Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 31 (1958)

Heft: IV

Artikel: Eine Methode zur direkten Berechnung des Spektrums der von quantenmechanischen Systemen absorbierten bzw. emittierten elektromagnetischen Strahlung

Autor: Primas, H. / Günthard, Hs.H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112914

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Eine Methode zur direkten Berechnung des Spektrums der von quantenmechanischen Systemen absorbierten bzw. emittierten elektromagnetischen Strahlung

von **H. Primas** und **Hs. H. Günthard**

(Organ.-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich)

(6. III. 1958)

Zusammenfassung. Die in den elektromagnetischen Spektroskopien beobachtbaren Frequenzen ω_{jk} und Intensitäten A_{jk} der emittierten resp. absorbierten Strahlung werden zu einem idealisierten Spektrum $Q(\omega)$ zusammengefasst:

$$Q(\omega) = \sum A_{jk}\, \delta(\omega - \omega_{jk}).$$

Es wird gezeigt, dass die Fouriertransformierte von $Q(\omega)$ die Eigenschaften einer Korrelationsfunktion $K(t)$ hat und durch die Relation

$$K(t) = \sum_{j<k} A_{jk} \cos(\omega_{jk} t) = \text{Spur}\,\{X(t)X(0)\}$$

mit

$$X(t) = \exp(-iHt)\; P \exp(iHt)$$

gegeben ist. Dabei ist H der Hamiltonoperator des Systems und P der Wechselwirkungsoperator des Systems mit der Strahlung. Dadurch ist es möglich, Spektren ohne Lösung des Eigenwertproblems des Hamiltonoperators H direkt zu berechnen, was sowohl vom theoretischen Standpunkt aus als auch für die praktische Rechnung Vorteile hat. Unter gewissen Voraussetzungen gilt folgende, allgemeinere Relation

$$\mathfrak{K}(t) = 2 \sum_{j<k} A_{jk} \exp(i \mid \omega_{jk} \mid t) = \frac{1}{2} \cdot \text{Spur}\,\{e^{-iHt} P^- e^{iHt} P^+\}$$

$$P^{\pm} = P_x \pm i P_y\,.$$

Die Korrelationsfunktion $K(t)$ ist die erzeugende Funktion der Waller-van Vleckschen Momentmethode, für welche Korrekturterme zur Berücksichtigung der natürlichen und apparativen Linienbreite hergeleitet werden. $K(t)$ erlaubt ferner die Aufstellung expliziter Ausdrücke für die Intensitäten in Funktion der Frequenzen. Auf die Möglichkeit, direkt für das idealisierte Spektrum $Q(\omega)$ ein algebraisches Eigenwertproblem zu formulieren, wird hingewiesen. Es wird eine Approximationsmethode angegeben, die eine störungstheoretische (gegenüber unitären Transformationen invariante) Auswertung von $K(t)$ erlaubt.

1. Einleitung

Sehr viele spektroskopische und verwandte experimentelle Methoden fallen unter folgendes allgemeine Schema: Ein quantenmechanisches System habe im stationären Zustand die möglichen, diskreten Energieeigenwerte $E_1, E_2, E_3, \ldots$. Dieses System sei durch einen Operator P an das Strahlungsfeld gekoppelt, und dadurch seien Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen unter Emission oder Absorption elektromagnetischer Strahlung der Frequenz*)

$$\omega_{jk} = E_j - E_k \tag{1-1}$$

ermöglicht. Für solche Fälle gilt bekanntlich in erster Näherung der Strahlungstheorie[1]), dass die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit vom Zustand j zum Zustand k proportional $|P_{jk}|^2$ ist. Die experimentell beobachtete Intensität der elektromagnetischen Strahlung ist gemäss der Einsteinschen Überlegung noch mit einem statistischen Faktor zu versehen, z. B. mit dem Bolzmann-Faktor, so dass die beobachtbare Intensität proportional wird zu

$$e^{-E_j/kT} \, |P_{jk}|^2 . \tag{1-2}$$

Nun liegt oft der Fall vor, dass der Bolzmann-Faktor praktisch konstant ist und dann die Intensität der mit dem Übergang $j \to k$ verknüpften, experimentell beobachtbaren Strahlung proportional**) ist der Grösse A_{jk} (die wir im folgenden kurz als Intensität bezeichnen), mit

$$A_{jk} = |P_{jk}|^2 . \tag{1-3}$$

Unter experimentell oft erfüllten Bedingungen (keine Sättigung durch das Strahlungsfeld, nicht zu tiefe Temperaturen usw.) fallen die meisten Arten der Spektroskopie unter dieses allgemeine Schema, unter anderem z. B. die optische Spektroskopie mit Atomen und Molekülen, Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie, magnetische Kern- und Elektronenresonanz, Mikrowellenspektroskopie, Kernquadrupolresonanz usw. In all diesen Fällen stellt die quantenmechanische Berechnung der Frequenzen ω_{jk} und der Intensitäten A_{jk} ein wichtiges Problem dar, das üblicherweise wie folgt behandelt wird:

---

*) Wir setzen im folgenden immer $\hbar = c = 1$.

**) Eigentlich ist die Intensität proportional der Grösse $\omega^n{}_{jk} A_{jk}$ (z. B. $n = 1$ in der Infrarotspektroskopie, $n = 2$ in der Kernresonanzspektroskopie), doch wird wegen ihrer Kleinheit diese Abhängigkeit von der Frequenz oft vernachlässigt. Durch Differentiation der Korrelationsfunktion $K(t)$ von Kap. 2 nach t kann man aber diese Abhängigkeit auch leicht korrekt mitberücksichtigen.

a) H sei der Hamilton-Operator des Systems *ohne* die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld und *ohne* solche Wechselwirkungen des Systems mit der Umgebung, die zu Linienverbreiterungen Anlass geben. Unter diesen Voraussetzungen ist im allgemeinen H explizite zeit*un*abhängig. Die Lösung des Eigenwertproblems des Operators H

$$H \Phi_j = \lambda_j \Phi_j \tag{1–4}$$

ergibt die Eigenwerte λ_j und die Eigenfunktionen Φ_j.

b) Das experimentell in der Spektroskopie beobachtete Spektrum ist dann gegeben durch

$$G(\omega) = \sum_{j,k} g_{jk}(\omega - \omega_{jk}), \tag{1–5}$$

wobei g_{jk} die shapefunction einer einzelnen Spektrallinie mit der Zentrumsfrequenz ω_{jk} ist. Die Zentrumsfrequenz ω_{jk} ist in ausgezeichneter Näherung gegeben durch

$$\omega_{jk} = \lambda_j - \lambda_k \tag{1–6}$$

und die Intensität A_{jk} ebenfalls in guter Näherung durch

$$A_{jk} = \int_{-\infty}^{\infty} g_{jk}(x)\, dx = |(\Phi_j \mid P \mid \Phi_k)|^2. \tag{1–7}$$

Die Berechnung der Frequenzen ω_{jk} und der Intensitäten A_{jk} durch explizite Lösung des Eigenwertproblems (1–4) und durch Benützung von Gleichung (1–6) und (1–7) hat aber verschiedene Nachteile, von denen wir lediglich zwei erwähnen möchten.

Erstens ist vom theoretischen Standpunkt aus die Berechnung der Frequenzen durch die Differenzbildung (1–6) nicht sehr befriedigend, da es dann schwierig scheint, allgemeine Aussagen über eine allfällige Entartung der Frequenzen ω_{jk} zu machen. Zwar erhält man durch eine gruppentheoretische Behandlung des Eigenwertproblems (1–4) des Hamilton-Operators H leicht eine vollständige Übersicht über die möglichen Entartungen der Eigenwerte λ_j von H, jedoch nicht über eventuelle Entartungen der *Differenzen* der Eigenwerte. Nun ist es aber wohl bekannt, dass es Operatoren gibt, bei denen die Differenzen der Eigenwerte entartet sind. Ein solcher Operator ist beispielsweise die z-Komponente eines Spinoperators, dessen Eigenwerte eine äquidistante Folge bilden. Die Untersuchung, wie solche entartete Differenzen der Eigenwerte (die ja den beobachtbaren Resonanzfrequenzen entsprechen) unter dem Einfluss von Störoperatoren aufspalten, ist z. B. in der Kernresonanzspektroskopie wichtig und kann nach der üblichen Methode meist nur durch explizite Rechnung geschehen. Es ist somit schwierig, eine generelle Übersicht zu erhalten.

