

Das Eindeutigkeitsproblem in der hochauflösenden Protonenresonanzspektroskopie

Autor(en): **Kummer, Hans**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **36 (1963)**

Heft VII

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113407>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Das Eindeutigkeitsproblem in der hochauflösenden Protonenresonanzspektroskopie*)

Von **Hans Kummer**

Institut für phys. Chemie, ETH

(30. VIII. 63)

I. Einleitung

1.1. Die Problemstellung

Die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie ist ein typisches Beispiel einer Spektroskopie, bei welcher man zur Berechnung der Energierterme einen sogenannten Modell-Hamiltonoperator benützt, das heisst einen Operator, in welchen ein Satz von Parametern eingeht, die nicht unmittelbar durch universelle Naturkonstanten ausgedrückt werden können, sondern deren Werte im besten Fall auf Grund einer eigens dafür geschaffenen Näherungstheorie abgeschätzt werden können.

In dieser Situation gewinnt verständlicherweise das zur Berechnung des Spektrums inverse Problem an Aktualität: Die Bestimmung der Werte dieser Parameter aus einem experimentellen Spektrum. Im Zusammenhang damit taucht dann immer wieder die Frage auf, ob es mehr als einen Wert des Parametersatzes gibt, der mit dem vorgelegten experimentellen Spektrum verträglich ist, das heisst, der bei Anwendung der üblichen Berechnungsvorschrift das vorgelegte Spektrum liefert.

In der vorliegenden Arbeit wird nun die eben aufgeworfene Fragestellung im Rahmen der hochauflösenden Protonenresonanzspektroskopie untersucht, in der Hoffnung, dass den dabei angewandten mathematischen Methoden eine Bedeutung zukommt, die über den vom physikalischen Gesichtswinkel aus gesehen etwas engen Problembereich hinausweist.

Der stationäre Term des Hamiltonoperators, den man in der Protonenresonanzspektroskopie benützt, ist ein reiner Spinoperator von der Form:

$$H = \sum_{i=1}^n \Omega_i I_{i3} + \sum_{i < k} J_{ik} I_i I_k. \quad (1-1)$$

Darin bedeutet $I_i = (I_{i1}, I_{i2}, I_{i3})$ den Spinvektor des i -ten Protons. Der erste Teil des Operators (Zeeman-Term) beschreibt die Wechselwirkung der einzelnen Kernspins mit dem statischen Magnetfeld H_0 , das wir uns in der negativen 3-Richtung angelegt denken.

*) Die vorliegende Arbeit ist eine auszugsweise Überarbeitung der Promotionsarbeit ETH Nr. 3378: «Beitrag zur Analyse komplizierter Protonenresonanzspektren» vom gleichen Verfasser.

Das Protonensystem steht der magnetischen Resonanzspektroskopie in Form eines Moleküls zur Verfügung. Durch die in der Elektronenwolke auftretenden Ströme erfährt das statische Feld in der Umgebung des i -ten Kerns eine lokale Modifikation:

$$H_i = H_0 (1 - A_i) .$$

Die dimensionslose Grösse A_i heisst «chemische Verschiebung» des i -ten Protons. Wird die Energie in Frequenzeinheiten gemessen, so sind die Grössen Ω_i definiert durch:

$$\Omega_i = \frac{1}{2\pi} \gamma H_i , \quad (1-2)$$

worin γ das gyromagnetische Verhältnis des Protons bedeutet. Der zweite Term des Hamiltonoperators ist Ausdruck einer durch die Elektronenwolke vermittelten Wechselwirkung zwischen den Spins. Die Grössen J_{ik} , welche als «Spin-Spin-Kopplungskonstanten» bezeichnet werden, konstituieren zusammen mit den «chemischen Verschiebungen» den Satz von Parametern, von welchen eingangs die Rede war und die wir im folgenden als «phänomenologische Parameter» (des Hamiltonoperators) bezeichnen wollen.

Ist der Satz der phänomenologischen Parameter vorgegeben, so lässt sich das idealisierte Absorptionsspektrum des Spinsystems, erzeugt durch ein in Richtung der 1-Achse linear polarisiertes Wechselfeld auf die bekannte Weise berechnen: Man bestimme im Spinraum P der n Protonen eine Eigenbasis u_1, \dots, u_{2^n} des Hamiltonoperators H und berechne die Matrix $(F_1)_u$ der 1-Komponente des totalen Spins:

$$F_1 = \sum_{i=1}^n I_{i1} \quad (1-3)$$

in dieser Basis. Die Zentralfrequenz einer Absorptionslinie ist dann gleich der Differenz zweier Eigenwerte von H , während man ihre relative Intensität als Summe der Quadrate der Matrixelemente von F_1 «zwischen» den beiden entsprechenden Eigenräumen erhält.

Um die eben geschilderte Berechnungsvorschrift als Abbildung einer Menge in eine andere begreifen zu können, bemerken wir, dass die Menge aller Hamiltonoperatoren der Form (1) einen Teilraum N des Raumes der symmetrischen Operatoren zu P darstellt. Dabei denken wir uns hier wie übrigens während der ganzen vorliegenden Arbeit den Körper der reellen Zahlen zu Grunde gelegt. Ferner verstehen wir unter einem *virtuell möglichen* (idealisierten) *Absorptionsspektrum* eine ungeordnete Reihe von geordneten Zahlenpaaren:

$$(\nu^1, I^1), \dots, (\nu^q, I^q) ,$$

wobei ν^i und $I^i \neq 0$ Zentralfrequenz und Intensität der in einer willkürlichen Ordnung i -ten Resonanzlinie bedeuten. Dabei ist, wie wir noch beweisen werden, in unserem Fall:

$$q \leq \binom{2^n}{n-1} , \quad (1-4)$$

und die Intensitäten normieren wir so, dass:

$$\sum_k I^k = 2^{n-1} \cdot n , \quad (1-5)$$

was sich ebenfalls später rechtfertigen wird. Mit M bezeichnen wir dann die Menge aller virtuell möglichen Absorptionsspektren.

Unter Benützung dieser Begriffe lässt sich die erwähnte Berechnungsvorschrift auffassen als eine Abbildung B vom Vektorraum N aller Hamiltonoperatoren der Form (1) in die Menge aller virtuell möglichen Spektren:

$$B: N \rightarrow M. \quad (1-6)$$

Ein Element aus $B(N)$ wollen wir ein *Absorptionsspektrum* (schlechthin) nennen. Die Frage, der wir in dieser Arbeit in einer bestimmten Richtung nachgehen, ist diejenige nach der eindeutigen Umkehrbarkeit der Rechenvorschrift B .

Die Antwort wird durch das folgende Theorem gegeben:

Theorem

Die Rechenvorschrift ist im allgemeinen bis auf Umnumerierung der Teilchen, sowie die selektive Umkehrung des Vorzeichens von Zeeman- und Spin-Spin-Kopplungsterm eindeutig umkehrbar.

Dabei bedarf der Ausdruck «im allgemeinen» einer weiteren Präzisierung. Es sei v ein virtuell mögliches Spektrum und $m(v)$ die Urbildmenge von v bezüglich B . Wegen der Eindeutigkeit von B ist für $v \neq v'$:

$$m(v) \cap m(v') = \phi \text{ (leer).}$$

Mit $z(v)$ bezeichnen wir die Anzahl der in $m(v)$ enthaltenen Punkte, die nicht endlich zu sein braucht.

Dann nennen wir die Abbildung B im allgemeinen k -deutig umkehrbar, wenn nachstehende Bedingungen zutreffen:

1. Entweder ist $z(v) = 0$ oder $z(v) \geq k$ für alle $v \in M$
2. Die Vereinigungsmenge aller $m(v)$, für welche $z(v) > k$ ist:

$$\bigcup_{z(v) > k} m(v)$$

bildet eine algebraische Mannigfaltigkeit, deren Dimension niedriger ist als diejenige von N .

Das Theorem behauptet nun, dass B im allgemeinen $4n!$ -deutig umkehrbar ist. Diejenigen Hamiltonoperatoren, die ein bestimmtes Absorptionsspektrum definieren, gehen durch die Gruppe κ der $4n!$ Transformationen ineinander über, die man durch Kombination der Teilchenpermutationen mit den Vorzeicheninversionen von Zeeman- und Spin-Spin-Wechselwirkungsterm erhält.

Dass die unter der Gruppe κ äquivalenten Operatoren tatsächlich dasselbe Spektrum definieren, ist einfach einzusehen. Bei einer Umnumerierung der Teilchen wird der Hamiltonoperator mit dem darstellenden Operator der Teilchenpermutation am Spinraum ähnlich transformiert. Der transformierte Operator besitzt daher dasselbe Eigenwertspektrum wie der ursprüngliche, und da F_1 bei dieser Operation in sich übergeht, definiert er sogar dasselbe Absorptionsspektrum. Ähnliches gilt für die Inversion des Vorzeichens des Zeeman-Terms, welcher physikalisch die Bedeutung der Zeitumkehr zukommt. Der transformierte Hamiltonoperator geht wieder aus dem

ursprünglichen durch eine Ähnlichkeitstransformation hervor, diesmal mit dem reell-orthogonalen Operator, durch welchen die Zeitumkehr am Spinraum dargestellt wird. Da zudem bei dieser Transformation F_1 in $-F_1$ übergeht folgt, dass der transformierte Operator wieder dasselbe Absorptionsspektrum bestimmt. Schliesslich ist es klar, dass mit H auch $-H$ zu demselben Absorptionsspektrum führt, da $-H$ sowohl dieselben Eigenwertdifferenzen als auch dieselbe Eigenbasis besitzt wie H .

Dagegen ist die Einsicht, dass die aufgezählten Transformationen die *einzigsten* sind welche einen allgemeinen Hamiltonoperator wieder in einen solchen überführen, der dasselbe Absorptionsspektrum definiert, etwas schwieriger zu erreichen. Dem Leser diese Einsicht zu vermitteln ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Bevor wir dieses Ziel auf befriedigende Weise angehen können, müssen wir gewisse Begriffe einführen, welche die Beschreibung der Abbildung B auf möglichst adäquate Weise gestatten.

1.2. Der Zustandskomplex eines quantenmechanischen Systems mit endlich vielen Eigenzuständen

Jede endliche Menge von Elementen, in welcher gewisse Paare ausgezeichnet sind, heisst ein *abstrakter Streckenkomplex*. Man spricht von einer Realisierung eines solchen Komplexes im dreidimensionalen Raum, wenn man den Elementen verschiedene Punkte dieses Raumes zuordnet und je zwei Punkte miteinander durch eine *Strecke* verbindet, falls das entsprechende Elementpaar ausgezeichnet ist. Dabei können die Paare immer so gewählt werden, dass die Strecken ausser ihren Endpunkten keine gemeinsamen Punkte besitzen, dass also das entstehende geometrische Gebilde tatsächlich ein *Streckenkomplex* ist. Zur Diskussion oft geeigneter als die im Dreidimensionalen realisierten Streckenkomplexe, sind ihre Projektionen in die Ebene, die wir als *Schematas* bezeichnen wollen.

Auch bei einem quantenmechanischen System mit endlich vielen Eigenzuständen spielt ein gewisser Streckenkomplex eine Rolle. Der abstrakte Komplex besteht aus den Eigenzuständen u_1, \dots, u_α des Systems mit den ausgezeichneten Paaren (u_i, u_k) , zwischen welchen ein Übergang erlaubt ist. In seiner Realisierung entsprechen den Eigenzuständen u_i Punkte a_i und den erlaubten Übergängen Strecken $b_k = (a_i, a_j)$. Die positive Orientierung einer Strecke soll dabei durch die Ungleichung $i < j$ gekennzeichnet sein. Den so definierten Streckenkomplex nennen wir den *Zustandskomplex* des quantenmechanischen Systems.

Wir kommen nun zu einer kurzen Erläuterung der in dieser Arbeit verwendeten Begriffe der Streckenkomplextopologie. Eine genauere Orientierung über das Gebiet, insbesondere Beweise der hier nur kurz angedeuteten Sätze, finden sich zum Beispiel in (7). Es liege ein Streckenkomplex K bestehend aus α Eckpunkten, die durch β Strecken miteinander verbunden sind, vor. Die Punktmenge $\overline{b_k} = \overline{(a_i, a_j)}$ einer Strecke $b_k = (a_i, a_j)$ eines Streckenkomplexes heisst *Kante*.

Unter einem Weg verstehen wir eine Kantenfolge $(\overline{a_{i_1} a_{i_2}}), (\overline{a_{i_2} a_{i_3}}), \dots, (\overline{a_{i_{n-1}} a_{i_n}})$. Die Zahl der Glieder der Folge heisst *Länge* des Weges. Ein Weg heisst ein *Kreis*, wenn alle a_{j_k} ausser $a_{i_1} = a_{i_n}$ voneinander verschieden sind. Man nennt einen Streckenkomplex *zusammenhängend*, falls es zu je zwei Eckpunkten einen Weg gibt, der die beiden Punkte enthält.

Unter null- bzw. eindimensionalen *Ketten* verstehen wir Linearkombinationen der Art:

$$x = \sum_{i=1}^{\alpha} x^i a_i, \quad y = \sum_{j=1}^{\beta} y^j b_j \tag{1-8}$$

mit beliebigen reellen Koeffizienten x^i und y^j . Unter der Länge $\mu(y)$ einer eindimensionalen Kette verstehen wir die Anzahl der von Null verschiedenen Koeffizienten y^j .

