

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 34 (1961)
Heft: IV

Artikel: Eine verallgemeinerte Störungstheorie für quantenmechanische Mehrteilchenprobleme
Autor: Primas, H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113179>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

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

Eine verallgemeinerte Störungstheorie für quantenmechanische Mehrteilchenprobleme

von **H. Primas**

(Laboratorium für physikalische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich)

(3. XI. 1960)

Summary. A generalized form of a perturbation theory for a (nonrelativistic) quantum mechanical many body Hamiltonian is given that can be useful for problems of quantum chemistry and other problems with a moderate number of particles. A modification of WATSON'S t -Operator allows a perturbational development of a many body problem in terms of simpler subproblems. Some examples of such cluster approximations are given. The whole theory is formulated in operator form, no recourse is made to a representation in terms of state vectors and there are no assumptions about the degeneracy of the Hamiltonian. The given approximations to the level shift transformation are both unitary and LIE functions in every order of the development. Every step of the calculation can be done in the domain of a Lie algebra and it is recommended that, full advantage be taken of this fact in practical calculations. The use of the diagramm technique is avoided and there are no explicit partial summations of the perturbation series, but similar results are gained by the systematic use of the unitary conditions, of the Lie character and the use of a modified t -Operator.

1. Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit analytischen Approximationsmethoden für das Eigenwertproblem eines N -Teilchen-Hamiltonoperators der Form

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j < k}^N \sum_{k}^N H_{jk} + \sum_{j < k < l}^N \sum_{k}^N \sum_{l}^N H_{jkl} + \dots \quad (1.1)$$

H_j = 1-Teilchenoperator,

H_{jk} = 2-Teilchenoperator, etc.

Dabei sei N eine mässig grosse Zahl ($N > 2, N \ll \infty$). Im allgemeinen sind solche Probleme nicht in einer analytisch bequem zugänglichen Form lösbar, so dass man Approximationsmethoden anwenden muss. In allen

Formen einer Störungsrechnung wird vom Hamiltonoperator H ein Störoperator V abgespalten

$$H = K + V. \quad (1.2)$$

Natürlich sollte die Störung V «klein» sein, praktisch ist jedoch das Kriterium für die Aufspaltung von H in K und V im allgemeinen eine hinreichend einfache mathematische Struktur des Operators K . Um die Formeln der Rayleigh-Schrödingerschen Störungsrechnung praktisch auszuwerten, ist man beispielsweise oft gezwungen, den Operator K als Summe von 1-Teilchenoperatoren zu wählen, was dann allerdings vielfach eine schlechte Konvergenz der Reihenentwicklung verursacht. Zwar sind verschiedene Modifikationen der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie mit verbessertem Konvergenzverhalten bekannt¹⁾, doch sind die damit verbundenen Schwierigkeiten bei komplizierteren Problemen oft untragbar. In neuerer Zeit wurden die Störungstheorie und ähnliche Approximationsmethoden eingehend untersucht, und es wurden beachtliche Fortschritte bei ihrer Anwendung auf das Mehrteilchenproblem des Atomkerns und der statistischen Mechanik erzielt*). Von wichtigen Resultaten sind beispielsweise zu erwähnen:

a) die Abwesenheit von «unlinked clusters» in gewissen störungstheoretischen Entwicklungen der Energie (vgl. ²⁾ bis ¹²⁾).

b) Einführung des t -Operators. Partielle Aufsummierung störungstheoretischer Entwicklungen. Clusterentwicklungen (vgl. ⁹⁾, ¹³⁾ bis ²⁶⁾).

Diese Methoden sind meist für die Berechnung der Energie des Grundzustandes von Atomkernen oder für die Anwendung auf Probleme der statistischen Mechanik ($N \rightarrow \infty$) entwickelt worden. Anwendungen der in diesen Arbeiten enthaltenen Ideen auf Probleme der Quantenchemie (das heisst auf die Struktur und das Verhalten einzelner Moleküle) sind uns bisher nicht bekannt geworden**). Das mag damit zusammenhängen, dass diese Theorien in ihrer Originalform nicht direkt auf die Probleme der Quantenchemie anwendbar sind, auch ist die übliche Beschränkung des Formalismus auf die Berechnung der Energie des Grundzustandes für viele Anwendungen der Quantenchemie und der Molekülspektroskopie nicht hinreichend.