Ein zweiter Nachteil betrifft die praktische, explizite Rechnung. Es ist unökonomisch, die Eigenfunktionen explizite zu berechnen und die

dadurch erhaltene detaillierte Information über das System durch den Mittelungsprozess der Berechnung der Matrixelemente nach Gleichung (1–7) zu einem grossen Teil wieder zu verlieren.

Im folgenden Kapitel werden wir zeigen, dass es möglich ist, die oft allein interessierenden Grössen ω_{jk} und A_{jk} direkt zu berechnen, *ohne dass man zuvor das Eigenwertproblem des Hamilton-Operators H zu lösen hat.* Es zeigt sich, dass sich das Spektrum in einer geschlossenen, übersichtlichen Weise analytisch darstellen lässt, die sowohl zur allgemeinen theoretischen Diskussion als auch zur praktischen Auswertung geeignet ist und die die oben erwähnten Umwege vermeidet.

In Kapitel 3 und 4 werden wir zeigen, dass verschiedene, aus speziellen Anwendungen bekannte Methoden und Sätze sich leicht als Spezialfälle der Hauptformel von Kapitel 2 ergeben und sehr allgemeine Gültigkeit haben. In Kapitel 5 beschreiben wir u. a. ein Approximationsverfahren für die Berechnung des spektroskopisch beobachtbaren Spektrums, das gegenüber der konventionellen Störungsrechnung bedeutende Vorteile aufweist.

Auf eine explizite Auswertung der in dieser Arbeit hergeleiteten Relationen für den Fall der Kernresonanzspektroskopie kommen wir in einigen folgenden Arbeiten[2]) zurück. Eine Anwendung auf den Wilsonschen Formalismus der Berechnung von Infrarotspektren (FG-Methode) macht einige Modifikationen nötig, auf die wir an anderer Stelle zurückkommen[3]) *).

2. Berechnung des Spektrums aus einer verallgemeinerten Korrelationsfunktion

21. Hauptsatz

In dem spektroskopisch beobachtbaren Spektrum $G(\omega)$

$$G(\omega) = \sum_{j,k} g_{jk}(\omega - \omega_{jk}) \,. \tag{21–1}$$

wobei g_{jk} die shapefunction der Spektrallinie des Überganges $j \to k$ ist, sind die Zentrumsfrequenzen ω_{jk} und die Linienintensitäten A_{jk}

$$A_{jk} = \int_{-\infty}^{\infty} g_{jk}(x)\, dx \tag{21–2}$$

*) Der Hauptsatz dieser Arbeit ist eine Verallgemeinerung eines von uns früher bewiesenen Satzes der Infrarotspektroskopie (vgl. [8])). Manche Resultate des Hauptsatzes sind in der Literatur bekannt, z. B. in der Theorie der Linienbreite und der Relaxation[14]). Anwendungen zur Berechnung eines (idealisierten) Spektrums sind bisher keine bekannt geworden. Das Korollar sowie die expliziten Ausdrücke für die Intensitäten (4–2) und die Approximationsmethode Kap. 6 scheinen neu zu sein.

aus einem vereinfachten Hamilton-Operator (ohne Wechselwirkungsoperator mit der Strahlung und ohne Wechselwirkungen, die zu Linienverbreiterungen führen) gemäss Gl. (1–4), (1–6) und (1–7) in guter Näherung berechenbar. Wir können diese Grössen zu einem idealisierten Spektrum $Q(\omega)$

$$Q(\omega) = \sum_{j,k} A_{jk}\, \delta(\omega - \omega_{jk}) \tag{21–2}$$

zusammenfassen. Für den Fall verschwindender Linienbreiten geht das beobachtbare Spektrum $G(\omega)$ in das idealisierte Spektrum $Q(\omega)$ über. Der folgende Hauptsatz zeigt, dass die Fouriertransformierte $K(t)$ von $Q(\omega)$

$$K(t) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega = \sum_{j,k} A_{jk} \exp(i\omega_{jk} t) \tag{21–3}$$

die Eigenschaften einer Korrelationsfunktion hat und direkt aus den Operatoren H und P berechenbar ist.

Hauptsatz

H sei ein beliebiger, explizite zeitunabhängiger, hermitischer Operator*) mit den Eigenwerten λ_j und den Eigenfunktionen Φ_j

$$H\Phi_j = \lambda_j \Phi_j\,;$$

weiter bedeute

$$\omega_{jk} = \lambda_j - \lambda_k$$

$$A_{jk} = |(\Phi_j \mid P \mid \Phi_k)|^2 = |P_{jk}|^2,$$

wobei P ein beliebiger hermitischer, von der Zeit explizite unabhängiger Operator sei, der in der Eigenbasis des Hamiltonoperators H keine Diagonalelemente aufweise.**) Dann gilt für die Fouriertransformierte des Spektrums $Q(\omega)$

$$K(t) = 2\sum_{j<k} A_{jk} \cos \omega_{jk} t = \mathrm{Spur}\,\{X(t)\, X(0)\} \tag{21–4}$$

mit

$$X(t) = e^{-iHt} P e^{iHt},\; X(0) = P. \tag{21–5}$$

Beweis: Da die Spur in einer beliebigen Basis berechnet werden kann, darf die Eigenbasis von H gewählt werden. Damit folgt:

$$K(t) = Sp\,\{e^{-iHt} P e^{iHt} P\} = \sum_{j,k} e^{-i\omega_{jk} t} P_{jk} P_{kj}$$
$$= \sum_{j,k} e^{-i\omega_{jk} t} A_{jk} = 2\sum_{j<k} A_{jk} \cos \omega_{jk} t\,.$$

*) Wir nehmen immer an, dass H nur ein diskretes, endliches Spektrum habe. Die Sätze lassen sich auf allgemeinere Fälle ausdehnen.

**) Hat P Diagonalelemente, so tritt in $K(t)$ noch ein konstanter Term auf. Für praktisch wichtige Fälle ist die Voraussetzung des Satzes erfüllt.

Dass $K(t)$ reell ist, folgt aus der Hermitezität von $X(t)$ und damit von $(X(t)\,X(0) + X(0)\,X(t))$ unter Berücksichtigung, dass $Sp\,(AB) = Sp\,(BA)$ und dass die Spur eines hermiteschen Operators reell ist.

Dieser Satz ist im wesentlichen eine Analogie und Verallgemeinerung des Satzes von KHINTCHINE-WIENER, nach welchem die Korrelationsfunktion einer Zeitfunktion die Cosinus-Fouriertransformierte ihrer Spektraldichte ist. Im vorliegenden Falle ist $K(t)$ die Korrelationsfunktion der Heisenbergdarstellung $X(t)$ des Wechselwirkungsoperators P mit dem Strahlungsfeld, wobei die Mittelwertsbildung durch die Spur bewerkstelligt ist. Wegen der Invarianz der Spur gegenüber unitären Transformationen folgt auch hier die bei Korrelationsfunktionen übliche Stationarität. Es sei noch erwähnt, dass in Gl. (21–4) bereits alle Auswahlregeln implizite enthalten sind. Bei der Auswertung der Spur (21–4) braucht man also keinerlei Auswahlregeln zu berücksichtigen.

22. *Verallgemeinerung des Hauptsatzes*

Ist die Korrelationsfunktion $K(t)$ des Hauptsatzes in der Form $\sum A_{jk} \cos(\omega_{jk} t)$ explizite bekannt, so sind die Frequenzen ω_{jk} und die Intensitäten A_{jk} ebenfalls explizite bekannt, und es kann somit jede beliebige Funktion der ω_{jk} und der A_{jk} berechnet werden. Ist der Hamilton-Operator H kompliziert, so kann man nicht immer ohne weiteres die explizite Darstellung von $K(t)$ in Form einer trigonometrischen Reihe erhalten. Trotzdem sind aber aus der Spurdarstellung von $K(t)$ gewisse Funktionen der ω_{jk} und der A_{jk} sofort herzuleiten, so z. B. die in Kap. 3 behandelten *geraden* Momente der shape function (dies sind im wesentlichen die Entwicklungskoeffizienten der Entwicklung von $K(t)$ nach Potenzen von t). Die ungeraden Momente sind im Prinzip ebenfalls aus $K(t)$ herleitbar, jedoch nicht in der einfachen Weise wie die geraden Momente. Im vorstehenden Korollar geben wir für den Fall, dass P ein Vektoroperator ist (z.B. das elektrische oder magnetische Dipolmoment) eine allgemeinere Form des Hauptsatzes, die zwar nicht mehr Information liefert, aber z. B. die Berechnung der ungeraden Momente in derselben einfachen Weise wie für die geraden Momente erlaubt.