Die Gesamtheiten der null- bzw. eindimensionalen Ketten bilden zwei Vektorräume K_x und K_y der Dimensionen α bzw. β über den reellen Zahlen. Es ist nützlich mit einer Kette $x = \sum x^i a_i$, bei welcher die Koeffizienten $x^{i_1}, \dots, x^{i_k} \neq 0$ sind, das folgende intuitive Bild zu verbinden: x ist die Gesamtheit der Punkte a_{i_1}, \dots, a_{i_k} , wobei jeder mit der zugehörigen Komponente von x : x^{i_ν} ($\nu = 1, \dots, k$) versehen ist. Ebenso soll die eindimensionale Kette $\sum_j y^j b_j$ mit $y^{j_1}, \dots, y^{j_m} \neq 0$ die Gesamtheit der Strecken b_{j_1}, \dots, b_{j_m} versehen mit den Zahlen y^{j_1}, \dots, y^{j_m} bedeuten. Dabei kann man die mit y^j versehene Strecke b_j auch durch die mit $-y^j$ versehene Strecke $-b_j$ (b_j mit der umgekehrten Orientierung) ersetzen und so etwa erreichen, dass alle Strecken positive Zahlen tragen.

Unter der Punktmenge \bar{x} einer nulldimensionalen Kette verstehen wir dann einfach die Menge der Punkte a_{i_1}, \dots, a_{i_k} . Analog verstehen wir unter der Punktmenge \bar{y} von y diejenige Punktmenge, welche durch die Gesamtheit der Kanten b_{j_1}, \dots, b_{j_m} repräsentiert wird.

Wir denken uns nun die Räume K_x und K_y mit einem Skalarprodukt versehen, das in ihren natürlichen Basen $\{a_i\}$ und $\{b_j\}$ zur Einheitsform degenerieren soll. Dann erklären wir die Randoperation ∂ als lineare Abbildung von K_y in K_x durch:

$$\partial b_k = \partial (a_i a_j) = a_j - a_i$$

und lineare Übertragung auf allgemeine Ketten. In Matrixform schreibt sich Gleichung (9) als:

$$\partial b_k = \sum_{i=1}^{\alpha} \eta_k^i a_i = (\tilde{a} \cdot \eta)_k. \tag{1-10}$$

Die Matrix η mit α Zeilen und β Kolonnen heisst *Inzidenzmatrix* des Komplexes K . Durch die Gleichung:

$$(y, \delta x) = (\partial y, x) \tag{1-11}$$

lässt sich die zur Randbildung adjungierte Operation, die sog. Korandbildung definieren. Sie wird durch die transponierte Inzidenzmatrix dargestellt:

$$\delta a_k = \sum_{j=1}^{\beta} \eta_j^k b_j = (\tilde{b} \cdot \tilde{\eta})_k. \tag{1-12}$$

Der Koeffizient η_j^k von b_j ist dabei nur dann von Null verschieden, wenn die Strecke b_j den Eckpunkt a_k enthält und zwar $= +1$, falls er Endpunkt und $= -1$, falls er Anfangspunkt der Strecke ist. δa_k ist also (wenn man alle Komponenten der Kette auf $+1$ normiert) anschaulich gesprochen das im Eckpunkt a_k zusammenlaufende Streckenbüschel, welches wir *Korand* bzw. *Stern* des Eckpunktes a_k und *von der Ordnung p* nennen wollen, falls sich im Punkte a_k p Kanten treffen. Unter einem

Zyklus versteht man eine eindimensionale Kette aus dem Kern $Z \subset K_y$ des Randoperators ∂ . Z bildet das orthogonale Komplement zum Bildraum der adjungierten Operation δ , der Menge der Koränder:

$$K_y = \delta K_x \oplus Z. \quad (1-13)$$

Jedem Kreis des Komplexes lässt sich ein Zyklus zuordnen, indem man alle seine (mit + 1 versehenen) Kanten gleichsinnig orientiert. Endlich interessiert der Kern von δ in K_x , der senkrecht auf den Rändern steht. Da, wie sich leicht zeigen lässt, in einem zusammenhängenden Komplex eine nulldimensionale Kette genau dann ein Rand ist, wenn die Summe der Koeffizienten verschwindet, folgt, dass die Ränder einen $\alpha - 1$ -dimensionalen Teilraum von K_x bilden und daraus, dass der Kern der Korandbildung bei einem zusammenhängenden Komplex eindimensional ist. Er wird durch die Kette

$$c_0 = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i$$

aufgespannt.

Daher lautet die zu (13) duale Zerlegung von K_x :

$$K_x = (c_0) \oplus \partial K_y. \quad (1-14)$$

Für ein einzelnes Element aus K_x erhält diese Zerlegung die Form:

$$x = \sum_i x^i a_i = \frac{1}{\alpha} \left(\sum_k x^k \right) c_0 + \sum_i \left(x^i - \frac{1}{\alpha} \left(\sum_k x^k \right) \right) a_i.$$

Aus der Beziehung:

$$K_y/Z \cong \partial K_y$$

folgt für die Dimension ζ des Zyklenraumes Z , die sog. *Zusammenhangszahl* des Komplexes:

$$\zeta = \beta - \alpha + 1. \quad (1-15)$$

Sie bedeutet die Maximalzahl von Kanten, die entfernt werden können, ohne dass der Komplex zerfällt.

Um unsere Begriffsbildung zu vervollständigen, brauchen wir noch folgende Transformationsgruppen in den Räumen K_x und K_y sowie in der Paarmenge $K_y \times K_y$ über K_y .

In K_x : Die symmetrische Gruppe π_x der Basiselemente a_i

In K_y : 1. Die symmetrische Gruppe π_y der Basiselemente b_i

2. Es sei Q_i die Inversion von b_i definiert durch:

$$Q_i b_k = (-1)^{\delta_{ik}} b_k.$$

Die Inversionsgruppe \mathfrak{J} , als welche wir die durch die Q_i erzeugte Untergruppe der linearen Gruppe von K_y bezeichnen.

3. Das semidirekte Produkt:

$$\mathfrak{S} = \pi_y \mathfrak{J}$$

der unter 1. und 2. genannten Gruppen. \mathfrak{J} ist dabei Normalteiler in \mathfrak{S} .

In $K_y \times K_y$:

Es sei SQ ein beliebiges Element aus \mathfrak{S} mit $S \in \pi_y$ und $Q \in \mathfrak{J}$. Dann definieren wir durch:

$$(SQ)(y_1 \times y_2) = (SQ y_1 \times SQ y_2) \tag{1-16}$$

einen Isomorphismus von \mathfrak{S} in das direkte Produkt der linearen Gruppe von K_y mit sich selbst. Das Bild bei diesem Isomorphismus bezeichnen wir mit \mathfrak{S}' .

Die eben eingeführten Begriffe der Streckenkomplextopologie lassen sich in zwangloser Weise auf den Zustandskomplex eines quantenmechanischen Systems übertragen.

Die durch die Punkte a_1, \dots, a_α repräsentierten Energiezustände und die dazugehörigen Energieeigenwerte E^k definieren eine nulldimensionale Kette unseres Komplexes K :

$$x^E = \sum_k E^k a_k, \tag{1-17}$$

welche wir *Energiekette* nennen wollen. Unter einem *Energiespektrum* wollen wir eine Klasse von unter π_x äquivalenten Energieketten (= Transitivitätsbereich von π_x in K_x) verstehen. Den zu einer Energiekette gehörigen Korand bezeichnen wir als *Frequenzkette*, denn er hat die Form:

$$y^F = \delta x^E = \sum_{k=1}^{\alpha} E^k \delta a_k = \sum_{j=1}^{\beta} \sum_{k=1}^{\alpha} E^k \eta_j^k b_j = \sum_{j=1}^{\beta} \Delta E_j b_j. \tag{1-18}$$

ΔE_j ist die zu b_j gehörige Energiedifferenz und zwar gilt:

$$\Delta E_j = E^k - E^i, \text{ falls } b_j = (a_i a_k).$$

Aus der Definition (18) entnimmt man unmittelbar, dass eine Frequenzkette immer senkrecht auf allen Zyklen des Zustandskomplexes steht.

Neben der Frequenzkette spielt in unserer Betrachtung die Intensitätskette:

$$y^I = \sum_{j=1}^{\beta} I^j b_j \tag{1-19}$$

eine ausgezeichnete Rolle. I^j bedeutet dabei die Intensität der zum Übergang b_j gehörigen Absorptionslinie.

Unter einem *Absorptionsspektrum* verstehen wir schliesslich eine Klasse von unter \mathfrak{S}' äquivalenten Paaren der Art:

$$(y^F \times y^I).$$

Wie man leicht sieht, ist diese Definition mit der in 1.1 gegebenen identisch.

Bevor wir den Zustandskomplex für das spezielle, durch den Hamiltonoperator (1) definierte quantenmechanische System näher beschreiben können, müssen wir diesen Hamiltonoperator genauer untersuchen.

Insbesondere bestimmen wir im folgenden Abschnitt diejenige Teilalgebra \mathfrak{A} der Algebra der linearen Operatoren im Spinraum P , welche durch die Gesamtheit N aller Hamiltonoperatoren der Form (1) erzeugt wird. Es wird sich zeigen, dass unabhängig von der Protonenzahl n die mit der Algebra \mathfrak{A} vertauschbare Operatorenalgebra \mathfrak{A}' durch die Symmetrie des Problems vollständig bestimmt ist.

1.2. Bestimmung der durch die Gesamtheit aller Hamiltonoperatoren der Form (1) erzeugten Operatorenalgebra

Der Hamiltonoperator (1) ist ein reiner Spinoperator, also Operator zum Produkt-
raum:

$$P = \mathcal{p}_1 \otimes \mathcal{p}_2 \dots \otimes \mathcal{p}_n$$

wobei \mathcal{p}_i den Spinraum des i -ten Protons bezeichnet. Dabei wirken die Operatoren I_i nur auf den i -ten Faktor dieses Tensorproduktes. Wählt man im einzelnen Spinraum die Basis (α, β) derart, dass I_{i3} diagonal wird, so erhält man folgende Zuordnung der Spinoperatoren zu den Paulimatrizen:

$$I_1 \rightarrow 1/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad I_2 \rightarrow 1/2 \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad I_3 \rightarrow 1/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1-20)$$

die 2^n Produktfunktionen:

$$\alpha(i_1) \alpha(i_2) \dots \alpha(i_p) \beta(i_{p+1}) \dots \beta(i_n) \quad \begin{matrix} i_1 < i_2 < \dots < i_p \\ i_{p+1} < i_{p+2} \dots < i_n \end{matrix}$$

spannen den ganzen Spinraum P auf. Hierbei durchläuft $(i_1 \dots i_p)$ alle Auswahlen von Ziffern aus den ersten n natürlichen Zahlen. Auf Grund der Zuordnung (20) erkennt man unmittelbar, dass die so gewählte Basis Eigenbasis der 3-Komponente:

$$F_3 = \sum_{i=1}^n I_{i3}$$

des Gesamtspins ist:

$$F_3 \alpha(i_1) \dots \alpha(i_p) \beta(i_{p+1}) \dots \beta(i_n) = \left(p - \frac{n}{2}\right) \alpha(i_1) \dots \alpha(i_p) \beta(i_{p+1}) \dots \beta(i_n) \quad (1-21)$$

Der Eigenwert $(p - n/2)$ besitzt offenbar den Entartungsgrad $\binom{n}{p}$, da dies die Zahl der Produktfunktionen zu einem gegebene Wert von p ist. Der Spinraum zerfällt also nach:

$$P = \bigoplus_{p=0}^n V^p \quad (1-22)$$

in eine direkte Summe von Eigenräumen des Operators F_3 . Zwischen der magnetischen Quantenzahl m und der Zahl p besteht, wie man der Gleichung (21) entnimmt, der Zusammenhang:

$$m = p - \frac{n}{2}. \quad (1-23)$$

Der Hamiltonoperator ist offensichtlich invariant gegenüber Drehungen des Protonensystems um die Feldrichtung. Man vermutet daher, dass die Drehimpuls-komponente F_3 das einzige Integral der Bewegung ist und dass daher F_3 als Operator im Spinraum P aufgefasst der einzige mit einem allgemeinen Hamiltonoperator der Form (1) vertauschbare Operator ist:

$$[F_3, H] = 0. \quad (1-24)$$

Dazu gleichwertig ist die Vermutung, dass die durch die Operatoren $I_{13}, \dots, I_{n3}, I_1 I_2, \dots, I_{n-1} I_n$ erzeugte Teilalgebra \mathfrak{A} der Operatorenalgebra zu P die Räume V^p irreduzibel in sich transformiert. Diese Vermutung wollen wir nun exakt beweisen. Es gilt also:

Satz 1

Die durch die Operatoren $I_{13}, \dots, I_{n3}, I_1 I_2, \dots, I_{n-1} I_n$ erzeugte Unter algebra \mathfrak{A} der Operatorenalgebra zum Spinraum P ist halbeinfach und ihre einfachen Teilalgebren sind volle Operatorenalgebren zu den Räumen V^p .

Beweis

Zum Beweis betrachten wir diejenige Transformationsgruppe \mathfrak{R} im Konfigurationsraum der Spins, welche folgende Transformationen umfasst:

1. Sämtliche Permutationen der Teilchen.
2. Die Spiegelung s_i des i -ten Teilchens an der Achse des Magnetfeldes. (Eine Spiegelung an einer Achse ist einer Drehung um den Winkel π äquivalent!)

Die beiden Arten von Transformationen sind durch das folgende Gesetz miteinander verknüpft:

$$(i\ k) s_k = s_i (i\ k) . \tag{1-25}$$

Bei einer Protonenzahl n ist diese Transformationsgruppe isomorph zur Deckgruppe des n -dimensionalen Hyperoktaeders. Dieser besitzt, wie man am Beispiel des dreidimensionalen Oktaeders abliest, n Hauptsymmetrieachsen. Die explizite Isomorphie erhält man, indem man der Transposition $(i\ k)$ die Vertauschung der i -ten mit der k -ten Achse und der Spiegelung s_i die Vertauschung der Scheitelgruppe der i -ten Achse zuordnet.

