \mathfrak{M} statt $\overline{\mathfrak{P}}^{(1)}$ und $\overline{\mathfrak{M}}^{(1)}$ schreiben*:

$$\mathfrak{P} = (\varepsilon - 1) \mathfrak{E} + \sigma \mathfrak{B} + \frac{\varrho}{2c} \mathfrak{B}, \quad (37)$$

$$\mathfrak{M} = \sigma \mathfrak{E} - \frac{\varrho}{2c} \mathfrak{E} \quad (38)$$

* Wir setzen die Substanz als unmagnetisch voraus.

oder auch, indem wir neben der magnetischen Induktion \mathfrak{B} die elektrische Verschiebung

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P}$$

einführen:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D} &= \varepsilon \mathfrak{E} + \sigma \mathfrak{B} + \frac{\rho}{2c} \dot{\mathfrak{B}}, \\ \mathfrak{B} &= \mathfrak{H} + \sigma \mathfrak{E} - \frac{\rho}{2c} \dot{\mathfrak{E}}. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Andererseits liefern die Maxwell'schen Gleichungen

$$\begin{aligned} c \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \dot{\mathfrak{D}}, \\ -c \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= \dot{\mathfrak{B}} \end{aligned}$$

für eine ebene Welle

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D} &= -\mathfrak{s} \times \mathfrak{H}, \\ \mathfrak{B} &= \mathfrak{s} \times \mathfrak{E}. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung in σ und ρ bekommen wir schließlich aus (39) und (40)

$$\begin{aligned} -\mathfrak{s} \times \mathfrak{H} &= \varepsilon \mathfrak{E} + \sigma \mathfrak{H} + \frac{\rho}{2c} \dot{\mathfrak{H}}, \\ \mathfrak{s} \times \mathfrak{E} &= \mathfrak{H} + \sigma \mathfrak{E} - \frac{\rho}{2c} \dot{\mathfrak{E}}. \end{aligned}$$

Daraus folgt durch Elimination von \mathfrak{H}

$$-\mathfrak{s} \times (\mathfrak{s} \times \mathfrak{E}) = \varepsilon \mathfrak{E} + \frac{\rho}{c} (\mathfrak{s} \times \dot{\mathfrak{E}})$$

oder, unter Beachtung von (16), (21) und $(\mathfrak{s} \cdot \mathfrak{E}) = 0$,

$$(n^2 - \varepsilon) \mathfrak{E} - \frac{2\pi i \rho}{\lambda} (n \times \mathfrak{E}) = 0. \quad (41)$$

Diese Gleichung ergibt aber mittels wohlbekannter Überlegungen die zirkulare Doppelbrechung

$$\Delta n = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\rho}{n} \quad (42)$$

und die Drehung der Polarisationssebene auf die Längeneinheit:

$$\theta = \frac{2\pi\nu}{c} \cdot \frac{\Delta n}{2} = \frac{2\pi^2 \rho}{\lambda^2} \quad (43)$$

(Biotsches Gesetz).

Aus diesen Formeln folgt die Deutung von ρ als Drehungsparameter*.

* Die Größe σ bestimmt das Amplitudenverhältnis und die relative Phase von elektrischem und magnetischem Vektor und ist der Beobachtung wohl nicht zugänglich.

Die vorliegende Untersuchung ist anlässlich meiner Teilnahme an den Vorarbeiten zum oben (Anm. ††††, S. 163) erwähnten Bornschen Buche entstanden. Herrn Prof. Born bin ich für seine ständige Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. Wigner möchte ich auch für manche Unterhaltungen über Fragen der Quantenmechanik herzlich danken.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, August 1928.

Anhang.

Wir wollen einige Eigenschaften der S. 163 definierten Spuren ableiten. (Wie gesagt, ist das Folgende im wesentlichen dem Bornschen Buche entnommen.)

Hauptsatz: Wenn die Matrizen A, B von den dynamischen Variablen eines frei drehbaren Systems abhängen, bleiben die Größen*

$$Sp A^{(sr)}, \quad Sp (A^{(rs)} B^{(sr)})$$

bei Drehungen der Koordinaten invariant.

Denn die neuen Matrizen A, B entstehen aus den alten durch eine Ähnlichkeitstransformation.