Wir geben im folgenden eine verallgemeinerte Störungstheorie des Eigenwertproblems eines Hamiltonoperators vom Typus der Gl. (1.1). Dabei wurden einige der Resultate der erwähnten neueren Arbeiten berücksichtigt; andererseits wurde im Formalismus auf die Bedürfnisse

*) Eine vollständige Aufzählung aller wichtigen Arbeiten würde hier zu weit führen. Man vergleiche die Arbeiten ²⁾ bis ²⁶⁾. Weitere Literaturzitate finden sich in ²⁷⁾, ²⁸⁾ und ²⁹⁾.

***) Man vergleiche etwa die Referate ²⁹⁾ bis ³³⁾.

einer auf chemische Probleme anwendbaren Theorie der Moleküle Rücksicht genommen. Es wird eine Entwicklung des Levelshiftoperators und der dazugehörigen unitären Transformation angegeben, bei welcher Kenntnisse über lösbare Subprobleme weitgehend mitberücksichtigt werden können. Die Idee der Methode wird in Kapitel 2 skizziert. Die mathematische Behandlung ist durchwegs in Operatorenform durchgeführt, was die Übersichtlichkeit ausserordentlich erleichtert. Da diese Form der Darstellung nicht sehr üblich zu sein scheint, geben wir in einem Anhang eine Zusammenstellung der benützten mathematischen Hilfsmittel. Anwendungen dieser Methoden auf Probleme der Molekülspektroskopie und der Quantenchemie sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

2. Skizzierung der Methode

Der Hamiltonoperator sei ein hermitescher Operator endlicher Dimension*), von dem wir (in vorläufig willkürlicher Weise) einen hermiteschen Operator K abspalten,

$$H = K + V, \quad H = H^\dagger, \quad K = K^\dagger. \quad (2.1)$$

Sowohl H als auch K dürfen einen beliebigen Entartungsgrad aufweisen. Vom Operator K nehmen wir an, dass seine Spektralzerlegung bekannt sei**),

$$K = \sum_n \kappa_n K_n \quad (\text{per def. ist } \kappa_n \neq \kappa_m \text{ für } n \neq m) \quad (2.2)$$

$\kappa_n =$ reelle Zahlen (Eigenwerte von K)

$$K_n K_m = \delta_{nm} K_n, \quad \sum_n K_n = 1. \quad (2.3)$$

Gemäss den im Anhang genauer dargelegten Methoden ordnen wir jedem Operator X einen «Diagonalteil» $\langle X \rangle$ bezüglich K zu,

$$\langle X \rangle = \sum_n K_n X K_n. \quad (2.4)$$

Diese Definition ist auch für entartete Operatoren K eindeutig.

*) Die Voraussetzung der endlichen Dimension machen wir lediglich der Einfachheit halber. Alle Begriffsbildungen sind so gewählt, dass sie ohne wesentliche Schwierigkeiten auf Operatoren aus dem Operatorenbereich eines Hilbertschen Raumes übertragen werden können (vgl. dazu ³⁴) und ³⁵).

**) Für die praktische Auswertung der Schlussresultate benötigt man die Spektralzerlegung nicht, dafür genügen die im Anhang gegebenen Lie'schen Darstellungen der Operatoren $\langle \dots \rangle$ und $\mathbf{1}/k$.

Wir suchen nun einen unitären Operator U , der den Hamiltonoperator H auf die «Levelshift-Darstellung» bringt:

$$U(K + V) U^\dagger = K + W \quad (U U^\dagger = U^\dagger U = 1). \quad (2.5)$$

Dabei ist W der sogenannte Levelshiftoperator (vgl. ³⁶), definiert durch

$$W = \langle W \rangle. \quad (2.6)$$

Folgende Normierung des unitären Operators U ,

$$\langle \ln(U) \rangle = 0 \quad (2.7)$$

ist mit (2.5) und (2.6) verträglich und definiert U eindeutig (vgl. ³⁷).