Gleichung (25) zeigt, dass die Spiegelungen einen Normalteiler der Gruppe \mathfrak{R} erzeugen und da der Durchschnitt der Spiegelungen mit den Permutationen sich auf die Identität beschränkt, erweist sie sich als semidirektes Produkt der durch diese beiden Arten von Transformationen erzeugten Untergruppen. Ihre Ordnung ist ihrer Struktur gemäss gleich dem Produkt der Ordnungen der symmetrischen Gruppe von n Objekten und der Gruppe der Spiegelungen, beträgt also $2^n n!$

Mit Hilfe der für Spin- $1/2$ -Teilchen geltenden Relationen

$$I_{iv} I_{i\mu} = -\frac{i}{2} \epsilon_{v\mu 3} I_{i3} + \frac{\delta_{v\mu}}{4} E \quad (E = \text{Identität in } P) \tag{1-26}$$

weist man nach, dass die Beziehungen:

$$\left(2 I_i I_k + \frac{1}{2} E\right)^2 = E \quad \left(2 I_i I_k + \frac{1}{2} E\right) I_{kv} \left(2 I_i I_k + \frac{1}{2} E\right) = I_{iv} \quad v = 1, 2, 3 \tag{1-27}$$

und:

$$(2 I_{i3})^2 = E \quad 4 I_{i3} I_{i\mu} I_{i3} = -I_{i\mu} \quad \mu = 1, 2 \tag{1-28}$$

richtig sind. Eine leichte Umformung der ersten Gleichung von (27):

$$E = \frac{16}{3} (I_i I_k)^2 + \frac{8}{3} (I_i I_k) \tag{1-29}$$

zeigt, dass die Identität im Spinraum P der Algebra \mathfrak{A} angehört. Daraus und aus den Beziehungen (27) und (28) folgert man, dass die Zuordnung:

$$(i k) \rightarrow (i k)_P = \left(2 I_i I_k + \frac{1}{2} E \right) \quad s_i \rightarrow (s_i)_P = 2 I_{i3} \quad (1-31)$$

einen Homomorphismus der Transformationsgruppe \mathfrak{R} in die Algebra \mathfrak{A} definiert. Ferner bedeutet die Existenz von Umkehrformeln zu (31):

$$I_i I_k = \frac{1}{2} \left((i k)_P - \frac{1}{2} E \right) \quad I_{i3} = \frac{1}{2} (s_i)_P \quad (1-32)$$

dass die durch lineare Übertragung definierte Erweiterung dieses Homomorphismus auf die Gruppenalgebra von \mathfrak{R} eine Abbildung auf die Algebra \mathfrak{A} darstellt.

Um den Satz 1 zu beweisen, bleibt daher nur noch nachzuweisen, dass die zur Hyperoktaedergruppe isomorphe Transformationsgruppe \mathfrak{R} in V^p (absolut) irreduzible Darstellungen besitzt. Zu diesem Zweck stellt man zunächst einmal fest, dass die in Frage stehenden Darstellungen monomial sind (vergleiche Literaturstelle (8)) und zwar werden sie durch eine eindimensionale Darstellung der Untergruppe:

$$\mathfrak{R}' = \pi_\alpha^p \pi_\beta^{n-p} \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$$

an $\alpha(1) \dots \alpha(p) \beta(p+1) \dots \beta(n)$ erzeugt. π_α^p und π_β^{n-p} symbolisieren dabei die symmetrischen Gruppen der ersten p bzw. der letzten $n-p$ Spins, während $\{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ für den durch die Transformationen s_i erzeugten Normalteiler steht. Die eindimensionale Darstellung der Untergruppe \mathfrak{R}' besitzt den Darstellungskern:

$$\mathfrak{N} = \pi_\alpha^p \pi_\beta^{n-p} \{s_1, \dots, s_p, (s_p s_{p+1}), (s_{p+1} s_{p+2}), \dots, (s_{n-1} s_n)\}.$$

Nun ist für die Reduzibilität einer monomialen Darstellung nach SHODA (9) notwendig, dass ein Element g aus $\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'$ derart existiert, dass:

$$(\mathfrak{R}' - \mathfrak{N}) \cap g \mathfrak{N} g^{-1} = \phi.$$

Ein Element, das nicht in \mathfrak{R}' liegt, ist nun aber notwendigerweise eine Permutation, welche die ersten p Spin-Indices mit den letzten $n-p$ vermischt. Da wegen (25) die Wirkung eines internen Automorphismus von \mathfrak{R} mit einer Permutation q auf die Elemente s_i durch die Formel:

$$q s_i q^{-1} = s_{q(i)}$$

beschrieben werden kann, folgt, dass die Transformation:

$$\mathfrak{N} \rightarrow g \mathfrak{N} g^{-1} \quad g \in \mathfrak{R} - \mathfrak{R}'$$

mindestens mit einer Vertauschung ($s_i \leftrightarrow s_k$) mit $i \leq p$, $k > p$ verknüpft ist. Dann liegt aber s_k sowohl in $\mathfrak{R}' - \mathfrak{N}$ als auch in $g \mathfrak{N} g^{-1}$ und somit ist die notwendige Bedingung für die Reduzibilität nicht erfüllt: Die Darstellung ist irreduzibel. q. e. d.

1.4. Der Zustandskomplex eines quantenmechanischen Systems, dem ein allgemeiner symmetrischer Operator aus \mathfrak{A} als Hamiltonoperator zukommt

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir erkannt, dass die 3-Komponente F_3 des Drehimpulses den Kommutanten \mathfrak{A}' der Gesamtheit N aller Hamiltonoperatoren erzeugt. Damit haben wir die Voraussetzungen bereitgestellt, die nötig sind, um den

Zustandskomplex eines quantenmechanischen Systems zu beschreiben, dessen Hamiltonoperator der Menge σ aller symmetrischer Operatoren aus \mathfrak{A} angehört.

Da \mathfrak{A}' abelsch ist, folgt zunächst einmal, dass er

$$\alpha = \dim P = 2^n$$

Eckpunkte a_i^m enthalten muss, die zudem nach der magnetischen Quantenzahl m geordnet werden können. Welche Übergänge sind nun für ein so definiertes quantenmechanisches System erlaubt? Dazu müssen wir gemäss der in 1.1 eingeführten Berechnungsvorschrift B die Matrixelemente des Kopplungsoperators:

$$2 F_1 = F_1 + i F_2 + F_1 - i F_2 = F_+ + F_-$$

in einer allgemeinen der Drehgruppe um die 3-Achse angepassten Basis von P auf ihr Verschwinden hin prüfen.

Da sich eine Drehung des Spinsystems um den positiven Winkel α um die 3-Achse am Spinraum als $e^{i\alpha F_3}$ darstellt, gilt:

$$e^{+i\alpha F_3} F_+ e^{-i\alpha F_3} = e^{i\alpha} F_+. \tag{1-33}$$

Es sei ψ_i^m eine allgemeine Eigenbasis von F_3 in P . Dann ist wegen (33):

$$\begin{aligned} e^{i((m-m')-1)\alpha} (\psi_i^m, F_+ \psi_j^{m'}) &= (e^{-i\alpha F_3} \psi_i^m, e^{-i\alpha} F_+ e^{-i\alpha F_3} \psi_j^{m'}) \\ &= (\psi_i^m, e^{-i\alpha} e^{+i\alpha F_3} F_+ e^{-i\alpha F_3} \psi_j^{m'}) = (\psi_i^m, F_+ \psi_j^{m'}). \end{aligned}$$

Es folgt also entweder: $m = m' + 1$ oder: $(\psi_i^m, F_+ \psi_j^{m'}) = 0$. Berücksichtigt man, dass F_1 durch Symmetrisierung aus F_+ entsteht, so erkennt man die Gültigkeit der folgenden Auswahlregel:

$$|m - m'| = |\Delta m| = +1. \tag{1-34}$$

Daraus folgt, dass der Zustandskomplex des hier betrachteten quantenmechanischen Systems:

$$\beta = \sum_{p=0}^{n-1} \binom{n}{p} \binom{n}{p+1} = \binom{2n}{n-1} \tag{1-35}$$

Kanten enthält. Die Zusammenhangszahl des Komplexes ergibt sich nun nach Formel (15):

$$\zeta = \binom{2n}{n-1} - 2^n + 1. \tag{1-36}$$

Wir denken uns die Strecke b_j^m des Komplexes, welche die den Eigenzuständen entsprechenden Punkte a_i^m verbinden, nach wachsender Magnetischer Quantenzahl gerichtet, das heisst die positive Orientierung von:

$$b_j^m = (a_i^m a_j^{m+1})$$

soll im Sinne des Pfeiles in

$$\overrightarrow{(a_i^m a_j^{m+1})}$$

festgelegt sein. Der Komplex setzt sich aus Kreisen der Länge vier der Art:

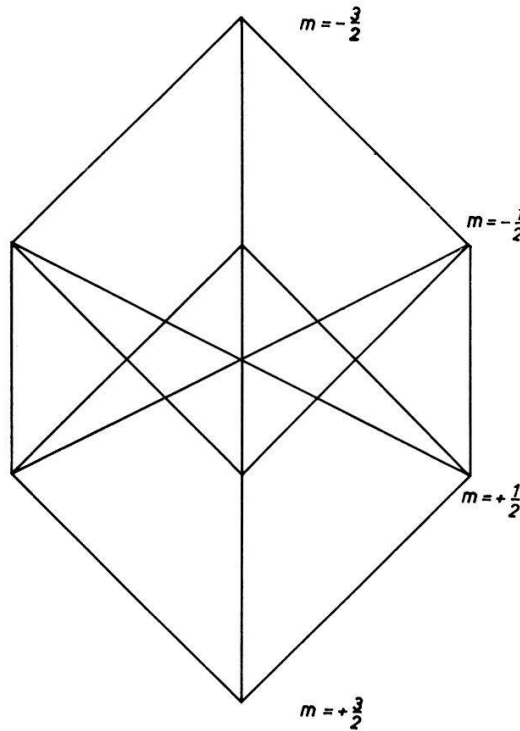
$$\overline{(a_i^m a_k^{m+1})} \overline{(a_k^{m+1} a_j^{m+2})} \overline{(a_j^{m+2} a_p^{m+1})} \overline{(a_p^{m+1} a_i^m)} \tag{1-37}$$

zusammen.

Die Ordnung des Korandes eines Punktes a_i^m ist eine gerade Funktion von m und besitzt den Wert:

$$\binom{n}{m + \frac{n}{2} + 1} + \binom{n}{m + \frac{n}{2} - 1}. \tag{1-38}$$

Zu einer schematischen Darstellung des Komplexes in der Ebene gelangt man, indem man die zu einem bestimmten Wert von m gehörigen Punkte in gleichmässigen Abständen auf parallelen Geraden anordnet und hierauf Punkte auf unmittelbar benachbarten Geraden miteinander verbindet. Dabei kann man immer erreichen, dass die entstehende Figur die Symmetrie C_{2v} besitzt. Dies sei hier für das Dreispinsystem durchgeführt:



Figur 1

Aus der Struktur des Zustandskomplexes ergeben sich sofort gewisse Einschränkungen für die Frequenzkette y^F , da diese, wie schon in Abschnitt 1.2 festgestellt wurde, orthogonal auf dem Zyklusraum Z stehen muss. Insbesondere gilt für einen einem Kreis der Art (37) zugeordneten Zyklus z :

$$(z, y^F) = ((a_i^m a_k^{m+1}) + (a_k^{m+1} a_j^{m+2}) - (a_p^{m+1} a_j^{m+2}) - (a_i^m a_p^{m+1}), y^F) = 0$$

oder:

$$\boxed{v_{ik}^m - v_{ip}^m = v_{jp}^{m+1} - v_{kj}^{m+1}}. \tag{1-39a}$$

Daneben gibt es noch Zyklen vom Typus:

$$(a_i^m a_k^{m+1}) - (a_j^m a_k^{m+1}) + (a_j^m a_p^{m+1}) - (a_i^m a_p^{m+1}),$$

die zu analog gebauten Relationen:

$$\boxed{v_{ik}^m - v_{ip}^m = v_{jk}^m - v_{jp}^m} \tag{1-39b}$$

Anlass geben. Die Zyklenbedingungen äussern sich somit in der Geometrie des Spektrums als Aequidistanz gewisser Linien (Rule of repeated spacings!) Die Zahl der unabhängigen Beziehungen vom Typus (39) ist gleich der Zusammenhangszahl ζ , welche sich nach (36) berechnet.

Eine weitere, gruppentheoretische beschreibbare Eigenschaft des Komplexes, die wir benötigen, ist die folgende: Es sei π_x^m diejenige Untergruppe der symmetrischen Gruppe π_x der Basiselemente von K_x , welche Elemente zu gegebener Quantenzahl m unter sich permutiert. Unser Komplex hat die Eigenschaft, dass für alle $T \in \pi_x^m$:

$$\delta x \underset{\pi_y}{\sim} \delta T x, \tag{1-38}$$

wobei $\underset{\pi_y}{\sim}$ für den Ausdruck: «äquivalent unter der Gruppe π_y » steht. Durch die Gleichung:

$$U_T \delta x = \delta T x \tag{1-39}$$

wird daher ein Homomorphismus von π_x^m in π_y definiert, dessen Bild wir mit π_y^m bezeichnen wollen. Schliesslich symbolisieren wir mit π_y^m das Bild der Untergruppe π_x^m von \mathfrak{S} beim durch (16) definierten Isomorphismus. π_y^m ist somit Untergruppe von \mathfrak{S}' .