Es seien \mathfrak{A} und \mathfrak{B} zwei Vektormatrizen und $\mathfrak{C}, \mathfrak{I}$ zwei Zahlenvektoren. Setzen wir

$$A = \mathfrak{A} \mathfrak{C}, \quad B = \mathfrak{B} \mathfrak{I},$$

so wissen wir, daß

$$Sp (A^{(rs)} B^{(sr)}) = \sum_{xy} Sp (\mathfrak{A}_x^{(rs)} \mathfrak{B}_y^{(sr)}) \mathfrak{C}_x \mathfrak{I}_y$$

drehinvariant ist.

Wählt man nun \mathfrak{C} und \mathfrak{I} senkrecht aufeinander und dreht das Vektorenpaar um eine der Koordinatenachsen durch den Winkel π , so sieht man, daß

$$Sp (\mathfrak{A}_x^{(rs)} \mathfrak{B}_y^{(sr)}) = Sp (\mathfrak{A}_x^{(rs)} \mathfrak{B}_z^{(sr)}) = Sp (\mathfrak{A}_y^{(rs)} \mathfrak{B}_z^{(sr)}) = 0. \quad (A, 1)$$

Wählt man sodann $\mathfrak{C} = \mathfrak{I}$ und legt diesen Vektor der Reihe nach parallel zu einer der Achsen, so bekommt man

$$\begin{aligned} Sp (\mathfrak{A}_x^{(rs)} \mathfrak{B}_x^{(sr)}) &= Sp (\mathfrak{A}_y^{(rs)} \mathfrak{B}_y^{(sr)}) \\ &= Sp (\mathfrak{A}_z^{(rs)} \mathfrak{B}_z^{(sr)}) = \frac{1}{3} Sp (\mathfrak{A}^{(rs)} \mathfrak{B}^{(sr)}). \end{aligned} \quad (A, 2)$$

Aus (A, 1) und (A, 2) folgt sofort, wenn \mathfrak{C} ein Zahlenvektor ist,

$$Sp [(\mathfrak{A}^{(rs)} \mathfrak{C}) \mathfrak{B}^{(sr)}] = Sp [\mathfrak{A}^{(rs)} (\mathfrak{B}^{(sr)} \mathfrak{C})] = \frac{1}{3} \mathfrak{C} Sp (\mathfrak{A}^{(rs)} \mathfrak{B}^{(sr)}) \quad (A, 3)$$

und speziell

$$Sp [(\mathfrak{A}^{(rs)} \mathfrak{C}) \mathfrak{A}^{(sr)}] = Sp [\mathfrak{A}^{(rs)} (\mathfrak{A}^{(sr)} \mathfrak{C})] = \frac{1}{3} \mathfrak{C} \|\mathfrak{A}^{(rs)}\|^2. \quad (A, 4)$$

* Alle abzuleitenden Resultate gelten auch, wenn man eines der r (oder beide) durch r' ersetzt.

Betrachten wir nun eine Tensormatrix Θ_{xy} , so finden wir durch eine der obigen analoge Überlegung, daß

$$\left. \begin{aligned} Sp (\mathfrak{A}_x^{(rs)} \Theta_{xy}^{(sr)}) &= \dots = 0, \\ Sp (\mathfrak{A}_x^{(rs)} \Theta_{xx}^{(sr)}) &= \dots = Sp (\mathfrak{A}_x^{(rs)} \Theta_{yy}^{(sr)}) = \dots = 0, \\ Sp (\mathfrak{A}_z^{(rs)} \Theta_{xy}^{(sr)}) &\neq 0, \end{aligned} \right\} \quad (\text{A, 5})$$

indem wir ferner eine Drehung um die z -Achse durch den Winkel $\pi/2$ benutzen, erhalten wir die Beziehung

$$Sp (\mathfrak{A}_z^{(rs)} \Theta_{xy}^{(sr)}) = - Sp (\mathfrak{A}_z^{(rs)} \Theta_{yx}^{(sr)}). \quad (\text{A, 6})$$

Wenn wir die Vektormatrix \mathfrak{M} durch

$$\Theta_{xy} - \Theta_{yx} = 2 \mathfrak{M}_z \dots$$

definieren, so ergibt die Gleichung (A, 5)

$$Sp (\mathfrak{A}_z^{(rs)} \Theta_{xy}^{(sr)}) = Sp (\mathfrak{A}_z^{(rs)} \mathfrak{M}_z^{(sr)}) = \frac{1}{3} Sp (\mathfrak{A}^{(rs)} \mathfrak{M}^{(sr)}) \quad (\text{A, 7})$$

nach (A, 2).