Unser Ziel ist nun, Reihenentwicklungen der Operatoren U und W zu erhalten. Die gewöhnliche Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung setzt nun

$$H = K + \varepsilon V,$$

$$U = \sum \varepsilon^n U_n,$$

$$W = \sum \varepsilon^n W_n$$

und berechnet die Operatoren U_n und W_n , wobei man praktisch die Reihenentwicklung nach einer endlichen Zahl von Termen abbricht. Gegen ein solches Verfahren kann man folgende Einwände erheben:

a) Der Näherungsoperator $K + \varepsilon W_1 + \dots + \dots + \varepsilon^n W_n$ wird aus $K + \varepsilon V$ durch eine nichtunitäre Transformation erhalten. Denn obwohl U unitär ist, ist $1 + \varepsilon U_1 + \dots + \varepsilon^n U_n$ nicht unitär. In vielen Problemen der Spektroskopie, Problemen von Linienverbreiterungen (vgl. ³⁸) usw. ist es aber unumgänglich notwendig, dass die Approximation der Transformation auf die Levelshift-Darstellung exakt unitär ist.

b) Der Operator $1 + \varepsilon U_1 + \dots + \varepsilon^n U_n$ kann nicht als Lie-Funktion*) dargestellt werden. Zwar kann die Entwicklung des Levelshiftoperators $W = K + \varepsilon W_1 + \dots + \varepsilon^n W_n$ als Lie-Funktion dargestellt werden, doch wird in den meisten Formulierungen der Störungstheorie von dieser bedeutsamen Möglichkeit keinen Gebrauch gemacht.

c) Die Darstellung von H als $H = K + \varepsilon V$ ist eine wesentliche Einschränkung der Flexibilität der Störungsrechnung und kann zu einem

*) Vgl. Anhang.

schlechten Konvergenzverhalten der Störungsreihen führen. Seit der Einführung des t -Operators durch WATSON¹³⁾ weiss man, dass εV durchaus nicht der zweckmässigste Entwicklungsoperator sein muss. Weiter versperrt man sich durch die Darstellung $H = K + \varepsilon V$ oft die Berücksichtigung von explizite bekannten Lösungen von Subproblemen in der Störungsrechnung.

Der ganze Fragenkomplex des Auftretens von «linked clusters» (vgl. 2), 9)) hängt auf das engste mit den Einwänden a) und b) zusammen (vgl. dazu 8)). *Wir verlangen daher von unserer Entwicklung, dass U in jeder Ordnung der Störungsrechnung exakt unitär und eine Lie-Funktion ist.* Unseres Wissens führen nur Exponentialansätze für U zu einer automatischen Erfüllung dieser beiden Forderungen.

Ob man den Ansatz

$$U = \exp \{ \varepsilon G_1 + \varepsilon^2 G_2 + \dots \}$$

oder

$$U = \dots \exp (\varepsilon^2 G_2) \exp (\varepsilon G_1)$$

wählt, ist unwesentlich. Im folgenden setzen wir immer

$$U = \exp G, \quad G = -G^\dagger, \quad \langle G \rangle = 0 \quad (2.8)$$

wobei $\langle G \rangle = 0$ aus Gl. (2.7) folgt.