1.5. Einige prinzipielle Bemerkungen zum Beweisverfahren

Wir sind nun soweit, dass wir das prinzipielle Verfahren unserer Beweisführung erläutern können. Die in 1.1 eingeführte Berechnungsvorschrift $B: N \rightarrow M$ lässt sich mittels der bis jetzt erläuterten Begriffe exakt beschreiben. Zudem lässt sie sich in natürlicher Weise als Zusammensetzung zweier Abbildungen auffassen, wenn man als vermittelnde Zwischenmenge die Paarmenge $K_y \times K_y$ über dem Raum K_y der eindimensionalen Ketten des Zustandskomplexes wählt, in der man bezüglich π_y^m äquivalente Paare identifiziert, was wir durch einen Index m andeuten wollen:

$$\begin{array}{ccc} N & \xrightarrow{A} & (K_y \times K_y)_m \xrightarrow{C} M. \\ & & \searrow \text{---} \nearrow \\ & & B \end{array}$$

Die Identifikation von bezüglich π_y^m äquivalenten Paaren ist nötig, wenn die Zuordnung $A: H \rightarrow y^F \times y^I$ eine echte (eindeutige) Abbildung sein soll, da der Hamiltonoperator Frequenz- und Intensitätskette nur bis auf Transformationen aus dieser Gruppe festlegt.

C ist die Identifizierung aller bezüglich ganz \mathfrak{S}' äquivalenten Paare und kann daher ohne weiteres auf ganz $K_y \times K_y$ erklärt werden.

Die Abbildung A zerfällt in ein Paar von Abbildungen, nämlich die Berechnungsvorschrift A^F für die Frequenzkette, welche auf ganz N definiert werden kann und welche sich aus der Berechnungsvorschrift A^E für die Energiekette und der Korandbildung zusammensetzt:

$$\begin{array}{ccccc} N & \xrightarrow{A^E} & K_x & \xrightarrow{\delta} & K_y \\ & & & & \nearrow \\ & & & & A^F \end{array}$$

und die Abbildung A^I , die nur auf einem in N dichten Bereich D_A definierbar ist. Dieser kann dadurch charakterisiert werden, dass das zu einem bestimmten Quantenzahlwert gehörige Teilspektrum eines Operators aus D_A *nicht* entartet ist. Dass D_A in N dicht ist, ergibt sich aus 1.3 und dem «Prinzip der Fortsetzbarkeit algebraischer Identitäten», welches besagt, dass, falls eine algebraische Gleichung auf einer vollen Umgebung eines euklidischen Raumes gilt, sie identisch richtig ist. Wäre nämlich D_A nicht dicht in N , so gäbe es eine volle Umgebung eines Operators aus N , mit der Eigenschaft, dass für alle Operatoren aus dieser Umgebung ein zu einem bestimmten Wert der magnetischen Quantenzahl gehöriges Teilspektrum entartet ist. Auf Grund des genannten Prinzips würde sich diese Eigenschaft auf den ganzen Raum N übertragen, was zu einem Widerspruch zu den Resultaten aus Abschnitt 1.3 führte.

Der Beweis zerfällt nun der Struktur der Abbildung B entsprechend in zwei Teile, die sich je mit der Umkehrbarkeit der Abbildungen C und A beschäftigen.

II. Die Beziehung zwischen dem Frequenz/Intensitäts-Kettenpaar und dem experimentellen Spektrum (Die Abbildung C)

Es ist klar, dass die auf ganz $(K_y \times K_y)_m$ definierte Abbildung C auf vieldeutige Weise umkehrbar ist. Die Frage, die wir in diesem Teil der Arbeit ins Zentrum der Betrachtung rücken, ist diejenige nach der Umkehrbarkeit der Beschränkung von C auf

$$A^F(N) \times \overline{A^I(D_A)} = G^F \times G^I. \quad (2-1)$$

Darin bedeutet:

$$G^F = A^F(N)$$

die Gesamtheit der Frequenzketten, wenn H ganz N durchläuft und $G^I = \overline{A^I(D_A)}$ den Abschluss der Gesamtheit der Intensitätsketten, wenn H ganz D_A durchläuft.

Die Frage ist äquivalent dem Problem, diejenige Untergruppe \mathfrak{B}' von \mathfrak{S}' aufzusuchen, welche die Menge $G^F \times G^I$ aufgefasst als Teilmenge von $K_y \times K_y$ invariant lässt. Um dieses Problem zu lösen, müssen wir die Menge $G^F \times G^I$ als Teilmenge von $K_y \times K_y$ in geeigneter Weise charakterisieren. Dazu beachte man, dass die Abbildung A für jeden Operator definierbar ist, dem der in 1.4 beschriebene Zustandskomplex zukommt. Dies ist die Gesamtheit ϑ_A aller derjenigen Operatoren aus dem Raum σ der symmetrischen Operatoren von \mathfrak{A} , welche zu keinem Wert der Quantenzahl m ein entartetes Teilspektrum besitzen. $G^F \times G^I$ ist dann Teilmenge der Menge

$$A^F(\sigma) \times \overline{A^I(\vartheta_A)}.$$

Unser vorläufiges Ziel ist die Bestimmung derjenigen Untergruppe \mathfrak{B} von \mathfrak{S}' , welche diese Teilmenge von $K_y \times K_y$ in sich transformiert. In einem zweiten Schritt zeigen wir dann, dass die Invarianzgruppe \mathfrak{B}' Untergruppe von \mathfrak{B} ist, womit die Beschränkung der Abbildung C auf $G^F \times G^I$ für unsere Zwecke hinreichend charakterisiert sein wird.

Es folgt nun die Beschreibung der Teilmengen $A^F(\sigma)$ und $\overline{A^I(\vartheta_A)}$ als Teilmengen von K_y . Unmittelbar evident ist es, dass

$$A^F(\sigma) = \delta K_x \tag{2-2}$$

gilt, da die Eigenwerte eines allgemeinen Operators aus \mathfrak{A} in keiner Weise eingeschränkt sind.

Um die Gesamtheit der Intensitätsketten $A^I(\vartheta_A)$ zu charakterisieren, beweisen wir folgende Intensitätsrelationen:

Satz 1

Unter der Voraussetzung, dass man die relative Intensität der zum Übergang $b_k^{m-1} = (a_j^{m-1} a_i^m)$ gehörigen Absorptionslinie durch die Gleichung:

$$I_{ji}^{m-1} = 4 |(\psi_j^{m-1}, F_1 \psi_i^m)|^2 \tag{2-3}$$

definiert, worin $\{\psi_i^m\}$ eine orthonormierte Eigenbasis von H symbolisiert, gelten die Relationen:

$$\boxed{\sum_i I_{ik}^{m-1} - \sum_j I_{kj}^m = 2 m \quad k = 1, \dots \binom{n}{m + n/2}} \tag{2-4}$$

Nicht unabhängig von (2-4) ist die folgende Intensitätssummenregel:

$$\sum_{i,k} I_{ik}^{m-1} = \phi \binom{n}{\phi} \tag{2-5}$$

worin ϕ durch (1-23) definiert wird. Aus (5) folgt dann, dass die Definition (3) in Übereinstimmung mit der Normierung (1-5) der Intensitäten ist.

Beweis

Wenn wir wieder mit F_+ und F_- die Operatoren $F_1 + i F_2$ und $F_1 - i F_2$ bezeichnen, dann folgt aus der Definition (3):

$$I_{ij}^{m-1} = 4 |(\psi_j^{m-1}, F_1 \psi_i^m)|^2 = |(\psi_j^{m-1}, (F_+ + F_-) \psi_i^m)|^2.$$

Da der Vektor $F^+ \psi_i^m$ zum Quantenzahlwert $m + 1$ gehört, folgt:

$$I_{ji}^{m-1} = |(\psi_j^{m-1}, F_- \psi_i^m)|^2.$$

Die Normen der Vektoren $F^+ \psi_k^m$ und $F^- \psi_k^m$ berechnen sich nach:

$$\begin{aligned} \|F_+ \psi_k^m\|^2 &= \sum_j |(\psi_k^m, F_- \psi_j^{m+1})|^2 = \sum_j I_{kj}^m \\ \|F_- \psi_k^m\|^2 &= \sum_i |(\psi_i^{m-1}, F_- \psi_k^m)|^2 = \sum_i I_{ik}^{m-1}. \end{aligned}$$

Nun folgt aus:

$$[F_+, F_-] = 2 F_3 \quad (2-6)$$

$$2m = (\psi_k^m [F_+, F_-] \psi_k^m) = \|F_- \psi_k^m\|^2 - \|F_+ \psi_k^m\|^2 = \sum_i I_{ik}^{m-1} - \sum_j I_{kj}^m.$$

(5) ergibt sich aus (4) durch einen Induktionsschluss. Die Verankerung der Induktion geschieht, indem man in (4) für m den Wert $n/2$ einsetzt. Damit erhält man nämlich direkt die Beschränkung von (5) auf diesen Spezialfall. Dann folgt aus (4) durch Summation über k :

$$\sum_{i,k} I_{ik}^{m-1} = 2m \binom{n}{p} + \sum_{i,k} I_{ik}^m.$$

Nach Induktionsvoraussetzung ist:

$$\sum_{i,k} I_{ik}^m = (p+1) \binom{n}{p+1} = \left(-m + \frac{n}{2}\right) \binom{n}{p}.$$

Also:

$$\sum_{i,k} I_{ik}^{m-1} = 2m \binom{n}{p} + \left(-m + \frac{n}{2}\right) \binom{n}{p} = p \binom{n}{p} \quad \text{q. e. d.}$$

Die Intensitätsrelationen (4) lassen sich in Termen der Streckenkomplextopologie wie folgt formulieren:

Das Skalarprodukt zwischen der Intensitätskette und dem Korand eines Punktes a_i^m besitzt den Wert $2m$:

$$(\delta a_i^m, y^I) = 2m. \quad (2-4')$$

Da (6) und (1-33) die einzigen Relationen sind, die zwischen den Drehimpulskomponenten bestehen müssen, sind (2-4) die einzigen Gleichungen, welchen eine allgemeine Kette aus $\overline{A^I(\vartheta_A)}$ genügt. Die Formeln (2.4') sagen daher aus, dass $\overline{A^I(\vartheta_A)}$ mit einer zum Zyklenraum parallelen Hyperebene V zusammenfällt:

$$\overline{A^I(\vartheta_A)} \equiv V = y_0^I + Z. \quad (2-7)$$

Als Repräsentanten y_0^I wählen wir diejenige Kette, welche jedem Übergang vom Typus $m \leftrightarrow m+1$ dieselbe Intensität zuordnet. Wie man auf Grund der Beziehungen (5) leicht einsieht, ist das die Kette:

$$y_0^I = \sum_{p=0}^{n-1} \frac{p+1}{\binom{n}{p}} d^m \quad (2-8)$$

mit:

$$d^m = \sum_i b_i^m.$$

Da die Rekursionformel:

$$d^m = - \sum_i \delta a_i^m + d^{m-1} \tag{2-9}$$

gültig ist, folgt, dass die Kette y_0^I ein Korand ist und daher orthogonal auf Z steht. Es sei nun T eine Transformation aus π_y , die V in sich überführt. Da T eine orthogonale Transformation ist, folgt einerseits, dass y_0^I Eigenvektor zum Eigenwert 1 von T ist:

$$T y_0^I = y_0^I \tag{2-10}$$

und andererseits, dass Z bei T in sich übergeht:

$$T Z = Z. \tag{2-11}$$

Die beiden Gleichungen implizieren, dass T entweder zu π_y^m gehört, oder aber generell die Werte m und $-m$ der magnetischen Quantenzahl vertauscht. Einen typischen Repräsentanten der Transformationen mit dieser Eigenschaft bezeichnen wir mit $(m | -m)$. Diese Konsequenz lässt sich sogar aus Gleichung (11) allein ziehen, das heisst es gilt das

Lemma 1

Eine Transformation T aus π_y , welche den Zyklenraum invariant lässt, gehört bis auf die Multiplikation mit $(m | -m)$ zu π_y^m (führt also insbesondere die Kette y_0^I in sich über).

Beweis

Zunächst führt T als orthogonaler Operator auch den Korandraum in sich über. $\delta a^{-n/2} = d^{-n/2}$ ist mit $\delta a^{+n/2}$ ein Korand der kleinstmöglichen von Null verschiedenen Länge und da bei T die Länge erhalten bleibt, ist:

$$\text{entweder: } T \delta a^{-n/2} = \delta a^{-n/2}$$

$$\text{oder: } T \delta a^{-n/2} = - \delta a^{+n/2}.$$

Als Folge davon, dass bei T der Zyklenraum in sich übergehen soll, ergibt sich, dass die Invarianz von $d^{m'}$ für $m' \leq m - 1$ diejenige von d^m impliziert:

$$\begin{aligned} T d^{m'} &= d^{m'}; & m' \leq m - 1 &\Rightarrow T d^m = d^m \\ T d^{m'} &= d^{-(m'+1)}; & m' \leq m - 1 &\Rightarrow T d^m = d^{-(m+1)}, \end{aligned} \tag{2-12}$$

denn sonst gingen Grundkreise vom Typus:

$$\overline{(a_i^{m-1} a_k^m)} \overline{(a_k^m a_j^{m+1})} \overline{(a_j^{m+1} a_q^m)} \overline{(a_q^m a_i^{m-1})}$$

bei T nicht wieder in solche über.