Korollar zum Hauptsatz

Es sei H der Hamilton-Operator und $\boldsymbol{F} = (F_x, F_y, F_z)$ der Operator des Gesamtdrehimpulses des betrachteten Systems. Ausser den Voraussetzungen des Hauptsatzes gelte weiter:

a) H sei invariant gegenüber Drehungen um die z-Achse, d. h. es sei

$$[H, F_z] = 0\,. \tag{22–1}$$

b) Es sei $\boldsymbol{P} = (P_x, P_y, P_z)$ ein Vektoroperator, der die folgenden Vertauschungsrelationen erfülle:

$$[F_x, P_y] = -[F_y, P_x] = iP_z \text{ usw.} \tag{22–2}$$

c) Wegen der Vertauschbarkeit (22–1) kann man eine Basis $\{\Psi_{\alpha m}\}$ finden, in der sowohl F_z als auch H diagonal ist,

$$F_z \psi_{\alpha m} = m \psi_{\alpha m} \tag{22–3}$$

$$H \psi_{\alpha m} = \lambda_{\alpha m} \psi_{\alpha m} . \quad)(22\text{–}4$$

Wir setzen voraus, dass gilt

$$\lambda_{\alpha, m+1} - \lambda_{\beta, m} > 0 \quad \text{für alle } \alpha, \beta . \tag{22–5}$$

Dann gilt:

$$\mathfrak{K}(t) = 2 \sum_{j<k} A_{jk} \exp(i \mid \omega_{jk} \mid t) = \frac{1}{2} Sp \{ e^{-iHt} P^- e^{iHt} P^+ \} . \tag{22–6}$$

d. h.:

$$2 \sum_{j<k} A_{jk} \cos(\omega_{jk} t) = Sp \{ e^{-iHt} P_x e^{iHt} P_x \} \tag{22–7}$$

$$= Sp \{ e^{-iHt} P_y e^{iHt} P_y \} \tag{22–8}$$

$$2 \sum_{j<k} A_{jk} \sin(\mid \omega_{jk} \mid t) = Sp \{ e^{-iHt} P_x e^{iHt} P_y \} \tag{22–9}$$

$$= - Sp \{ e^{-iHt} P_y e^{iHt} P_x \} , \tag{22–10}$$

wobei

$$P^{\pm} = P_x \pm i P_y .$$

Beweis:

a) Mit der bekannten Relation

$$e^{-iAt} B e^{+iAt} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(it)^s}{s!} C_s [B, A] , \tag{22–11}$$

wobei $C_s [B, A]$ die sukzessiven Kommutatoren von B mit A sind,

$$\begin{gathered} C_0 [B, A] = B , \quad C_1 [B, A] = [B, A] = BA - AB \\ C_{n+1} [B, A] = C_n \big[[B, A], A \big] \end{gathered} \tag{22–12}$$

folgt aus den Vertauschungsrelationen (22–2):

$$\exp(-iF_z \vartheta) P_{x,y} \exp(iF_z \vartheta) = P_{x,y} \cdot \cos\vartheta \pm P_{y,x} \cdot \sin\vartheta .$$

Wegen der Vertauschbarkeit von H mit F_z (Gl. 22–1) und der Invarianz der Spur gegenüber unitären Transformationen folgt durch Transformation mit dem Operator $\exp(iF_z \pi/2)$:

$$K(t) = Sp \{ e^{-iHt} P_x e^{iHt} P_x \} = Sp \{ e^{-iHt} P_y e^{iHt} P_y \}$$

und

$$Sp \{ e^{-iHt} P_x e^{iHt} P_y \} = - Sp \{ e^{-iHt} P_y e^{iHt} P_x \} .$$

b) Unterwerfen wir beide Seiten der Gleichung

$$K(t) = 2 \sum_{j<k} A_{jk} \cos(\omega_{jk} t) = Sp\{e^{-iHt} P_x e^{iHt} P_x\}$$

der HILBERTschen Integraltransformation (HW = Hauptwert)

$$\mathfrak{H}[f(t)] = (1/\pi)\, HW \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot (t-\tau)^{-1}\, dt\,,$$

so finden wir wegen[4])

$$\mathfrak{H}[\cos(at)] = -\sin(|a|\,\tau)$$

$$\mathfrak{H}[\exp(iat)] = i \cdot sg(a) \cdot \exp(ia\tau)$$

$$a \text{ reell mit } sg(a) = +1 \text{ für } a > 0,\ sg(a) = -1 \text{ für } a < 0$$

für die HILBERTtransformierte von $K(t)$:

$$\mathfrak{H}[K(t)] = -2 \sum_{j<k} A_{jk} \sin(|\omega_{jk}|\,\tau) = Sp\{\mathfrak{H}[e^{-iHt} P_x e^{iHt}]\, P_x\}\,.$$

Die Grösse $R = \mathfrak{H}[e^{-iHt} P_x e^{iHt}]$ werten wir in der gemeinsamen Eigenbasis von H und F_z aus (vgl. Gl. 22–3 und 22–4):

$$R_{\alpha m,\,\beta m'} = \mathfrak{H}[\exp\{-i(\lambda_{\alpha m} - \lambda_{\beta m'})\, t\} \cdot (P_x)_{\alpha m,\,\beta m'} =$$
$$= -i \cdot sg(\lambda_{\alpha m} - \lambda_{\beta m'}) \cdot \exp\{-i(\lambda_{\alpha m} - \lambda_{\beta m'})\,\tau\} \cdot (P_x)_{\alpha m,\,\beta m'}\,.$$

Wegen der Vertauschungsrelation (22–2) gilt[5])

$$(P_x)_{\alpha m,\,\beta m'} = (P_y)_{\alpha m,\,\beta m'} = 0, \text{ falls } m' \neq m \pm 1$$
$$(P_x)_{\alpha m,\,\beta m \pm 1} = \mp i \cdot (P_y)_{\alpha m,\,\beta m \pm 1}\,,$$

so dass mit Voraussetzung (22–5)

$$sg(\lambda_{\alpha m} - \lambda_{\beta m \pm 1}) = sg(\mp 1) = \mp 1$$

folgt:

$$R_{\alpha m,\,\beta m \pm 1} = \pm i \cdot \exp\{-(\lambda_{\alpha m} - \lambda_{\beta m \pm 1})\,\tau\}\,(P_x)_{\alpha m,\,\beta m \pm 1}$$
$$= \exp\{-i(\lambda_{\alpha m} - \lambda_{\beta m \pm 1})\,\tau\}\,(P_y)_{\alpha m,\,\beta m \pm 1}\,,$$

$$R = e^{-iH\tau} P_y e^{iH\tau}\,,$$

und damit folgt sofort der zu beweisende Satz.

Aus dem Beweis folgt, dass die Voraussetzung (22–5) notwendig ist, d. h. also dass das Korollar falsch wird, wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist. Diese Voraussetzung scheint aber aus physikalischen Gründen meist erfüllt zu sein, denn die Auszeichnung der z-Achse geschieht immer durch ein äusseres Feld (elektrisches oder magnetisches), und bei genügend hohen Feldstärken dürfte die Voraussetzung (22–5) immer zutreffen. Ist die Voraussetzung bei hohen Feldstärken erfüllt, so muss wegen der stetigen Abhängigkeit der Eigenwerte von der Feldstärke und wegen des Kreuzverbotes zweier Terme die Relation (22–5) unabhängig von der Feldstärke gelten*).

*) Zur Begründung des Kreuzverbotes muss man voraussetzen, dass der Hamiltonoperator für alle nichtverschwindenden Feldstärken dieselbe Symmetriegruppe aufweist. Mathematisch sind Ausnahmefälle denkbar, die jedoch kaum physikalisch realisiert werden können.