Um den Einwand c) zu berücksichtigen, lassen wir uns eine beliebige Potenzreihenentwicklung von V offen,

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_n, \quad (\partial K / \partial \varepsilon = 0). \quad (2.9)$$

Die Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung ist dann der Spezialfall $V_n = 0$ für $n > 1$. Im folgenden Kapitel 3 geben wir eine allgemeine formale Störungsrechnung für eine beliebige Zerlegung des Operators V gemäss Gl. (2.9), das heisst explizite Formeln zur Berechnung der Operatoren G_n und W_n in den Entwicklungen von G und W nach Potenzen von ε ,

$$G = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n G_n, \quad W = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n W_n. \quad (2.10)$$

Durch eine Verallgemeinerung des Watsonschen t -Operators, können die verschiedensten Entwicklungen des Operators V gemäss Gl. (2.9) gewonnen werden, die zu praktisch nützlichen Clusterentwicklungen von G und W führen. Auf diese Frage wird im Kapitel 4 und 5 eingegangen.

3. Verallgemeinerte unitäre und Lie'sche Störungsrechnung

Setzt man Gl. (2.8) in Gl. (2.5) ein und berücksichtigt die Hausdorffsche Formel (A.18), so erhält man

$$\begin{aligned} K + W &= e^G (K + V) e^{-G} \\ &= K + V + \frac{1}{1!} [G, K + V] + \frac{1}{2!} [G, [G, K + V]] + \\ &\quad + \frac{1}{3!} [G, [G, [G, K + V]]] + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

oder mit Hilfe der Potenzreihenentwicklungen (2.9) und (2.10):

$$\begin{aligned} K + \varepsilon W_1 + \varepsilon^2 W_2 + \varepsilon^3 W_3 + 0(\varepsilon^4) &= \\ &= K + \varepsilon \{V_1 + [G_1, K]\} \\ &\quad + \varepsilon^2 \left\{ V_2 + [G_1, V_1] + \frac{1}{2} [G_1, [G_1, K]] + [G_2, K] \right\} \\ &\quad + \varepsilon^3 \left\{ V_3 + [G_2, V_1] + [G_1, V_2] + [G_3, K] + \frac{1}{2} [G_1, [G_1, V_1]] + \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} [G_1, [G_2, K]] + \frac{1}{2} [G_2, [G_1, K]] + \frac{1}{6} [G_1, [G_1, [G_1, K]]] + \\ &\quad \left. + 0(\varepsilon^4) \right\}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Es ist bequem, einen Operator F einzuführen, definiert durch

$$F = [K, G], \quad F_n = [K, G_n]. \quad (3.3)$$

Wegen $\langle G \rangle = 0$, Gl. (2.8), folgt mit Gl. (A.33) die Umkehrung

$$G = \frac{1}{\mathbf{k}} (F), \quad G_n = \frac{1}{\mathbf{k}} (F_n) \quad (3.4)$$

wobei $1/\mathbf{k}$ der im Anhang definierte Superoperator ist Gl. (A.31).

Damit ergibt sich durch Koeffizientvergleich in Gl. (3.2):

$$\begin{aligned} W_1 + F_1 &= V_1, \\ W_2 + F_2 &= V_2 + \frac{1}{2} [G_1, V_1 + W_1], \\ W_3 + F_3 &= V_3 + \frac{1}{2} [G_1, V_2 + W_2] + \frac{1}{2} [G_2, V_1 + W_1] + \\ &\quad + \frac{1}{12} [G_1, [G_1, V_1 - W_1]]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Diese Gleichungen können durch Anwendung der Operationen $\langle \dots \rangle$ resp. $\mathbf{1/k}(\dots)$ rekursiv gelöst werden, da $\langle W_n \rangle = W_n$, $\langle G_n \rangle = \langle F_n \rangle = 0$ und $\mathbf{1/k}(W_n) = 0$, $\mathbf{1/k}(F_n) = G_n$. Beachtet man ferner die Gleichungen (A.20) bis (A.26) und (A.35) bis (A.41), so folgen nach kurzer, einfacher Rechnung folgende Resultate:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= \langle V_1 \rangle, \\
 W_2 &= \langle V_2 \rangle + \frac{1}{2} \left\langle \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1, V_1 \right] \right\rangle, \\
 W_3 &= \langle V_3 \rangle + \left\langle \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1, V_2 \right] \right\rangle + \frac{1}{6} \left\langle \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1, \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1, 2V_1 + W_1 \right] \right] \right\rangle, \\
 G_1 &= \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1 \tag{3.6} \\
 G_2 &= \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_2 + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1, V_1 + W_1 \right], \\
 G_3 &= \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_3 + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1, V_2 + W_2 \right] + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_2, V_1 + W_1 \right] + \\
 &\quad + \frac{1}{12} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1, \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1, V_1 - W_1 \right] \right] + \frac{1}{4} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} \left[\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} (V_1 + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + W_1), V_1 + W_1 \right] \right].
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe von Relation (A.41) können die Ausdrücke für W_n scheinbar einfacher geschrieben werden, zum Beispiel