Mit Hilfe der Formel:

$$\sum_i \delta a_i^m = d^{m-1} - d^m$$

folgt man daraus sofort für ein zulässiges $T \in \pi_y$:

$$\left. \begin{array}{l} \text{entweder: } T \sum_i \delta a_i^m = \sum_i \delta a_i^m \\ \text{oder: } T \sum_i \delta a_i^m = - \sum_i \delta a_i^{-m}. \end{array} \right\} \quad (2-13)$$

Aus (13) folgt:

$$\mu \left(\sum_i T \delta a_i^m \right) = \mu \left(\sum_i \delta a_i^m \right) = \sum_i \mu \left(\delta a_i^m \right) = \sum_i \mu \left(T \delta a_i^m \right),$$

was (wieder unter Berücksichtigung von (13)) bedeutet, dass $T \delta a_i^m$ sich nur aus Strecken zusammensetzen kann, die auch in $T \sum_i \delta a_i^m$ vorkommen. Daraus und aus der Feststellung, dass $T \delta a_i^m$ wieder ein Korand gleicher Länge sein muss, ergibt sich schliesslich:

$$\begin{array}{l} \text{entweder: } T \delta a_i^m = \delta a_k^m \\ \text{oder: } T \delta a_i^m = - \delta a_k^{-m}, \end{array}$$

was auf Grund der Definition von π_y^m bedeutet, dass T bis auf die Multiplikation $(m | -m)$ zu dieser Gruppe gehört. q. e. d.

Da die Inversionsgruppe \mathfrak{J} im Raume der Intensitätsketten die Einheitsdarstellung erfährt, müssen wir zur Beschreibung der vollen Invarianzgruppe \mathfrak{B} noch diejenigen Transformationen aus \mathfrak{J} aufsuchen, welche:

$$A^F(\sigma) = \delta K_x$$

invariant lassen.

In diesen Zusammenhang gehört das

Lemma 2

Es sei K ein zusammenhängender Streckenkomplex mit folgender Eigenschaft:
Je zwei sich schneidende Kanten gehören zu einem Kreis der Länge q .

Dann gilt:

Die einzigen der Inversionsgruppe \mathfrak{J} angehörig Transformationen in K_y , welche den Raum der Koränder in sich überführen, sind die Identität und die Inversion *aller* Strecken.

Beweis

Zum Beweis dieses Lemmas benötigen wir noch einen Begriff der Streckenkomplextopologie.

Definition

Unter einer q -Kreiskette verstehen wir eine (geordnete) Folge von Kreisen $\bar{z}^1, \bar{z}^2, \bar{z}^3, \dots, \bar{z}^s$ der Länge q derart, dass der Durchschnitt zweier aufeinanderfolgender Kreise eine Kante ist.

Es sei $Q \in \mathfrak{J}$ und $Q \delta K_x = \delta K_x$. Da die Transformation Q orthogonal ist, führt sie auch den Zyklenraum in sich über. \bar{b}_i und \bar{b}_k seien zwei beliebige Kanten von K und $a_i \in \bar{b}_i, a_k \in \bar{b}_k$ je einer ihrer Eckpunkte. Da der Komplex zusammenhängend ist, existiert ein Weg von a_i nach a_k , das heißt eine Folge von Kanten:

$$\bar{b}_i = \bar{b}^1, \dots, \bar{b}^s = \bar{b}_k$$

mit der Eigenschaft, dass:

$$\bar{b}^j \cap \bar{b}^{j+1} = a_v \text{ (Eckpunktes des Komplexes } K)$$

$$\bar{b}^j \cap \bar{b}^i = \phi \text{ falls } |i - j| \neq 1.$$

Zwei aufeinanderfolgende Kanten \bar{b}^j und \bar{b}^{j+1} bestimmen ihrerseits wegen der vorausgesetzten Eigenschaft des Komplexes K einen Kreis \bar{z}^j der Länge q , der mit \bar{z}^{j+1} die Kante \bar{b}^{j+1} gemeinsam hat. Durch den Weg von a_i nach a_k wird daher eine q -Kreiskette bestimmt, welche die beiden Kanten \bar{b}_i und \bar{b}_k enthält. Eine Umorientierung der Strecke b_i induziert, sollen dabei alle den Kreisen \bar{z}^j zugeordnete Zyklen z^j wieder in Zyklen übergehen, notwendigerweise eine solche von b_k und da b_i und b_k zwei beliebige Strecken des Komplexes K sind, ist damit das Lemma bewiesen. q. e. d.

Der in 1.4 beschriebene Zustandskomplex der Protonenresonanzspektroskopie besitzt tatsächlich die im Lemma vorausgesetzten Eigenschaften, wenn $q = 4$ gesetzt wird. So definieren etwa die beiden Kanten:

$$\overline{(a_i^m a_k^{m+1})} \text{ und } \overline{(a_i^m a_j^{m+1})}$$

den folgenden Kreis der Länge 4:

$$\overline{(a_i^m a_k^{m+1})} \overline{(a_k^{m+1} a_1^{m+2})} \overline{(a_1^{m+2} a_j^{m+1})} \overline{(a_j^{m+1} a_i^m)} - \frac{n}{2} \leq m \leq \frac{n}{2} - 2.$$

Ersetzt man darin überall $m + d$ durch $m - d$, so erhält man dieselbe Aussage für den ergänzenden Variationsbereich von m :

$$-\frac{n}{2} + 2 \leq m \leq \frac{n}{2}.$$

Damit haben wir den folgenden Satz bewiesen:

Satz 2

Die Invarianzgruppe der Teilmenge $\delta K_x \times V$ von $K_y \times K_y$ wird erzeugt durch die Permutationsgruppe π_y^m , die generelle Vertauschung $(m | -m)$ der Quantenzahlwerte m und $-m$, sowie durch die Inversion J aller Basiselemente.

Wir behaupten nun

Satz 3

Die Invarianzgruppe \mathfrak{B}' von $G^F \times G^I$ ist Untergruppe von \mathfrak{B} .

Beweis

Wir zeigen im Prinzip, dass zwischen den Intensitäten ausser den Relationen (4) keine allgemeinen (das heisst vom speziellen Hamiltonoperator unabhängigen) linearen Beziehungen bestehen. Dies bedeutet, dass die lineare Hülle der Menge $G^I - y_1^I$, wo y_1^I eine beliebige Kette aus G^I bedeutet, mit Z zusammenfällt:

$$Z = \{G^I - y_1^I\} \quad \{A\} = \text{lineare Hülle von } A .$$

Es sei T eine lineare Transformation, welche G^I in sich überführt. Dann ist offenbar:

$$T Z = \{T G^I - T y_1^I\} = \{G^I - T y_1^I\} = Z$$

eine Gleichung, welche mit Formel (11) übereinstimmt. Mit Lemma 1 folgt daraus die gewünschte Teilaussage von Satz 3.

Lineare Beziehungen zwischen den Intensitäten von der erwähnten Art könnten a priori auf Grund der Zugehörigkeit von H zu einem echten Unterraum von σ gelten. Wir zeigen aber:

Lemma 3

Ausser den Intensitätsrelationen (4) kann es keine vom speziellen Hamiltonoperator unabhängigen linearen Relationen zwischen den Intensitäten geben.

Beweis des Lemmas (indirekt)

Da N die ganze Operatorenalgebra zu V^p erzeugt (vergleiche Abschnitt 1.3), müssten solche Relationen symmetrisch sein in bezug auf die neben m auftretenden Indizes. Die einzigen Beziehungen dieser Art, welche weder von den Intensitätsrelationen (4) abhängig sind, noch ihnen widersprechen, sind:

1. Die Gleichheit aller Intensitäten, die zu einem bestimmten Quantenzahlübergang $m/m + 1$ gehören.
2. Die Summe:

$$\sum_j I_{kj}^{m-1} \tag{2-14}$$

besitzt für irgend einen Wert der Quantenzahl m einen vom Index k unabhängigen Wert a .

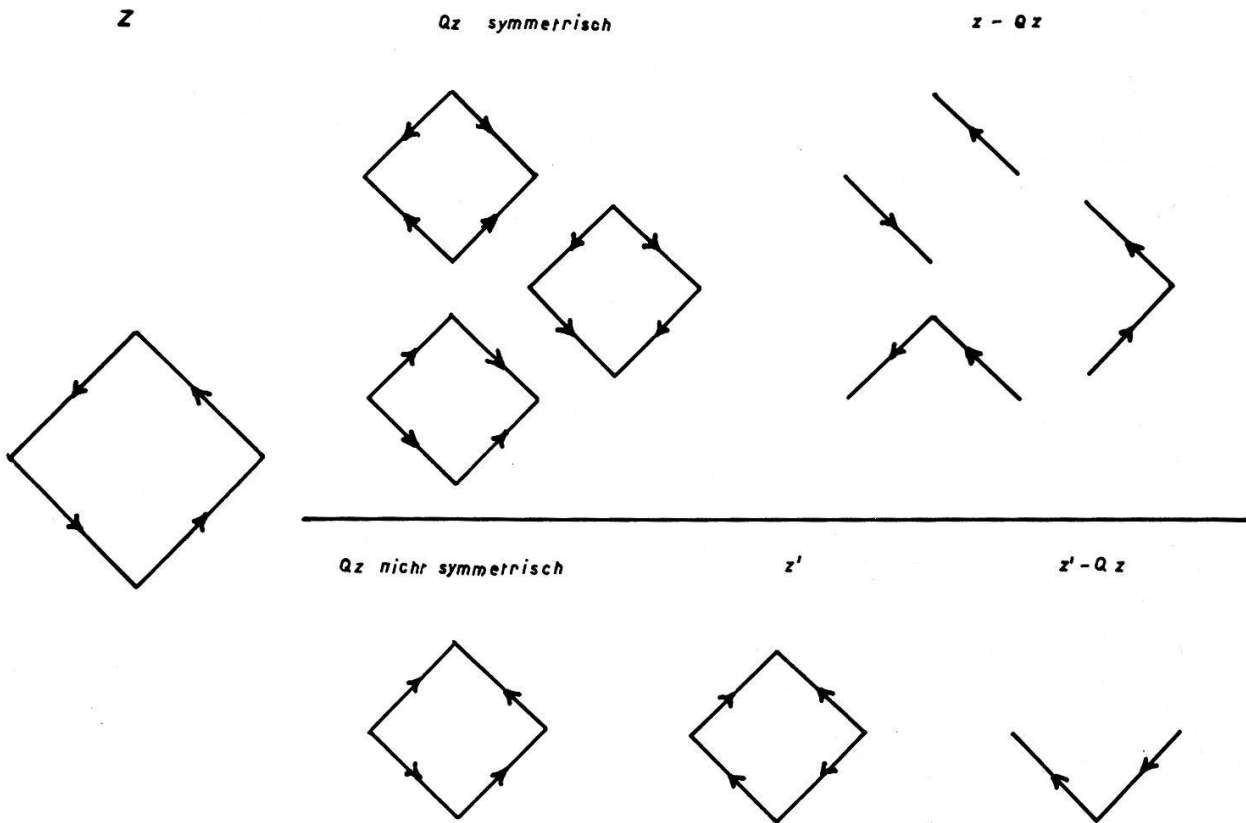
Der erste Fall kann sofort auf den zweiten zurückgeführt werden, denn wenn alle Intensitäten zu den Übergängen $m/m + 1$ übereinstimmen, folgert man aus (5):

$$\sum_j I_{kj}^{m-1} = p .$$

Um die zweite Möglichkeit auszuschliessen, halte man sich vor Augen, dass die Festlegung der Summe (14) wegen der Gültigkeit der Gleichungen (4) den Wert der entsprechenden Summe zum Quantenzahlübergang $m - 2/m - 1$ determiniert.

Die Intensitäten zum Übergang $(-n/2)/(-n/2 + 1)$ können aber auf Grund der Zugehörigkeit von H zu einem echten Teilraum N von \mathfrak{A} in keiner Weise eingeschränkt werden, da, wie wir im Teil III der Arbeit (Beweis zu Satz 6) erkennen werden, die Gesamtheit der \mathfrak{A}^1 -Komponenten von Operatoren aus N mit dem Raum S^1 aller symmetrischer Operatoren zum Eigenraum V^1 von F_3 identisch ist. q. e. d.

Um den Beweis von Satz 3 zu vervollständigen, haben wir noch zu zeigen, dass jede Transformation Q aus der Inversionsgruppe \mathfrak{S} , welche G^F invariant lässt, auch δK_x in sich überführt. Dazu äquivalent ist wegen der Orthogonalität von Q der Nachweis, dass jede auf G^F orthogonal stehende Kette bei Q wieder in eine solche übergeht. Wie können wir nun G^F als Teilmenge von K_y charakterisieren? Die einzige Eigenschaft, die wir neben derjenigen, Teilmenge von δK_x zu sein, noch benützen werden, ist ihre Invarianz unter π_y^m .



Figur 2

Mit z bezeichnen wir den einem Grundkreis des Komplexes zugeordneten Zyklus:

$$z = (a_i^m a_k^{m+1}) + (a_k^{m+1} a_j^{m+2}) - (a_p^{m+1} a_j^{m+2}) - (a_i^m a_p^{m+1}). \quad (2-15)$$

Die Kette Qz besteht aus denselben Kanten, eventuell mit der inversen Orientierung versehen. Die neben den trivialen Beispielen $Qz = z$ und $Qz = -z$ möglichen transformierten Ketten lassen sich wie folgt klassifizieren.

1. Man erhält Qz aus z oder $-z$ durch Umorientierung einer einzigen Strecke.
2. Man erhält Qz aus z durch Umorientierung zweier zusammenhängender Strecken.
3. Man erhält Qz aus z durch Umorientierung zweier durchschnittsfremder Strecken.

Im Fall 2. lässt sich noch eine feinere Unterscheidung vornehmen:

- 2a. Die beiden Strecken gehören zu demselben
- 2b. nicht zu demselben Quantenzahlübergang.