Da die Funktion $\mathfrak{K}(t)$ durch Addition eines durch Hilbert-Transformation von $K(t)$ erzeugten Imaginärteils zu $K(t)$ entstanden ist

$$\mathfrak{K}(t) = K(t) + i\,\mathfrak{H}[K(t)]\,, \tag{22–11}$$

folgt, dass $\mathfrak{K}(t)$ eine analytische Funktion in der ganzen oberen Halbebene ist, und dass die Fouriertransformierte von $\mathfrak{K}(t)$ für negative ω verschwindet und für positive gleich dem Spektrum $Q(\omega)$, d. h. der Fouriertransformierten von $K(t)$ ist:

$$\int_0^\infty Q(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega = \mathfrak{K}(t)\,, \tag{22–12}$$

3. Intensitäts-Summensätze und WALLERsche Momentenmethode

Von WALLER[6]) stammt eine Methode zur Berechnung des zweiten und vierten Moments der shapefunction, die von VAN VLECK[7]) in einer bekannten Arbeit auf die Kernresonanzspektren von Festkörpern angewandt wurde. Wir werden zeigen, dass die Korrelationsfunktion des Hauptsatzes bzw. die verallgemeinerte Funktion des Korollars *erzeugende Funktionen der von* WALLER *und* VAN VLECK *benutzten Momente sind.*

Im folgenden werden wir die Summensätze für einen im Sinne des Korollars um die z-Achse rotationsinvarianten Hamilton-Operator H herleiten. Jedoch sind die folgenden Summenrelationen S_n für gerades n allgemeingültig, da diese auch aus der allgemeingültigen Gl. (21–4) hergeleitet werden können. Für einen nicht rotationsinvarianten Hamilton-Operator müssen die Intensitätssummensätze für ungerades n speziell und unter Berücksichtigung der Anisotropie des Hamilton-Operators hergeleitet werden.

Durch Entwicklung nach Potenzen von t von beiden Seiten von Gl. (22–6) erhält man durch Koeffizientenvergleich ein vollständiges System von Intensitätssummensätzen. Mit den Gleichungen (22–11) und (22–6) erhält man:

$$\boxed{S_n = \sum_{j<k} |\,\omega_{jk}^n\,|\, A_{jk} = \frac{1}{4}\,\mathrm{Spur}\,\{\, C_n\,[P^-, H]\cdot P^+\}\,. \qquad (3\text{–}1)}$$

wobei C_n der n-te Kommutator gemäss Gl. (22–12) ist.

Diese Relationen für S_0, S_2 und S_4 wurden von WALLER, VAN VLECK und anderen benutzt, um mit Hilfe der experimentell bestimmten zweiten und vierten Momente der shapefunction Informationen über das untersuchte Kernspinsystem zu erhalten. Wir möchten aber darauf hinweisen, dass die nach Gl. (3–3) berechneten Momente S_n sich auf ein idealisiertes Spektrum beziehen, bei welchem alle Linien eine ver-

schwindende Linienbreite haben, d. h. δ-Funktionen sind. Eine exakte Relation zwischen den experimentell bestimmten Momenten und den Intensitätssummen S_n kann man wie folgt herleiten. Der durch Vernachlässigung der Linienverbreiterung vereinfachte Hamilton-Operator H ergibt die Zentrumsfrequenzen ω_{jk} und die Intensitäten A_{jk} der einzelnen Linien. Die Linienverbreiterung der j, k-ten Linie beschreiben wir durch eine shapefunction $g_{jk}(\omega-\omega_{jk})$, wobei wir gleichzeitig auch eine allfällige Linienverbreiterung durch apparative Einflüsse mitberücksichtigen können. Von den Funktionen g_{jk} setzen wir lediglich voraus, dass ihre n-ten Momente $\mu_n(j, k)$ existieren und dass sie so normiert seien, dass das nullte Moment gleich der Linienintensität A_{jk} sei und das erste Moment verschwinde:

$$\begin{gathered}\int_{-\infty}^{\infty} g_{jk}(x)\,dx = A_{jk}\,, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x g_{jk}(x)\,dx = 0 \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^n\, g_{jk}(x)\,dx = \mu_n(j, k) \qquad (n = 2, 3, \ldots)\,.\end{gathered} \tag{3–2}$$

Das experimentell beobachtete Spektrum ist durch die shapefunction $G(\omega)$ beschrieben,

$$G(\omega) = \sum_{j<k} g_{jk}(\omega - |\,\omega_{jk}\,|)\,. \tag{3–3}$$

deren n-te Momente gegeben sind durch:

$$\begin{aligned} M_n &= \int_0^{\infty} \omega^n\, G(\omega)\,d\omega = \sum_{j<k} \int_{-\omega_{jk}}^{\infty} (x + |\,\omega_{jk}\,|)^n\, g_{ik}(x)\,dx \\ &\approx \sum_{j<k} \int_{-\infty}^{\infty} (x + |\,\omega_{jk}\,|)^n\, g_{jk}(x)\,dx\,. \end{aligned}$$

Die letzte approximative Gleichung gilt sehr genau, da ja meist die Linienbreite einer einzelnen Linie sehr viel kleiner ist als ihre Zentrumsfrequenz. Durch Entwicklung nach dem binomischen Satz und mit Gl. (3-1) folgt damit:

$$\boxed{M_n = S_n + \sum_{p=2}^{n} \binom{n}{p} \sum_{j<k} |\,\omega_{jk}^{n-p}\,|\,\mu_p(j, k)} \qquad n > 1\,. \tag{3–4}$$

also insbesondere:

$$M_0 = S_0\,,\; M_1 = S_1\,,\; M_2 = S_2 + \sum_{j<k} \mu_2(j, k)\,.$$

Daraus ist ersichtlich, dass die experimentell ermittelten Momente M_n im allgemeinen nicht mit den nach der Waller-vanVleckschen Methode berechneten Momenten S_n übereinstimmen, sondern dass eine u. U. erhebliche Korrektur anzubringen ist, die durch die natürliche und apparative Linienbreite verursacht wird.

4. Ein expliziter Ausdruck für die Intensitäten in Funktion der Resonanzfrequenzen

In diesem Kapitel nehmen wir an, dass der Hamilton-Operator H Anlass zu N Spektrallinien mit den Resonanzfrequenzen $\omega_{jk} = \lambda_j - \lambda_k$ und den Intensitäten A_{jk} gibt, wobei wir der Einfachheit halber die Indizierung ändern und die Resonanzfrequenzen und Intensitäten von 1 bis N durchnumerieren und mit ω_j ($\omega_j > 0$) bzw. A_j ($j = 1, 2, \ldots, N$) bezeichnen. In dieser Bezeichnungsweise lauten dann die Summensätze (3–3)

$$S_n = \sum_{j=1}^{N} \omega_j^n A_j . \tag{4–1}$$

Kennt man die N Momente $S_0, S_1, \ldots, S_{N-1}$, so kann man das Gleichungssystem (4–1) nach den Intensitäten A_j auflösen und man findet[8]):

$$A_j = \frac{\sum_{m=0}^{N-1} (-)^m \sigma_{m,j} \cdot S_{N-m-1}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N} (\omega_j - \omega_k)} = \frac{\sum_{m=0}^{N-1} (-)^m \sigma_{m,j} \cdot S_{N-m-1}}{\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N} (-)^k \sigma_{k,j} \cdot \omega_j^{N-k-1}}, \tag{4–2}$$

wobei $\sigma_{k,j}$ die k-te elementarsymmetrische Funktion vom Grad k der (N–1) Variablen ω_s ($s = 1, 2, \ldots, N$; $s \neq j$) ist:

$$\sigma_{0,j} = 1 \qquad \sigma_{1,j} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N} \omega_k \qquad \sigma_{2,j} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq j}}^{N} \sum_{\substack{k=m+1 \\ k \neq j}}^{N} \omega_m \omega_k \qquad \ldots .$$
$$\sigma_{N-1,j} = \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq j}}^{N} \omega_m . \tag{4–3}$$

Diese explizite Darstellung (4–2) der Intensitäten in Funktion der Frequenzen und der Momente erweist sich für die Diskussion des Verlaufs der Intensitäten in Funktion von Parametern im Hamilton-Operator oftmals als nützlich.