$$W_2 + \langle V_2 \rangle - \left\langle V_1 \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}} V_1 \right\rangle, \text{ etc.} \tag{3.7}$$

in welcher Form die konventionelle Störungstheorie ($V_1 = V$, $V_n = 0$ für $n > 1$) oft formuliert wird (vgl. etwa ²⁾, ⁹⁾). Die Lie'sche Schreibweise in der Form (3.6) hat aber gegenüber der konventionellen (3.7) beträchtliche Vorteile (insbesondere, da $\mathbf{1/k}(\dots)$ und $\langle \dots \rangle$ Lie'sche Operatoren sind. Vgl. Anhang). So muss zur Berechnung von W_2 nur der Kommutator von $\mathbf{1/k}(V_1)$ und V_1 bekannt sein. Vielfach ist dieser Kommutator wesentlich einfacher zu berechnen als das gewöhnliche Produkt $V_1 \mathbf{1/k}(V_1)$. Die Berechnung in der Form (3.7) führt oft auf nichtphysikalische Terme, die sich dann zwar gegenseitig wieder kompensieren, aber doch die Rechnung unnötig komplizieren. Solche Schwierigkeiten werden in Kommutatorform von Gl. (3.6) automatisch vermieden.

4. Entwicklung nach dem T-Operator

Zur störungstheoretischen Behandlung singulärer oder grosser Störoperatoren V wurde von WATSON¹³⁾ der sogenannte t -Operator eingeführt, der in unserer Operatorschreibweise durch die Integralgleichung

$$t = V + V \frac{1}{k} (t)$$

mit den 2-Teilchen-Potentialen V und dem Propagator $1/k$ definiert ist. Die Störungstheorie wird dann in Potenzen von t (und nicht in Potenzen der Potentiale) durchgeführt, was zu erheblichen Konvergenzverbesserungen führen kann. TOBOCMAN¹⁷⁾ hat diesen Ansatz verallgemeinert und zeigte, dass die Integralgleichung*)

$$t = V + V \frac{1}{k} (t) - \langle t \rangle V \frac{1}{k} (V^{-1} t)$$

zu einem t -Operator führt, dessen Diagonaleil gerade gleich dem Levelshiftoperator W ist, $\langle t \rangle = W$. Dadurch erreicht Tobocman eine Kompensation der unphysikalischen «unlinked clusters». Wir glauben nun, dass es zweckmässiger ist, den t -Operator etwas anders zu definieren. In Anschluss an TOBOCMAN verlangen wir von diesem Operator, den wir T -Operator nennen wollen, dass der Diagonaleil von T den Levelshiftoperator W ergeben soll. Dagegen soll der Nichtdiagonaleil von T die Information über die Erzeugende G der Levelshifttransformation ergeben. Die Struktur der in Kapitel 3 entwickelten Störungstheorie legt nun folgenden Ansatz nahe (vgl. Gl. 3.5):

$$T = W + F, \quad (F = [K, G]), \quad (4.1)$$

so dass dann gilt:

$$W = \langle T \rangle, \quad G = \frac{1}{k} (T). \quad (4.2)$$

Wenn man also den Operator T kennt, sind die Operatoren W und G ohne Schwierigkeiten zu berechnen (K ist ja voraussetzungsgemäss ein Operator einfacher Struktur), so dass wir den Operator T durchaus als «Lösung» des gesuchten Problems betrachten können. Im Gegensatz zu dem Watsonschen t -Operator scheint es keine *einfache* Gleichung für den T -Operator zu geben, doch bedeutet dies keineswegs eine Schwierigkeit.