Nennen wir eine Kette vom Typus Qz *symmetrisch*, falls sie bei Vertauschung von a_k^{m+1} und a_p^{m+1} in sich oder in die negative Kette übergeht, so überlegt man sich, dass die unter 2. und 3. eingeordneten Ketten symmetrisch sind, während die unter 1. beschriebenen Ketten diese Eigenschaft nicht besitzen.

Im symmetrischen Fall konstruieren wir die Kette $z - Qz$. Im Fall 1. dagegen bilden wir durch Vertauschung der zu $m + 1$ gehörigen beiden Eckpunkte eine neue Kette z' und definieren dann die Kette $z' - Qz$. Wegen den erwähnten Eigenschaften der Menge G^F (Teilmenge von δK_x , Invarianz unter π_y^m) müssen die so konstruierten Ketten orthogonal auf G^F stehen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } (z - Qz, y^F) = (\partial(z - Qz), x^E) = 0, \\ \text{b) } (z' - Qz, y^F) = (\partial(z' - Qz), x^E) = 0. \end{array} \right\} \quad (2-16)$$

In den Fällen 1. und 2a. verlangt die Gleichung (16) die Übereinstimmung zweier Energieterme zu einem bestimmten Wert von m , was auf Grund von Satz 1 aus 1.3 nicht allgemein zutreffen kann. Im Fall 2b. folgt die Gleichheit zweier Energieterme zu m und $m + 2$

$$E_i^{m+2} = E_k^m.$$

Da aber die zu einem bestimmten Wert der Quantenzahl m gehörigen Energieterme in keiner Weise voneinander ausgezeichnet sind, würde dies wieder das Zusammenfallen von zum *gleichen* Wert von m gehörigen Energieterme bedingen.

Schliesslich führt man Fall 3. wie folgt auf den Fall 2a. zurück: Ersetzt man in $y = z - Qz = b_i - b_k$ die eine Strecke b_i durch eine andere mit demselben Anfangspunkt, so erhält man eine neue Kette y' , die immer noch auf G^F orthogonal stehen muss. Dasselbe gilt auch von der Kette $y - y'$, die aber wieder von demselben Typus ist, wie die Kette $z - Qz$ im Falle 2a. Damit ist Satz 3 bewiesen.

Wir gelangen zur Formulierung von

Hauptsatz 1

Die Abbildung C ist im allgemeinen vierdeutig umkehrbar. Die vier mit dem gegebenen Absorptionsspektrum verträglichen Kettenpaare gehen durch Vertauschung von m und $-m$ und die Inversion der Frequenzkette auseinander hervor.

Über die in den Sätzen 2 und 3 enthaltenen Aussagen hinaus wurde dabei benützt, dass sogar $\mathfrak{B}' = \mathfrak{B}$ ist, oder in andern Worten, dass die Transformationen $(m | -m)$ und J die Paarmenge $G^F \times G^I$ tatsächlich in sich transformieren. Um dies einzu-

sehen, überlege man sich, dass zwei Hamiltonoperatoren, die durch Zeitumkehr auseinander hervorgehen und welche nach 1.1 dasselbe Absorptionsspektrum definieren, zu zwei verschiedenen Kettenpaaren Anlass geben, die durch generelle Vertauschung von m und $-m$ ineinander übergehen. Der Grund dafür liegt darin, dass die Zeitumkehr am Spinraum durch einen Operator dargestellt wird, der generell die Eigenräume von F_3 zu den Eigenwerten m und $-m$ vertauscht.

Ebenso bestimmen H und $-H$, welche zu zueinander inversen Frequenzketten Anlass geben, dasselbe Absorptionsspektrum.

Eine Konsequenz des Hauptsatzes, die unmittelbar praktische Bedeutung besitzt, ist das folgende

Korollar zum Hauptsatz 1

Durch das Absorptionsspektrum ist das Energiespektrum im allgemeinen bis auf Spiegelung am Nullpunkt eindeutig bestimmt.

Dabei genügt es im allgemeinen zur Bestimmung des Energiespektrums die Zuordnung der Linien zum Zustandskomplex so zu treffen, dass die Zyklenbedingungen (1-39) für die Frequenzen und die Intensitätsrelationen (4) erfüllt sind.

Das Korollar folgt aus dem Hauptsatz unter Benützung der Bemerkung, dass für einen Hamiltonoperator aus N gilt:

$$S \phi(H) = (x^E, c_0) = 0$$

(c_0 = Kette mit lauter übereinstimmenden Komponenten) und dass daher durch die Frequenzkette die Energiekette eindeutig bestimmt wird. Während Frequenzketten, die durch die Transformation ($m \mid -m$) auseinander hervorgehen, zu demselben Energiespektrum (vgl. dessen Definition) führen, bedeutet die Inversion der Frequenzkette die Spiegelung des Energiespektrums am Nullpunkt.

III. Beziehungen zwischen den phänomenologischen Parametern und dem Energiespektrum. Die Forminvarianzgruppe des Hamiltonoperators (Die Abbildung A)

3.1. Die Problemstellung

Im Teil II dieser Arbeit haben wir uns bemüht, zu zeigen, dass diejenige Information, die im experimentellen Absorptionsspektrum enthalten ist, im allgemeinen hinreicht, um das Energiespektrum bis auf Spiegelung am Nullpunkt eindeutig zu bestimmen. Um das eingangs aufgestellte Theorem zu beweisen, werden wir nun noch die Richtigkeit des folgenden Satzes nachweisen:

Hauptsatz 2

Die einzigen Operatoren aus N , welche dasselbe Energiespektrum definieren wie ein allgemeiner Hamiltonoperator der Form (1-1) gehen aus diesem durch eine Permutation der Teilchen oder mittels der Zeitumkehr hervor.

Da nun zwei symmetrische Operatoren genau dann dasselbe Eigenwertspektrum besitzen, wenn sie zueinander orthogonal ähnlich sind, müssen wir nach der Gesamtheit \mathfrak{S} der Ähnlichkeitstransformationen mit orthogonalen Operatoren im Spinraum P fragen, welche den Unterraum N der symmetrischen Operatoren σ von \mathfrak{A} in sich transformiert. Diese Gesamtheit \mathfrak{S} bildet eine Gruppe, welche wir als *Forminvarianzgruppe* des Hamiltonoperators (1-1) bezeichnen wollen. Eine zum Hauptsatz äquivalente Formulierung ist die folgende:

Korollar zum Hauptsatz 2

Die Forminvarianzgruppe \mathfrak{S} des Hamiltonoperators (1-1) wird durch die Zeitumkehr und die symmetrische Gruppe der Teilchen erzeugt. In dieser Form wollen wir den Hauptsatz beweisen.

3.2. *Die Forminvarianzgruppe (\mathfrak{G}) eines allgemeinen symmetrischen Operators aus \mathfrak{A}*

Satz 1

Die Forminvarianzgruppe \mathfrak{S} des Hamiltonoperators (1-1) ist Untergruppe der Forminvarianzgruppe \mathfrak{G} eines allgemeinen Operators aus \mathfrak{A} .

Beweis

Es sei $Y \in \sigma$. Da N ganz \mathfrak{A} erzeugt, ist Y eine ganze rationale Funktion f einer Basis B_1, \dots, B_r von N :

$$Y = f(B_1, \dots, B_r) \quad r = \frac{1}{2}n(n+1). \quad (3-1)$$

Es sei ferner

$$J_L(X) = L X \tilde{L} \quad X = \text{allgemeiner Operator in } P \quad (3-2)$$

eine Ähnlichkeitstransformation mit einem orthogonalen Operator L im Spinraum P . Dann ist:

$$J_L(Y) = f(J_L(B_1), \dots, J_L(B_r)). \quad (3-3)$$

Falls nun $J_L \in \mathfrak{S}$, folgt aus (3), dass $J_L(Y)$ wieder dem Erzeugnis \mathfrak{A} von N angehört. Da zudem L als orthogonal vorausgesetzt wurde, ist $J_L(Y) \in \sigma$ und daher $J_L \in \mathfrak{G}$.
q. e. d.

Auf analoge Weise sieht man ein, dass \mathfrak{G} Untergruppe der Automorphismengruppe von \mathfrak{A} ist. Wir werden also darauf geführt nach der Automorphismengruppe einer direkten Summe von vollen Matrixringen über dem Körper der reellen Zahlen zu fragen.

Satz 2

Die Automorphismengruppe einer direkten Summe von vollen Matrixringen ist semidirektes Produkt des Normalteilers ϑ der innern Automorphismen mit einer Untergruppe ϱ , welche die isomorphen Matrixringe unter sich permutiert.

Satz 2 ist die Zusammenfassung der nachstehenden beiden Sätze:

Satz 3

Jeder Automorphismus einer direkten Summe von vollen Matrixringen, welcher das Zentrum elementweise fest lässt, ist ein innerer.

Satz 4

Jeder Automorphismus einer Algebra von Diagonalmatrizen permutiert deren Basisidempotente.

Beweis zu Satz 3

Es sei

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_1 + \dots + \mathfrak{A}_r$$

die direkte Summe der Matrixringe \mathfrak{A}_i und ε_i ($i = 1, \dots, r$) die Basisidempotenten des Zentrums von \mathfrak{A} . Ferner sei α ein Automorphismus von \mathfrak{A} , welcher das Zentrum elementweise fest lässt. Ein Element $X \in \mathfrak{A}_i$ wird durch die Gleichung:

$$X \varepsilon_i = X$$

charakterisiert. Durch Ausüben von α gemäss:

$$\alpha(X \varepsilon_i) = \alpha(X) \varepsilon_i = \alpha(X)$$

folgt, dass die α einzelnen Matrixringe invariant lässt. Wir haben also lediglich noch zu beweisen, dass jeder Automorphismus einer vollen Matrixalgebra ein innerer ist. Dies besorgte schon H. WEYL in Literaturstelle (6). Wir geben hier einen kurzen Abriss seines Beweises. WEYL zeigt zunächst, dass die Eigenwerte einer Matrix bei einem Automorphismus invariant bleiben. Dies bedeutet, dass die Bildmatrix G^* einer vorgegebenen Diagonalmatrix G mit lauter verschiedenen, dem Grundkörper angehörigen Eigenwerten zu dieser ähnlich ist. Durch die Ähnlichkeitstransformation mit der Matrix A , welche G^* in G überführt, wird ein innerer Automorphismus der Matrixalgebra definiert, den WEYL mit dem ursprünglich gegebenen $X \rightarrow X^*$ zusammensetzt. Von diesem zusammengesetzten Automorphismus weist er dann nach, dass er wieder ein innerer ist und zwar erzeugt durch eine Diagonalmatrix A_0 . Also folgt dann, dass auch der ursprünglich gegebene ein innerer sein muss.

Beweis zu Satz 4

Es seien $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r$ die Basisidempotenten einer Algebra \mathfrak{A}' von Diagonalmatrizen und $X \rightarrow X^*$ ein Automorphismus von \mathfrak{A}' . Setzt man ε_i^* an als:

$$\varepsilon_i^* = \sum_{k=1}^r \alpha_i^k \varepsilon_k$$

so folgt aus $\varepsilon_i^{*2} = \varepsilon_i^*$:

$$\alpha_i^k (\alpha_i^k - 1) = 0 \text{ oder } \alpha_i^k = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$$

Ferner ergibt sich aus der Tatsache, dass die Einheitsmatrix bei einem Automorphismus fest bleibt:

$$1 = \sum_{i=1}^r \varepsilon_1^* = \sum_{i,k} \alpha_i^k \varepsilon_k = \sum_k \varepsilon_k = 1$$

und hieraus durch Multiplikation mit ε_j :

$$\sum_{i=1}^r \alpha_i^j = 1$$

das heisst jede Zeile der Matrix α_i^j muss genau eine 1 enthalten. Da zudem die Abbildung $X \rightarrow X^*$ eine Abbildung von \mathfrak{A} auf sich sein soll, darf die Matrix nicht singulär sein, was unter Berücksichtigung des Vorangegangenen bedeutet, dass sie eine Permutationsmatrix sein muss. q. e. d.

Es sei nun A ein Automorphismus einer direkten Summe von Matrixringen über den reellen Zahlen, bei welchem die Basisidempotenten ε_i des Zentrums die Permutation q erfahren. Ferner sei Q derjenige Automorphismus von \mathfrak{A} , der dadurch definiert wird, dass man die Komponenten $Y_i \in \mathfrak{A}_i$ eines beliebigen Elementes $Y \in \mathfrak{A}$ der Permutation q unterwirft. Dann ist:

$$Q^{-1} A = J$$

ein innerer Automorphismus, da er das Zentrum fest lässt (Satz 3). Jeder Automorphismus erlaubt daher die Darstellung:

$$A = Q J.$$

wobei der Durchschnitt aller Q 's und aller J 's nur die Identität enthält. Ferner lässt mit J auch $Q J Q^{-1}$ das Zentrum fest, ist also wieder ein innerer Automorphismus. Diese Feststellungen enthalten Satz 2.

Aus Satz 2 folgert man unmittelbar, unter Berücksichtigung, dass ein Permutationsoperator orthogonal ist:

Satz 5

Die Untergruppe \mathfrak{G} der Automorphismengruppe der Algebra \mathfrak{A} , welche den Unterraum σ der symmetrischen Operatoren invariant lässt, ist semidirektes Produkt des Normalteilers \mathfrak{D}' der durch orthogonale Elemente von \mathfrak{A} erzeugten innern Automorphismen mit der Untergruppe \mathfrak{Q} der äussern Automorphismen von \mathfrak{A} .

3.3. Die Bestimmung derjenigen Transformationen der Forminvarianzgruppe \mathfrak{S} , die zu den innern Automorphismen (\mathfrak{D}') von \mathfrak{A} gehören

Die Gesamtheit der Transformationen aus \mathfrak{S} , die innere Automorphismen von \mathfrak{A} definieren, bildet einen Normalteiler \mathfrak{S}' von \mathfrak{S} .