5. Ein algebraisches Eigenwertproblem für das Spektrum

Den geeignetsten Ausgangspunkt für die Berechnung des Spektrums bildet die Differentialgleichung, der $X(t)$ von Gl. (21–5) genügt. Man verifiziert sofort, dass der Operator

$$X(t) = e^{-iHt} P e^{iHt} \tag{51–1}$$

Lösung der Differentialgleichung

$$i dX/dt = [H, X] = HX - XH \tag{51–2}$$

mit der Anfangsbedingung

$$X(0) = P \tag{51–3}$$

ist. Die Fouriertransformation

$$X(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \widehat{X}(\omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega \tag{51–4}$$

algebraisiert die Differentialgleichung (51–2) und ergibt:

$$\omega \widehat{X} = [H, \widehat{X}]\,. \tag{51–5}$$

Wie NAMBU[9]) im Zusammenhang mit Problemen der Feldquantisierung erwähnte, kann eine Relation des Typus von Gl. (51–5) als verallgemeinertes lineares Eigenwertproblem mit dem Eigenwert ω_j und dem Eigenoperator $\widehat{X}_j$ aufgefasst werden. Wie man leicht verifiziert, bestehen zwischen dem ursprünglichen Eigenwertproblem des Operators H,

$$H\, \Psi_j = \lambda_j\, \Psi_j\,, \tag{51–6}$$

und dem Eigenwertproblem (51–5) folgende bemerkenswerte Zusammenhänge:

1. Ein Eigenwert von (51–5) ist gleich der Differenz zweier Eigenwerte von (51–6), d. h. jeder experimentell beobachtbaren Resonanzfrequenz entspricht ein Eigenwert von Gl. (51–5).

2. Ist $\widehat{X}_j$ Eigenoperator von (51–5) und Ψ_k Eigenfunktion von (51–6), so ist $\widehat{X}_j \Psi_k$ entweder Null oder wieder Eigenfunktion von (51–6).

3. Ist $\widehat{X}_j$ Eigenoperator von (51–5) mit dem Eigenwert ω_j, so ist $\widehat{X}_j \widehat{X}_k$ wieder Eigenoperator von (51–5) mit dem Eigenwert $\omega_j + \omega_k$.

4. $[H, \widehat{X}^\dagger \widehat{X}] = [H, \widehat{X}\widehat{X}^\dagger] = 0$ bilden eine Kommutatoralgebra von H.

Mit (51–4) und (2–1) ergibt sich für das (für negative Frequenzen als gerade Funktion fortgesetzte) Spektrum $Q(\omega)$:

$$Q(\omega) = \sum_{j,k} A_{jk}\, \delta(\omega - \omega_{jk}) = Sp\, \{\widehat{X}(\omega) \cdot P\}\,, \tag{51–7}$$

wobei $\widehat{X}(\omega)$ die Lösung des Eigenwertproblems (51–5) ist. Diese Gleichungen dürften der geeignete Ausgangspunkt zur Diskussion der algebraischen Struktur des Spektrums sein. Insbesondere wird Gl. (51–5) zusammen mit Gl. (51–7) eine Diskussion der möglichen Entartungen der Resonanzfrequenzen mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln erlauben, worauf wir in einer späteren Arbeit zurückkommen werden.

Es sei noch erwähnt, dass man das Eigenwertproblem von NAMBU mit Hilfe der Methode der orthogonalen Operatoren von FANO[10]) auf ein gewöhnliches Eigenwertproblem reduzieren kann. Es sei $\{U_0, U_1, U_2, \ldots\}$ ein vollständiges System hermitescher Operatoren, die bezüglich der Spurbildung orthonormiert seien,

$$Sp\, (U_j U_k) = \delta_{jk}\,. \tag{51–8}$$

Nach FANO kann man jeden hermiteschen Operator O aus der durch die U_j erzeugten Operatorenalgebra nach den Orthogonaloperatoren U_j entwickeln:

$$O = \sum_j Sp\,(O U_j) \cdot U_j\,. \tag{51–9}$$

Entwickelt man die Operatoren H und X nach den U_j

$$H = \sum_j h_j U_j\,, \qquad h_j = Sp\,(H U_j) \tag{51–10}$$

$$X = \sum_j x_j U_j\,, \qquad x_j = Sp\,(X U_j) \tag{51–11}$$

und setzt man in die rechte Seite von Gl. (51–5) die Entwicklung von X ein, so erhält man nach der Multiplikation mit x_k und Spurbildung:

$$\omega x_k = \sum_j x_j \, Sp \, \{[H, U_j] \, U_k\} = \sum_j x_j \, Sp \, \{H \, [U_j, U_k]\} \, . \tag{51–12}$$

Die Operatoren U_j erzeugen eine Liesche Algebra mit den Strukturkonstanten c_{jk}^p

$$[U_j, U_k] = \sum_p c_{jk}^p \, U_p \, . \tag{51–13}$$

Damit reduziert sich Gl. (51–12) zu

$$\omega x_k = \sum_j x_j \sum_p c_{jk}^p \, h_p \, . \tag{51–14}$$

Mit der schiefsymmetrischen Matrix T

$$T = (T_{jk}) \, , \qquad T_{jk} = \sum_p c_{jk}^p \, h_p \tag{51–15}$$

erhält man somit aus dem Nambuschen Eigenwertproblem ein konventionelles Matrixeigenwertproblem

$$T \, (x) = \omega \, (x) \, , \qquad (\tilde{x}) = (x_1, x_2, \ldots) \tag{51–16}$$

mit dem Eigenwert ω und den Eigenvektoren (x). Somit geben die Eigenwerte des Matrix-Eigenwertproblems (51–16) direkt die Resonanzfrequenzen, während die Eigenvektoren (x) in einfacher Weise mit den Intensitäten zusammenhängen. Beispielsweise ist in der Kernresonanzspektroskopie mit isotropen Substanzen der Dipolmomentoperator P gegeben durch

$$P = \sum_{j=1}^{\varkappa} \gamma_k \, \boldsymbol{I}_{k_x} \, , \tag{51–17}$$

wobei γ_k das gyromagnetische Verhältnis, $\boldsymbol{I}_k$ der Spinoperator des k-ten Kernes ist (Zahl der Kerne $= \varkappa$). In diesem Falle darf man für die ersten $\varkappa + 1$-Operatoren U_j folgende Wahl treffen:

$$\begin{aligned} U_0 &= (Sp \, E)^{-1/2} \cdot E \; (E = \text{Einheitsoperator}) \\ U_j &= 2 \, I_{jx} \; (j = 1, 2, \ldots,) \, . \end{aligned} \tag{51–18}$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit dürfen wir uns auf Teilchen mit dem Spin 1/2 beschränken, womit dann die Orthonormierungsbedingung (51–8) erfüllt ist. Damit erhält man für das Spektrum $Q \, (\omega)$ (Gl. 51–8):

$$Q \, (\omega) = Sp \, X \, (\omega) \, P = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\varkappa} \gamma_j x_j = \frac{1}{2} \, (\tilde{\gamma}) \, (x) \tag{51–19}$$

$$\text{mit } (\tilde{\gamma}) = (\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_k, 0, 0, \ldots) \, .$$

Fällt ω mit einem Eigenwert von Gl. (51–16) zusammen, so ist in (51–19) für (x) der entsprechende Eigenvektor einzusetzen, ist dagegen ω verschieden von einem Eigenwert, so hat man für (x) den Nullvektor einzusetzen.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Relation (51–16) kaum für eine explizite Rechnung eignen dürfte. Denn falls der Hamilton-Operator H eine $(n \times n)$-Matrix ist, so kann im allgemeinsten Fall die Matrix T die Dimension von bis zu $(n^2 \times n^2)$ haben.

6. Eine Approximationsmethode zur Berechnung der Korrelationsfunktion

61. *Allgemeines*

Wie in Kap. 3 gezeigt wurde, führt die Entwicklung der Korrelationsfunktion $K(t)$ nach Potenzen von t zu der Waller-vanVleckschen Momentenmethode und erlaubt nur in den wenigsten Fällen eine vollständige Berechnung des Spektrums. Da eine strenge Berechnung der Korrelationsfunktion nach Gl. (21–4) und (21–5) nur bei sehr einfachen Hamilton-Operatoren möglich zu sein scheint, ist es im allgemeinen notwendig, zu einem Approximationsverfahren überzugehen. Wie üblich, spalten wir daher den Hamilton-Operator H in einen relativ einfachen Operator H_0 und einen Störoperator H_1 auf:

$$H = H_0 + \varepsilon H_1 . \tag{61–1}$$

Eine Entwicklung von $\exp(iH_0t + i\varepsilon H_1t)$ in Gl. (21–5) nach Potenzen von ε ist immer gleichzeitig eine Entwicklung nach Potenzen von t und bietet gegenüber einer direkten Potenzreihenentwicklung von $K(t)$ (Methode von WALLER und VAN VLECK) kaum Vorteile. Um eine geeignete Entwicklung nach Potenzen von ε zu erhalten, ist es notwendig, auf die durch den Operator H_0 erzeugte Wechselwirkungsdarstellung überzugehen. Im folgenden werden wir zeigen, dass die dabei entstehende Operatorendifferentialgleichung durch eine geeignete unitäre Transformation S gelöst werden kann, wobei dann in der Korrelationsfunktion die Frequenzen und Intensitäten nach Potenzen von ε entwickelt sind.

62. *Skizzierung der Näherungsmethode*

Die im folgenden beschriebene Approximationsmethode wurde durch die Arbeiten von H. S. GREEN[11]) und S. TANI[12]) nahegelegt. Von dem Hamilton-Operator H spalten wir den Störoperator H_1 ab,

$$H = H_0 + \varepsilon H_1 , \tag{62–1}$$

und gehen zu der durch H_0 erzeugten Wechselwirkungsdarstellung über. Mit den Bezeichnungen

$$\overline{H}_1(t) = \exp(iH_0 t)\, H_1 \exp(-iH_0 t) \tag{62–2}$$

$$\overline{X}(t) = \exp(iH_0 t)\, X(t) \exp(-iH_0 t) \tag{62–3}$$

reduziert sich die Differentialgleichung für $X(t)$

$$i\, dX/dt = [H, X] , \quad X(0) = P \tag{62–4}$$

auf folgende, H_0 nicht mehr enthaltende Differentialgleichung:

$$i\, d\overline{X}/dt = \varepsilon\, [\overline{H}_1, \overline{X}] , \quad \overline{X}(0) = P . \tag{62–5}$$

Wegen der Invarianz der Spur gegen unitäre Transformationen gilt dann

$$K(t) = Sp\{\overline{X}(t) \cdot \overline{P}(t)\}, \tag{62–6}$$

wobei

$$\overline{P}(t) = \exp(iH_0 t)\, P \exp(-iH_0 t). \tag{62–7}$$

Zur Lösung der Differentialgleichung (62–5) führen wir eine zeitabhängige unitäre Transformation $S(t)$ aus, mit

$$S^\dagger S = SS^\dagger = E, \quad S(0) = S_0, \tag{62–8}$$

wobei speziell darauf hingewiesen sei, dass wir $S(t = 0)$ nicht gleich dem Einheitsoperator setzen. Mit

$$Y = S^\dagger \overline{X}\, S \tag{62–9}$$

transformiert sich die Differentialgleichung (62–5) auf die folgende

$$i\, dY/dt = [W, Y], \quad Y(0) = S_0^\dagger P\, S_0, \tag{62–10}$$

wobei

$$W = \varepsilon\, S^\dagger \overline{H}_1 S - i\, S^\dagger \cdot \dot{S}. \tag{62–11}$$

Wie wir in Kap. 64 zeigen werden, kann man durch den Ansatz

$$S(t) = \exp\{-iG(t)\},\ G = G^\dagger,\ G(0) = G_0 \tag{62–12}$$

und mit Gl. (62–11) erreichen, dass einerseits W mit H_0 vertauschbar und zeitlich konstant ist und dass $G(t)$ eine trigonometrische Summe ohne konstanten Term ist. Daher kann man Gl. (62–10) sofort integrieren und erhält:

$$Y(t) = \exp(-iWt) \exp(iG_0)\, P \exp(-iG_0) \exp(iWt). \tag{62–13}$$

Damit erhält man mit Gl. (62–6) und (62–9) für die Korrelationsfunktion $K(t)$

$$K(t) = Sp\{e^{-iG} e^{-iWt} e^{+iG_0} P\, e^{-iG_0} e^{iWt} e^{iG} P\}. \tag{62–14}$$

Bezeichnen wir mit

$$\widehat{G} = \exp(-iH_0 t)\, G(t) \exp(iH_0 t) \tag{62–15}$$

und transformieren wir mit $\exp(-iH_0 t)$ von der Wechselwirkungsdarstellung wieder zur Heisenbergdarstellung zurück, so erhalten wir wegen $[H_0, W] = 0$:

$$K(t) = Sp\{e^{-i(H_0+W)t} e^{iG_0} P e^{-iG_0} e^{i(H_0+W)t} \cdot e^{i\hat{G}} P e^{-i\hat{G}}\}. \tag{62–16}$$

In Kap. 64 werden wir beweisen (vgl. Gl. 64–16, 64–17), dass $G_0 = \widehat{G}$ ist. Entwickelt man den Operator G nach Potenzen von ε

$$\widehat{G} = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n \widehat{G}_n , \tag{62–17}$$

so findet man mit Gl. (22–11)

$$\begin{aligned} \exp(i\widehat{G})\, P \exp(-i\widehat{G}) &= P - i\,\varepsilon\,[P, \widehat{G}_1] \\ &- \varepsilon^2 \left\{ i\,[P, \widehat{G}_2] + \frac{1}{2}\Big[\,[P, \widehat{G}_1], \widehat{G}_1\Big] \right\} + 0\,(\varepsilon^3) . \end{aligned} \tag{62–18}$$

Schreiben wir

$$\tilde{R} = \exp(iG)\, P \exp(-iG) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n R_n \tag{62–19}$$

$$R_0 = P \tag{62–20}$$

$$R_1 = -i\,[P, \widehat{G}_1] \tag{62–21}$$

$$R_2 = -i\,[P, \widehat{G}_2] - \frac{1}{2}\Big[[P, \widehat{G}_1], \widehat{G}_1\Big] \tag{62–22}$$

$$\tilde{R}_n(t) = \exp\{-i\,(H_0 + W)\,t\}\, R_n \exp\{i\,(H_0 + W)\,t\} \tag{62–23}$$

so lautet die Korrelationsfunktion $K(t)$ gemäss Gl. (62–16):

$$K(t) = Sp\{\tilde{R}(t)\, R\} \tag{62–24}$$

oder entwickelt nach Potenzen von ε

$$K(t) = K_0 + \varepsilon K_1 + \varepsilon^2 K_2 + \ldots \tag{62–25}$$

$$K_0 = Sp\{\tilde{R}_0 R_0\} = Sp\{\tilde{P} P\} \tag{62–26}$$

$$K_1 = 2\, Sp\{\tilde{R}_0 R_1\} \tag{62–27}$$

$$K_2 = 2\, Sp\{\tilde{R}_0 R_2\} + Sp\{\tilde{R}_1 R_1\} , \tag{62–28}$$

was die gesuchte Entwicklung darstellt.