Wir wiederholen einige Bezeichnungen: Der Spinraum P zerfällt unter der Drehgruppe um die 3-Achse in Teilräume äquivalenter Darstellungen:

$$P = \bigoplus_{p=0}^n V^p. \tag{3-4}$$

wobei

$$p = m + \frac{n}{2}. \tag{3-5}$$

Der Raum N der Operatoren der Form (1-1) erzeugt den Endomorphismenring \mathfrak{A} von P unter der Drehgruppe um die 3-Achse, der, seiner Definition gemäss, in eine direkte Summe von vollen Operatorenalgebren \mathfrak{A}^p zu den Räumen V^p zerfällt:

$$\mathfrak{A} = \bigoplus_{p=0}^n \mathfrak{A}^p.$$

Mit σ bezeichnen wir den Raum der symmetrischen Operatoren aus \mathfrak{A} , während S^p den Raum der symmetrischen Operatoren in V^p symbolisieren soll.

Wir beweisen zunächst:

Satz 6

Es sei \mathfrak{S}'_1 die Gruppe der auf S^1 beschränkten Transformationen von \mathfrak{S}' . Dann ist:

$$\mathfrak{S}' \cong \mathfrak{S}'_1.$$

Beweis

Wir haben zu zeigen, dass die Abbildung:

$$\varphi_1 : N \rightarrow S^1, \tag{3-7}$$

welche jedem Element $H \in N$ seine Komponente $H^1 \in S^1$ zuordnet, ein Operatorisomorphismus bezüglich \mathfrak{S}' von N auf S^1 ist. Die Eigenschaft der Operatorhomomorphie folgt einfach aus der Feststellung, dass der Raum S^1 bei \mathfrak{S}' invariant bleibt. Bezeichnen wir mit E_{ki} denjenigen Operator aus \mathfrak{A}^1 , der die Basisfunktion:

$$t_i = \beta(1) \dots \beta(i-1) \beta(i+1) \dots \beta(n-1) \beta(n) \alpha(i) \tag{3-8}$$

auf die Funktion:

$$t_k = \beta(1) \dots \beta(k-1) \beta(k+1) \dots \beta(n-1) \beta(n) \alpha(k)$$

und das durch die Produktfunktionen definierte Komplement von (8) in V^1 auf 0 abbildet, so ist offenbar: (ε^p = Einselement von \mathfrak{A}^p)

$$-2 (I_{i3})^1 = - (s_i)^1 = \sum_{j \neq i} E_{jj} - E_{ii} \tag{3-9}$$

$$2 (I_i I_k)^1 = (i k)^1 - 1/2 \varepsilon^1 = \frac{1}{2} \sum_j E_{jj} - (E_{ii} + E_{kk}) + E_{ik} + E_{ki}. \tag{3-10}$$

Diese Formeln zeigen, dass die Bilder der Basiselemente $\{I_{i3}, I_i I_k\}$ von N für $n > 2$ bei der Projektion (7) linear unabhängig bleiben. Dies ist für die Elemente $I_i I_k$ untereinander und in bezug auf die I_{i3} unmittelbar evident. Die gegenseitige lineare Unabhängigkeit der Operatoren $(I_{i3})^1$ beruht auf der Nichtsingularität der Matrix:

$$M_n = \begin{bmatrix} -1 & +1 & \cdot & \cdot & +1 \\ +1 & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & +1 \\ +1 & \cdot & \cdot & +1 & -1 \end{bmatrix}$$

für $n > 2$. Die Determinante von M_3 besitzt den Wert 4. Unter Benützung der Rekursionsformel:

$$\det M_n = - \frac{2^{n-4}}{n-3} \det M_{n-1}$$

erkennt man mittels eines einfachen Induktionsschlusses, dass die Determinante von M_n von Null verschieden ist.

Nun existieren $1/2 n(n+1)$ solche Basiselemente, eine Zahl, welche gerade mit der Dimension des Raumes S^1 übereinstimmt. Somit ist die Projektion φ_1 für $n > 2$ tatsächlich ein Operatorisomorphismus auf S^1 , womit Satz 6 bewiesen ist. q. e. d.

Folgende Begriffe spielen in der weiteren Untersuchung eine Rolle:

π = symmetrische Gruppe der n Teilchen

\mathfrak{A}_π lineare Hülle der darstellenden Operatoren von π am Spinraum P

$\mathfrak{A}_\pi^p = \mathfrak{A}_\pi \cap \mathfrak{A}^p$

$\mathfrak{S} = V^1 \oplus V^{n-1}$ (= Unterraum von P)

$\Sigma = S^1 \oplus S^{n-1}$ (= Unterraum von σ)

$\mathfrak{S}'_\Sigma =$ Gruppe der auf Σ beschränkten Transformationen von \mathfrak{S}'

$\mathfrak{A}_{\pi\mathfrak{S}} = \mathfrak{A}_\pi \cap (\mathfrak{A}^1 \oplus \mathfrak{A}^{n-1}) =$ lineare Hülle der darstellenden Operatoren von π am Teilraum \mathfrak{S} des Spinraums.

Satz 7

Die Gruppe \mathfrak{S}'_Σ enthält nur Ähnlichkeitstransformationen mit orthogonalen Elementen aus $\mathfrak{A}_{\pi\mathfrak{S}}$.

Beweis

Mit φ_2 bezeichnen wir entsprechend zu (7) die Projektion:

$$\varphi_2: N \rightarrow S^{n-1}, \quad (3-12)$$

welche jedem Element aus N seine Beschränkung H^{n-1} auf V^{n-1} zuordnet. Ebenso wie im Beweis von Satz 6 zeigt man, dass φ_2 ein Operatorisomorphismus bezüglich \mathfrak{S}' von N auf S^{n-1} darstellt.

$$\varphi = \varphi_2 \circ \varphi_1^{-1} \quad (3-13)$$

definiert dann einen Operatorisomorphismus von S^{n-1} auf S^1 . Explizite ist φ durch die Gleichungen:

$$\text{a) } \varphi(s_i^1) = s_i^{n-1}, \quad \text{b) } \varphi((ik)^1) = (ik)^{n-1} \tag{3-14}$$

und lineare Übertragung definiert. Durch die Festsetzung:

$$\varphi(a b) = \varphi(a) \varphi(b) \tag{3-15}$$

und die Forderung der allgemeinen Linearität lässt sich die Abbildung widerspruchsfrei zu einem Homomorphismus von \mathfrak{A}^1 auf \mathfrak{A}^{n-1} erweitern. Es sei nun $J_{\hat{L}}$ eine Transformation aus \mathfrak{S}'_{Σ} , also \hat{L} die Komponente des orthogonalen Operators L in $\mathfrak{A}^1 \oplus \mathfrak{A}^{n-1}$. Da φ einen Operatorisomorphismus darstellt, gilt für alle $X \in S^1$

$$\varphi(L^1 X \tilde{L}^1) = L^{n-1} \varphi(X) \tilde{L}^{n-1} \tag{3-16}$$

worin L^1 und L^{n-1} die Komponenten von L in den Teilalgebren \mathfrak{A}^1 und \mathfrak{A}^{n-1} bedeuten. Die durch (15) definierte Erweiterung φ des Operatorisomorphismus bezieht die Unterräume der symmetrischen Operatoren von \mathfrak{A}^1 und \mathfrak{A}^{n-1} eineindeutig aufeinander. Sie führt deshalb einen antisymmetrischen und infolgedessen auch einen orthogonalen Operator zu V^1 in einen ebensolchen zu V^{n-1} über. Diese Überlegungen zeigen, dass Gleichung (16) offenbar durch:

$$L^{n-1} = \varphi(L^1) \tag{3-17}$$

befriedigt wird, wenn wir wieder unter φ die durch (15) definierte Erweiterung des Operatorisomorphismus verstehen. (Auch $L^{n-1} = -\varphi(L^1)$ ist eine Lösung von (16), die jedoch denselben innern Automorphismus von \mathfrak{A} definiert wie $\varphi(L^1)$.) Der Operator L lässt sich somit darstellen als:

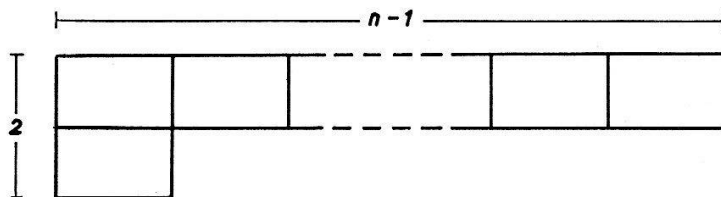
$$\hat{L} = L^1 + \varphi(L^1). \tag{3-18}$$

Wir haben jetzt nur noch zu zeigen, dass L^1 zu \mathfrak{A}^1_{π} gehört; dann impliziert nämlich Gleichung (18) unter Beachtung der Definitionsformeln (14b) und (15) von φ , dass \hat{L} ein Element von $\mathfrak{A}_{\pi \in}$ ist.

Gegenüber der symmetrischen Gruppe π zerfällt V^1 in zwei irreduzible Teilräume:

$$V^1 = W + W^{\perp} \tag{3-19}$$

wobei W zur totalsymmetrischen Darstellung gehört, während W^{\perp} die zum Young'schen Tableau:



Figur 3

gehörige Darstellung vermittelt.

Wir haben zu zeigen, dass falls J_L den Raum N in sich überführt, die Komponente L^1 von L den Raum W invariant lässt. Da L^1 orthogonal ist, folgt dann, dass L^1 auch W^\perp in sich überführt und dass daher L^1 zu \mathfrak{A}_π^1 gehört.

Um diesen Beweis zu führen benötigen wir folgende Hilfsformel:

$$n Sp_W(H) = (n - 1) Sp_0(H) + Sp_n(H). \tag{3-20}$$

$Sp_p(H)$, $Sp_W(H)$ bezeichnen dabei die Spuren von H über die Teilräume V^p bzw. W .

Zum Beweis der Formel (20) bemerken wir:

Jedes Element aus N lässt sich schreiben als:

$$H = \sum_{i=1}^n v_i (s_i)_P + \sum_{i < k} \omega_{ik} (ik)_P - 1/2 \left(\sum_{i < k} \omega_{ik} \right) E. \tag{3-21}$$

Ferner gilt:

$$- Sp_0(s_i) = Sp_n(s_i) = Sp_0((ik)) = Sp_n((ik)) = 1 \tag{3-22}$$

und:

$$a) Sp_W(s_i) = - \frac{n-2}{n} \quad b) Sp_W((ik)) = 1. \tag{3-23}$$

Von den Formeln (22) und (23) ist einzig (23a) nichttrivial; die folgenden Überlegungen dienen zu ihrem Beweis: Der Zerlegung (19) von V^1 angepasste Basisvektoren sind:

$$\left. \begin{aligned} u_i &= t_i - t_n \quad i = 1, \dots, n - 1 \text{ in } W^\perp \\ u_n &= \sum_{k=1}^n t_k \quad \text{in } W. \end{aligned} \right\} \tag{3-24}$$

Uns interessiert der Entwicklungskoeffizient μ_{in} von $s_i u_n$ bei u_n . $s_i u_n$ lässt sich schreiben:

$$s_i u_n = - u_n + 2 t_i. \tag{3-25}$$

Kennt man nun den Entwicklungskoeffizienten von t_i bei u_n , dann lässt sich die gesuchte Grösse leicht berechnen. Jener ergibt sich aber in der Matrix:

$$D_n = \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & 1 \\ -1 & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & 1 \end{bmatrix}.$$

deren Elemente durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} d_{ik} &= \delta_{ik} & i, k < n \\ d_{nk} &= -1 & k = 1, \dots, n - 1 \\ d_{in} &= +1 & i = 1, \dots, n - 1, n \end{aligned}$$

gegeben sind, als Adjunkt des Elementes d_{in} , dividiert durch die Determinante von D_n . Setzt man in D_n an Stelle der letzten Zeile die Summe aller Zeilen, so erhält man eine Dreiecksmatrix mit derselben Determinante, die sich dann leicht zu n berechnet:

$$\det D_n = n .$$

Um das Adjunkt von d_{in} zu berechnen, braucht man für $i < n$ den Wert einer Unterdeterminante der Art:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & 1 & 0 & & & \cdot \\ 0 & & & 0 & 1 & & 0 \\ \cdot & & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & & & & & 0 & 1 \\ -1 & \cdot & -1 & -1 & -1 & \cdot & -1 \end{vmatrix} .$$

Durch $n - 1 - i$ Transpositionen der Kolonnen macht man daraus eine Matrix mit der Determinante -1 , derart, dass die Unterdeterminante den Wert $(-1)^{n-i}$ besitzt. Dem Adjunkt kommt daher in jedem Fall der Wert $+1$ zu und der gesuchte Entwicklungskoeffizient lautet mithin in der Tat für alle s_i :

$$Sp_W(s_i) = \mu_{in} = \frac{2}{n} - 1 = -\frac{n-2}{n} .$$

Unter Benützung der Formeln (22) und (23) folgt nun aus (21):

$$Sp_W(H) = -\frac{n-2}{n} \sum v_i + 1/2 \sum_{i < k} \omega_{ik}$$

$$Sp_0(H) = -\sum v_i + 1/2 \sum_{i < k} \omega_{ik}$$

$$Sp_n(H) = +\sum v_i + 1/2 \sum_{i < k} \omega_{ik} .$$

Durch Elimination der Summen $\sum v_i, 1/2 \sum \omega_{ik}$ erhält man daraus (20).