63. *Die Struktur des Störoperators $\overline{H}_1$ in der Wechselwirkungsdarstellung*

Wie man sofort sieht, hat $\overline{H}_1(t)$ von Gl. (62–2) immer folgende allgemeine Form

$$\begin{aligned} \overline{H}_1(t) &= \exp(i H_0 t)\, H_1 \exp(-i H_0 t) = \\ &= C + \sum_{n=1}^{N} A_n \cos \nu_n t + \sum_{n=1}^{N} B_n \sin \nu_n t , \end{aligned} \tag{63–1}$$

wobei A_n, B_n und C konstante Operatoren sind. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit darf man natürlich voraussetzen, dass alle ν_n voneinander verschieden und positiv sind:

$$\nu_n \neq \nu_m \text{ für } n \neq m , \qquad \nu_n > 0 . \tag{63–2}$$

Aus der Gleichung (63–1) ist zu entnehmen, dass C mit H_0 vertauschbar ist,

$$[C, H_0] = 0\,, \tag{63–3}$$

und dass die Operatoren A_n, B_n in der Eigenbasis von H_0 keine Diagonalelemente aufweisen. Setzt man in (63–1) $t = 0$, so folgt folgende Zerlegung von H_1

$$H_1 = C + \sum_n A_n\,, \tag{63–4}$$

wobei gilt:

$$\bar{A}_n = \exp(i H_0 t)\, A_n \exp(-i H_0 t) = A_n \cos \nu_n t + B_n \sin \nu_n t \tag{63–5}$$
$$\bar{A}_n(0) = A_n\,.$$

Durch ein- bzw. zweimalige Differentiation dieser Gleichung nach t folgt für $t = 0$

$$\nu_n B_n = \quad i\,[H_0, A_n] \tag{63–6}$$

$$\nu_n A_n = -\,i\,[H_0, B_n]\,. \tag{63–7}$$

Mit Gl. (22–11) folgt damit

$$\bar{B}_n(t) = \exp(i H_0 t)\, B_n \exp(-i H_0 t) = B_n \cos \nu_n t - A_n \sin \nu_n t \tag{63–8}$$
$$\bar{B}_n(0) = B_n\,.$$

Die durch die Operatoren von Gl. (63–1) erzeugte Liesche Algebra wird somit z. B. von den Operatoren H_0, C, A_1, A_2, ..., A_N erzeugt und umfasst die Operatoren H_0, C, A_n, B_m, $[A_n, A_m]$, $[A_n, B_m]$,$[B_n, B_m]$ usw. ($n, m = 1, 2, \ldots, N$). Statt den Operatoren $[A_n, B_m]$, $[A_n, A_m]$, $[B_n, B_m]$ führt man bequemer folgende Linearkombinationen ein:

$$2\,A^+_{nm} = \quad [A_n, B_m] + [B_n, A_m] \tag{63–9}$$

$$2\,A^-_{nm} = \quad [A_n, B_m] - [B_n, A_m] \tag{63–10}$$

$$2\,B^+_{nm} = -\,[A_n, A_m] + [B_n, B_m] \tag{63–11}$$

$$2\,B^-_{nm} = \quad [A_n, A_m] + [B_n, B_m]\,. \tag{63–12}$$

Damit folgt mit Gl. (63–5) und (63–8) in genauer Analogie zu diesen Gleichungen:

$$\begin{aligned}\bar{A}^\pm_{nm}(t) &= \exp(i H_0 t)\, A^\pm_{nm} \exp(-i H_0 t)\\ &= A^\pm_{nm} \cos(\nu_n \pm \nu_m)\, t + B^\pm_{nm} \sin(\nu_n \pm \nu_m)\, t\end{aligned} \tag{63–13}$$

$$\begin{aligned}\bar{B}^\pm_{nm}(t) &= \exp(i H_0 t)\, B^\pm_{nm} \exp(-i H_0 t)\\ &= B^\pm_{nm} \cos(\nu_n \pm \nu_m)\, t - A^\pm_{nm} \sin(\nu_n \pm \nu_m)\, t\,.\end{aligned} \tag{63–14}$$

Die zu Gl. (63–6) und (63–7) analogen Vertauschungsrelationen lauten:

$$(\nu_n \pm \nu_m)\, B^{\pm}_{nm} = \quad i\,[H_0, A^{\pm}_{nm}] \tag{63–15}$$

$$(\nu_n \pm \nu_m)\, A^{\pm}_{nm} = -\, i\,[H_0, B^{\pm}_{nm}]\,. \tag{63–16}$$

Ganz analoge Relationen gelten für die höheren Kommutatoren. Ist $f(t)$ eine trigonometrische Summe ohne konstanten Term, so sei im folgenden in dem Integral

$$\int^{t} f(x)\, dx$$

die Integrationskonstante immer so bestimmt, dass das Integral wieder eine trigonometrische Summe *ohne* konstanten Term ist. Mit der durch Differentiation von (63–5) folgenden Relation

$$i\,[H_0, \overline{A}_n] = -\,\nu_n\,(A_n \sin \nu_n t - B_n \cos \nu_n t) \tag{63–17}$$

ergibt sich daher mit Gl. (63–5) und (63–6) für das im erwähnten Sinne verstandene Integral von $\overline{A}_n$:

$$\int^{t} \overline{A}_n(x)\, dx = -\,(i/\nu_n^2)\,[H_0, \overline{A}_n(t)] = -\,(1/\nu_n)\,\overline{B}_n(t)\,. \tag{63–18}$$

Genau analog findet man:

$$\int^{t} \overline{B}_n(x)\, dx = \quad (1/\nu_n)\,\overline{A}_n(t) \tag{63–19}$$

$$\int^{t} \overline{A}^{\pm}_{nm}(x)\, dx = -\,(\nu_n \pm \nu_m)^{-1}\,\overline{B}^{\pm}_{nm}(t) \tag{63–20}$$

$$\int^{t} \overline{B}^{\pm}_{nm}(x)\, dx = \quad (\nu_n \pm \nu_m)^{-1}\,\overline{A}^{\pm}_{nm}(t)\,. \tag{63–21}$$

Aus diesen Relationen ist ersichtlich, dass die Operatoren (63–18) bis (63–21) und die analogen höheren integrierten Operatoren in der Eigenbasis von H_0 ebenso wie die Operatoren $\overline{A}_n$, $\overline{B}_n$, $\overline{A}^{\pm}_{nm}$, $\overline{B}^{\pm}_{nm}$ usw. *keine* Diagonalterme aufweisen und zudem (per definitionem) trigonometrische Summen ohne konstanten Term sind. Transformiert man diese Operatoren von der Wechselwirkungsdarstellung zur Heisenberg-Darstellung zurück, so resultieren alles explizite zeitunabhängige Operatoren. Es sei $\mathfrak{R}$ der aus den Operatoren C, $\overline{A}_n$, $\overline{B}_m$ $(n, m = 1, \ldots, N)$ erzeugte Kommutatorring, in dem die Kommutatorbildung, die Multiplikation mit einem Skalar und die im erläuterten Sinne ausgeführte Integration über Operatoren, die keine konstante Terme enthalten, zulässige Operationen sind. Sei weiter $\mathfrak{L}$ die durch die Operatoren H_0, C, A_n $(n = 1, \ldots, N)$ erzeugte Liesche Algebra. Die oben abgeleiteten Relationen bedeuten dann einfach, *dass der Ring $\mathfrak{R}$ isomorph der Lieschen Algebra $\mathfrak{L}$ ist.* Damit folgt, dass sämtliche Operatoren aus $\mathfrak{R}$, die eine trigonometrische Summe

ohne konstanten Term darstellen, in der Eigenbasis von H_0 *keine* Diagonalterme aufweisen und dass sämtliche zeitlich konstante Operatoren aus $\mathfrak{L}$ mit H_0 vertauschbar sind*).

64. *Bestimmung der unitären Transformation S*

Aus

$$S(t) = \exp(-iG(t)), \; G(0) = G_0 \tag{64–1}$$

erhält man durch Anwendung der bekannten Differentiationsformeln[13]) für einen zeitabhängigen Operator (vgl. Gl. 22–11 und 22–12)

$$S^\dagger \dot{S} = -i \int_0^1 e^{i\alpha G} \dot{G} e^{-i\alpha G} \, d\alpha = -i \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-i)^s}{(s+1)!} C_s [\dot{G}, G] \tag{64–2}$$

und somit mit Gl. (22–11) und (62–11)

$$W = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-i)^s}{s!} C_s [\varepsilon \overline{H}_1 - \dot{G}/(s+1), G] \, . \tag{64–3}$$

Aus dieser Gleichung bestimmen wir nun W *und* G so, dass W mit H_0 vertauschbar und zeitunabhängig ist, und dass G in der Eigenbasis von H_0 keine Diagonalelemente enthält und eine trigonometrische Summe ohne konstanten Term ist. Dass diese Bedingungen erfüllbar sind, wurde in Kap. 63 gezeigt, falls man bei Integrationen die Integrationskonstante so bestimmt, dass das Integral einer trigonometrischen Summe ohne konstanten Term wiederum eine solche ergibt.