Aus (20) folgt jetzt für $J_L \in \mathfrak{S}'$, also $L \in \mathfrak{A}$:

$$Sp_W(L H \tilde{L}) = Sp_W(H) \text{ für alle } H \in N . \tag{3-26}$$

Wenn wir mit P_W den orthogonalen Projektor von V^1 auf W bezeichnen, lässt sich (26) auch schreiben:

$$Sp_1(P_W L^1 H^1 \tilde{L}^1) = Sp_1(P_W H^1) .$$

Durch zyklische Vertauschung in der Spur auf der linken Seite der Gleichung erhält man dann:

$$Sp((\tilde{L}^1 P_W L^1 - P_W) H^1) = 0 , \tag{3-27}$$

eine Gleichung, welche für alle H^1 gelten muss. Da die Gesamtheit aller 1-Komponenten der Operatoren aus N mit S^1 übereinstimmt (vgl. Beweis zu Satz 6) folgt, dass der Operator:

$$\tilde{L}^1 P_W L^1 - P_W$$

bezüglich dem Frobenius-Skalarprodukt:

$$A, B \in \mathfrak{A}^1 \quad (A, B) \equiv Sp_1(A^+ B)$$

auf S^1 orthogonal steht, und da er selbst symmetrisch ist, ergibt sich:

$$[L_1, P_W] = 0, \quad (3-28)$$

eine Gleichung, welche in der Tat aussagt, dass L^1 den Raum W in sich transformiert.
q.e.d.

Satz 8

\mathfrak{S}_i enthält nur Ähnlichkeitstransformationen mit darstellenden Operatoren von Teilchenpermutationen an V^1 .

Beweis

Es seien \bar{E}_{ik} die analog zu den $E_{ik} \in \mathfrak{A}^1$ definierten Operatoren von \mathfrak{A}^{n-1} und ϕ die durch die Zuordnung:

$$E_{ik} \rightarrow \bar{E}_{ik} \quad (3-29)$$

induzierte lineare Abbildung von S^1 auf S^{n-1} . Da die Produktfunktionen in V^1 und V^{n-1} genau dieselbe Darstellung von \mathfrak{A}_π vermitteln, ist ϕ ein Operatorisomorphismus bezüglich der Gruppe der Ähnlichkeitstransformationen mit Elementen aus \mathfrak{A}_π und wegen Satz 7 auch bezüglich der Gruppe \mathfrak{S}' . Die Abbildung $\chi \equiv \varphi^{-1} \circ \phi$ von S^1 auf sich ist somit ein bezüglich \mathfrak{S}' zulässiger Automorphismus von S^1 .

Wir zerlegen nun S^1 gemäss:

$$S^1 = Z \dot{+} R \quad (3-30)$$

in zwei Unterräume Z und R , von welchen Z durch die s_i^1 und R durch die $(i k)^1$ aufgespannt werden soll. Z ist sogar eine kommutative Algebra. Für Elemente $z \in Z$ und $r \in R$ gilt dann offenbar:

$$\chi(z) = -z \quad \chi(r) = r. \quad (3-31)$$

Es seien nun $J_L \in \mathfrak{S}'$, J_{L^1} die Beschränkung von J_L auf S^1 und P_R, P_Z die Projektoren auf die entsprechenden Unterräume gemäss der Zerlegung (30). Dann ist einerseits wegen (31):

$$\chi(J_{L^1}(z)) = \chi(P_R J_{L^1}(z)) + \chi(P_Z J_{L^1}(z)) = P_R J_{L^1}(z) - P_Z J_{L^1}(z)$$

und andererseits wegen der Operatorisomorphieeigenschaft von bezüglich \mathfrak{S}' und (31):

$$\chi(J_{L^1}(z)) = J_{L^1}(\chi(z)) = -P_R J_{L^1}(z) - P_Z J_{L^1}(z).$$

Der Vergleich der beiden Formeln zeigt:

$$P_R J_{L^1}(z) = 0$$

oder:

$$J_{L^1}(z) = P_Z J_{L^1}(z). \tag{3-27}$$

(27) bedeutet, dass Z bei J_{L^1} in sich übergeht. Da aber Z eine Algebra von Diagonalmatrizen ist, permutiert nach Satz 4 ein zulässiges J_{L^1} die Basisidempotenten:

$$E_{ii} = 1/2 (\varepsilon^1 + s_i^1)$$

unter sich. Das zugehörige L^1 permutiert dann die Produktfunktionen unter sich und kann als treue Darstellung einer Teilchenpermutation gedeutet werden. q. e. d.

Aus den Sätzen 6 und 8 extrahiert man:

Satz 9

Die einzigen innern Automorphismen von \mathfrak{A} , die zur Forminvarianzgruppe \mathfrak{S} von H gehören sind diejenigen, die durch darstellende Operatoren von Teilchenpermutationen erzeugt werden.

3.4. Die Bestimmung derjenigen Transformationen der Forminvarianzgruppe, die zu den äussern Automorphismen (ϱ) von \mathfrak{A} gehören

Satz 10

Der einzige äussere Automorphismus von \mathfrak{A} , der zur Forminvarianzgruppe von H gehört, ist derjenige, der durch den darstellenden Operator der Zeitumkehr erzeugt wird.

Beweis

Um Satz 10 zu beweisen, bemerken wir, dass der Transitivitätsbereich τ unter der Gruppe der äussern Automorphismen des speziellen Elementes

$$F_3 = \sum_{i=1}^n I_{i3}$$

von N mit N nur die beiden Elemente F_3 und $-F_3$ teilt. Dies sieht man sofort ein, wenn man beachtet, dass der Durchschnitt $\tau \cap N$ die Darstellung:

$$\tau \cap N = \varphi_1^{-1}(\varepsilon^1 \cdot \tau)$$

erlaubt und dass $\varphi_1(\tau)$ nur die beiden Operatoren:

$$\left(-\frac{n}{2} + 1\right) \varepsilon^1 \text{ und } -\left(-\frac{n}{2} + 1\right) \varepsilon^1$$

enthält. Dabei ist φ_1 der durch (7) definierte Operatorisomorphismus von N auf S^1 . q. e. d.

Die Sätze 9 und 10 enthalten den zu beweisenden Hauptsatz 2.

Appendix

In diesem Abschnitt wollen wir einige Beziehungen betrachten, welche auf Grund der Zugehörigkeit des Hamiltonoperators zu einem echten Unterraum von σ gelten. Solche Beziehungen sind von grosser praktischer Bedeutung, einmal bei der Bestimmung von Frequenz- und Intensitätskette aus dem experimentellen Spektrum (Zuordnungsproblem), dann aber auch zur Verbesserung der Messwerte mittels der Methode der kleinsten Quadrate. Wir beschränken dabei unsere Betrachtung auf sowohl in den Intensitäten als auch in den Frequenzen *lineare* Relationen.

Durch Untersuchung der Teilspuren des Hamiltonoperators in den Räumen V^p erhält man eine Klasse von intensitätsfreien Beziehungen der erwähnten Art. Modulo den Vielfachen der Identität lässt sich der Hamiltonoperator als Linearkombination:

$$2H = \sum_i \Omega_i (s_i)_P + \sum_{i < k} J_{ik} (ik)_P \quad (\text{A-1})$$

schreiben. Aus den Gleichungen:

$$Sp_p(s_i) = \binom{n-1}{p-1} - \binom{n-1}{p} \quad Sp_p((ik)) = \binom{n-2}{p} + \binom{n-2}{p-2} \quad (\text{A-2})$$

worin wie sonst:

$$p = m + \frac{n}{2} \quad (\text{A-3})$$

folgt man:

$$2 Sp_p(H) = \left\{ \binom{n-1}{p-1} - \binom{n-1}{p} \right\} \sum_{i=1}^n \Omega_i + \left\{ \binom{n-2}{p} + \binom{n-2}{p-2} \right\} \sum_{i < k} J_{ik}. \quad (\text{A-4})$$

Unter Benützung einer geeigneten Normierung der Energie folgt daraus für den Mittelwert \bar{E}^m der zum Quantenzahlwert m gehörigen Energieterme:

$$\bar{E}^m = Sp_p(H) / \binom{n}{p} = \frac{m}{n} \sum_{i=1}^n \Omega_i + \frac{m^2}{n(n-1)} \sum_{i < k} J_{ik}. \quad (\text{A-5})$$

Daraus erhält man für die über die Übergänge $m \rightarrow m+1$ gemittelte Frequenz:

$$\bar{\nu}^m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Omega_i + \frac{2m+1}{n(n-1)} \sum_{i < k} J_{ik}. \quad (\text{A-6})$$

$\bar{\nu}^m$ erweist sich also als eine lineare Funktion von m und es gilt daher:

$$\boxed{\bar{\nu}^m = 1/2 (\bar{\nu}^{m-1} + \bar{\nu}^{m+1})}. \quad (\text{A-7})$$

Von diesem Typus gibt es $(n-2)$ unabhängige Relationen zwischen den Frequenzen. Eine davon abhängige Beziehung, die beim Dreispinsystem eine gewisse Rolle spielt,

erhält man direkt aus (4). Mit Hilfe der Relation:

$$\sum_{p=0}^n (-1)^p \binom{n}{p} = 0.$$

leitet man nämlich daraus ab:

$$\sum_{p=0}^n (-1)^p Sp_p(H) = 0. \tag{A-8}$$

Daraus folgt, dass die Energiekette orthogonal auf der Kette

$$\hat{y} = \sum_{p=0}^n (-1)^p \sum_{i=1}^{\binom{n}{p}} a_i^m$$

steht. Und da die Koeffizientensumme von \hat{y} verschwindet, \hat{y} sich also als Rand einer Kette \hat{x} schreiben lässt:

$$\hat{y} = \partial \hat{x}$$

besitzt diese Orthogonalitätsrelation die Gestalt:

$$(x^E, \hat{y}) = (x^E, \partial \hat{x}) = (y^F, \hat{x}) = 0. \tag{A-9}$$

Die explizite Form dieser Beziehung zwischen den Absorptionsfrequenzen hängt natürlich sehr von der Wahl der Kette \hat{x} ab, die ja nur bis auf Addition eines Zyklus bestimmt ist. Beim Dreispinsystem lässt sich für x eine beliebige Kette von folgendem Typus wählen:

$$\hat{x} = b^{-3/2} - b_1^{-1/2} - b_2^{-1/2} + b^{+1/2} \tag{A-10}$$

wobei der Durchschnitt von je zwei Kanten \bar{b} aus \hat{x} leer sein soll. Dadurch werden die Klassen äquidistanter Linienpaare, zu welchen die Zyklenbedingungen Anlass geben, noch vergrößert.

Da die Ketten vom Typus (10) von der gleichen Länge (vier) sind, wie die Grundzyklen des Zustandskomplexes, ist es möglich, sie durch Transformationen aus π_y in Zyklen überzuführen und umgekehrt, ohne dabei die Menge G^E zu verlassen: Dies ist der tiefere Grund dafür, dass die Kenntnis der Absorptionsfrequenzen beim Dreispinsystem in keinem Fall hinreicht um die Zuordnung der Linien zum Zustandskomplex in eindeutiger Weise zu treffen.

Die nächst komplizierteren Beziehungen von der hier betrachteten Art sind sowohl in den Intensitäten als auch in den Frequenzen genau vom ersten Grad. Man erhält sie durch Untersuchung der Teilspuren des Zeeman-Terms Z in den Räumen V^p . Bezeichnet man mit S^m das erste Moment aller Linien, welche zum Übergang $m \leftrightarrow m + 1$ gehören:

$$S^m = \sum v^m I^m \tag{A-11}$$

dann gilt nämlich:

$$Sp_p(Z) = S^{m-1} - S^m. \tag{A-12}$$

Dies folgt aus der leicht zu beweisenden Beziehung:

$$2 Z = [[H, F_+], F_-]. \quad (\text{A-13})$$

Aus der Gleichung:

$$Sp_p(Z) = \frac{m}{n} \binom{n}{p} \sum_i \Omega_i \quad (\text{A-14})$$

gewinnt man sofort die Rekursionsformel:

$$Sp_p(Z) = \frac{m}{m-1} \frac{n-p+1}{p} Sp_{p-1}(Z). \quad (\text{A-15})$$

(12) in (15) eingesetzt liefert die gesuchten Beziehungen:

$$n(2m-1)S^{m-1} = m(n-2(m-1))S^{m-2} + (m-1)(n+2m)S^m \quad (\text{A-16})$$

von welchen es $n-2$ unabhängige gibt.

Den beiden Herren Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD und Prof. H. PRIMAS möchte ich herzlich danken für die Freiheit und die grosszügige Unterstützung, die sie mir bei der Abfassung der vorliegenden Arbeit gewährten. Ebenso herzlicher Dank gebührt meinem Bruder MARTIN, von dem ich manche wertvolle Anregung zu dieser Arbeit empfangen durfte.

Ferner danke ich dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekt Nr. 2119) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) R. W. FESSENDEN und J. S. WAUGH, J. Chem. Phys. 31, 996 (1959).
- 2) S. CASTELLANO und J. S. WAUGH, J. Chem. Phys. 34, 295 (1961).
- 3) C. A. REILLY und J. D. SWALEN, J. Chem. Phys. 34, 980 (1961).
- 4) G. GIOUMOUSIS und J. D. SWALEN, J. Chem. Phys. 36, 2077 (1962).
- 5) D. R. WHITMAN, J. Chem. Phys. 36, 2085 (1962).
- 6) H. WEYL, American Journal of Math. 57, 425 (1935).
- 7) B. ECKMANN, Einführung in die algebraische Topologie 1. Teil WS (1957/58).
- 8) B. L. VAN D. WAERDEN, Gruppen von linearen Transformationen Erg. d. Math. Bd. IV 2 (1935).
- 9) K. SHODA, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 3. Serie 15, 249 (1933).