Durch Potenzreihenentwicklung nach ε

$$W = \sum \varepsilon^n W_n \, , \quad G = \sum \varepsilon^n G_n \tag{64–4}$$

kann man die Lösung von Gl. (64–3) durch Koeffizientenvergleich rekursiv erhalten:

$$W_1 + \dot{G}_1 = \overline{H}_1 \tag{64–5}$$

$$W_2 + \dot{G}_2 = -i [\overline{H}_1 - \dot{G}_1/2, G_1] = -i [W_1 + \dot{G}_1/2, G_1] \tag{64–6}$$

$$\ldots$$

---

*) Für die Gültigkeit dieser Beziehungen ist es notwendig, dass die Integration in $\mathfrak{R}$ in der angegebenen Weise durchgeführt wird. Die Integration

$$\int^t f(x) \, dx$$

darf beispielsweise nicht als $\int_0^t f(x) \, dx$ definiert werden (was zu der an sich angenehmen Relation $S(0) = E$ Anlass gäbe). Dieser Sachverhalt wurde von H. S. GREEN[11]) nicht beachtet, und er erhält so teilweise unrichtige Resultate.

Die Ermittlung der höheren Näherungen macht keinerlei Schwierigkeiten. Mit der Darstellung von $\overline{H}_1(t)$ nach Gl. (63–1) erhält man mit Gl. (63–3) und (63–18):

$$W_1 = C \tag{64–7}$$

$$G_1 = \int^t A_n(x)\,dx = -\sum (1/\nu_n)\,\overline{B}_n(t)\,. \tag{64–8}$$

Zur Berechnung der zweiten Näherung bestimmen wir mit Gl. (64–8), (63–9) und (63–10) zunächst den folgenden Kommutator:

$$[\dot{G}_1, G_1] = -\sum_{n,m} (1/\nu_m)\,[\overline{A}_n, \overline{B}_m] = -\sum_{n,m} (1/\nu_m)\,(\overline{A}^+_{nm} + \overline{A}^-_{nm})\,. \tag{64–9}$$

Von den Operatoren $\overline{A}^{\pm}_{nm}$ ist wegen (63–2) nach (63–13) lediglich $\overline{A}^-_{nn}$ ein konstanter Operator, so dass wegen $[W_j, H_0] = 0$ aus (64–6) für W_2 folgt, dass

$$W_2 = \frac{i}{2}\sum_n (1/\nu_n)\,\overline{A}^-_{nn} = \frac{i}{2}\sum_n (1/\nu_n)\,[\overline{A}_n, \overline{B}_n]\,. \tag{64–10}$$

Wegen $\overline{A}^+_{nn} = 0$ ergibt sich weiter aus (64–6), (64–8) und (64–9):

$$G_2 = i\int^t \sum_n (1/\nu_n)\,[W, \overline{B}_n(x)]\,dx + \frac{i}{2}\int^t \sum_{n \neq m} (1/\nu_m)\,\{\overline{A}^+_{nm}(x) + \overline{A}^-_{nm}(x)\}\,dx$$

und damit mit Gl. (63–19) und (63–20)

$$G_2 = i\sum_n \nu_n^{-2}\,\overline{A}_n(t) - \frac{i}{2}\sum_{n \neq m}\sum_{+,-} \nu_m^{-1}\,(\nu_n \pm \nu_m)^{-1}\,\overline{B}^{\pm}_{nm}\,. \tag{64–11}$$

Transformieren wir gemäss Gl. (62–15) zur Heisenberg-Darstellung zurück, so erhalten wir mit den obigen Relationen:

$$W_1 = C \tag{64–12}$$

$$W_2 = \frac{i}{2}\sum_n (1/\nu_n)\,[A_n, B_n] \tag{64–13}$$

$$\widehat{G}_1 = -\sum_n (1/\nu_n)\,B_n \tag{64–14}$$

$$\widehat{G}_2 = i\sum_n \nu_n^{-2}\,A_n - \frac{i}{2}\sum_{n \neq m}\sum_{+,-} \nu_m^{-1}\,(\nu_n \pm \nu_m)^{-1}\,B^{\pm}_{nm}\,, \tag{64–15}$$

während man für $G_{0n} = G_n(0)$ mit den Gl. (63–5), (63–8), (63–13) und (63–14) findet:

$$G_{01} = G_1 \tag{64–16}$$

$$G_{02} = G_2\,. \tag{64–17}$$

65. *Zusammenfassung der Näherungsmethode*

Unter Benützung der in Kap. 63 und 64 abgeleiteten Resultate kann man die Entwicklung (62–25) bis (62–28) wie folgt zusammenfassen:

a) Vom Hamilton-Operator H wird ein Stör-Operator H_1 abgespalten

$$H = H_0 + \varepsilon H_1 .$$

b) Gemäss der Relation

$$\exp(i H_0 t)\, H_1 \exp(-i H_0 t) = C + \sum_n A_n \cos \nu_n t + \sum_n B_n \sin \nu_n t$$

werden die zeitlich konstanten Operatoren A_n, B_n und C sowie die Frequenzen ν_n berechnet. Diese Zerlegung ist eindeutig, wenn man beachtet, dass $\nu_n \neq \nu_m$ für $n \neq m$ und $\nu_n > 0$.

c) Die Korrelationsfunktion $K(t)$ von Gl. (21–4) kann nach Potenzen von ε entwickelt werden

$$K(t) = K_0(t) + \varepsilon K_1(t) + \varepsilon^2 K_2(t) + \dots ,$$

wobei die Näherungen durch folgende Ausdrücke zu berechnen sind:

$$K_0 = Sp\{\tilde{P} P\}$$

$$K_1 = \frac{i}{2} \sum_n (1/\nu_n)\; Sp\{\tilde{P}\,[P, B_n]\}$$

$$\begin{aligned} K_2 = {} & 2 \sum_n (1/\nu_n)^2\, Sp\{\tilde{P}\,[P, A_n]\} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \sum_{+,-} \nu_n^{-1} (\nu_n \pm \nu_m)^{-1}\, Sp\left\{\tilde{P}\left[P\,[B_n, B_m] \mp [A_n, A_m]\right]\right\} \\ & - \sum_{n,m} (1/\nu_n \nu_m) \left(Sp\left\{\tilde{P}\left[[P, B_n], B_m\right]\right\} + Sp\left\{[P, B_n]\cdot[P, B_m]\right\}\right) . \end{aligned}$$

Die durch ein $\sim$-Zeichen angedeutete Transformation ist definiert durch:

$$\tilde{Z} = \exp(-i\,(H_0 + W)\,t)\; Z \exp(i\,(H_0 + W)\,t) \qquad (Z = P \text{ oder } B_n) .$$

Der Operator W ist mit H_0 vertauschbar und bis und mit zur zweiten Näherung gegeben durch

$$W = C + \frac{i}{2} \sum_n (1/\nu_n)\,[A_n, B_n] .$$

Bei dieser Näherungsmethode sind sowohl die Intensitäten als auch die Frequenzen nach Potenzen von ε entwickelt. Die Resultate sind somit äquivalent mit denjenigen, die man nach der konventionellen Methode durch störungstheoretische Behandlung des Eigenwertproblems des

Hamilton-Operators H erhalten kann, doch wird der Arbeitsaufwand für eine explizite Rechnung nach der hier beschriebenen Methode bedeutend geringer sein.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekt Nr. 721) und der Firma *Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

1) W. Heitler, Quantum Theory of Radiation (Oxford 1954), 3.Aufl., S. 136.
2) Helv. Physica Acta, in Vorbereitung.
3) Helv. Chimica Acta, in Vorbereitung.
4) A. Erdélyi, Tables of Integral Transforms (New York 1954), Vol. II, S. 243ff.
5) W. Pauli, Handbuch der Physik, 2. Aufl., *24/I*, S. 182.
6) I. Waller, Z. f. Physik *79*, 370 (1932).
7) J. H. Van Vleck, Phys. Rev. *74*, 1168 (1948).
8) H. Primas und Hs. H. Günthard, Helv. Chim. Acta *38*, 1254 (1955).
9) Y. Nambu, Progr. Theor. Physics *4*, 331 (1949).
10) U. Fano, Rev. Mod. Physics *29*, 74 (1957).
11) H. S. Green, Proc. Roy. Soc. (London) A *197*, 73 (1949).
12) S. Tani, Progr. Theor. Physics *11*, 190 (1954).
13) W. E. Roth, Trans. Amer. Math. Soc. *39*, 483 (1936).
14) R. Kubo und K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan. *9*, 888 (1954); R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957); R. Kubo, Nuovo Cim. Suppl. zu X *6*, 1063 (1957).