*) Die Übertragung auf eine Operatorschreibweise ist nicht eindeutig. Von unserem Standpunkt aus wäre es natürlicher zu definieren: $t = VU$ (vgl. Gl. 2.5). Dann ist automatisch $W = \langle t \rangle$ und aus Gl. 2.5 folgt dann für t die Integralgleichung

$$t = V + \frac{1}{k} (t) - V \frac{1}{k} \{V^{-1} t \langle t \rangle\}.$$

Eine Möglichkeit, eine Entwicklung des Störoperators V gemäss Gl. (2.9) zu erhalten, besteht in der Aufteilung des Mehrkörperproblems in lösbar Subprobleme. Beispiele für solche Aufteilungen geben wir im folgenden Kapitel. Sind diese Subprobleme explizite lösbar, so sind auch die entsprechenden T -Operatoren bekannt. Wir werden zeigen, dass der T -Operator des Gesamtproblems nach den T -Operatoren der Subprobleme entwickelt werden kann. Wir nehmen also an, dass der Störoperator V des Hamiltonoperators $H = K + V$ irgendwie aufgeteilt werden könne

$$V = \sum_{\alpha} V^{\alpha}, \quad (4.3)$$

so dass die Lösungen der Subprobleme mit dem Hamiltonoperator

$$K + V^{\alpha}$$

explizite lösbar seien. Das heisst in der Levelshift-Darstellung der Subprobleme

$$\exp(G^{\alpha}) (K + V^{\alpha}) \exp(-G^{\alpha}) = K + W^{\alpha} \quad (4.4)$$

sollen die Operatoren G^{α} und W^{α} bekannt sein und damit der Operator $T^{\alpha*}$)

$$\varepsilon T^{\alpha} = W^{\alpha} + F^{\alpha} \quad \text{mit} \quad F^{\alpha} = [K, G^{\alpha}]. \quad (4.5)$$

$$W^{\alpha} = \varepsilon \langle T^{\alpha} \rangle, \quad G^{\alpha} = \varepsilon \frac{1}{k} (T^{\alpha}). \quad (4.6)$$

Um das Mehrteilchenproblem nach den Operatoren T^{α} zu entwickeln, drücken wir zunächst den Operator V^{α} durch den Operator T^{α} aus. Dazu schreiben wir Gl. (4.4) um als

$$K + V^{\alpha} = \exp\left(-\varepsilon \frac{1}{k} T^{\alpha}\right) (K + \varepsilon \langle T^{\alpha} \rangle) \exp\left(\varepsilon \frac{1}{k} T^{\alpha}\right). \quad (4.7)$$

Mit

$$V^{\alpha} = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_n^{\alpha} \quad (4.8)$$

und der Hausdorffschen Formel (A.18) folgt dann aus (A.17) durch Vergleich gleicher Potenzen in ε :

$$V_n^{\alpha} = \frac{(-)^n}{n!} \left[\frac{1}{k} (T^{\alpha}), K \right]_n - \frac{(-)^n}{(n-1)!} \left[\frac{1}{k} (T^{\alpha}), \langle T^{\alpha} \rangle \right]_{n-1}.$$

*) ε ist lediglich ein Entwicklungsparameter, den wir später wieder gleich einsetzen.

Wegen
$$\left[K, \frac{1}{k} (T^\alpha) \right] = T^\alpha - \langle T^\alpha \rangle = \varepsilon^{-1} F^\alpha$$

folgt
$$\left[\frac{1}{k} (T^\alpha), K \right]_n = -\varepsilon^{-n} [G^\alpha, F^\alpha]_{n-1},$$

$$\left[\frac{1}{k} (T^\alpha), \langle T^\alpha \rangle \right]_{n-1} = \varepsilon^{-n} [G^\alpha, W^\alpha]_{n-1}$$

und somit

$$\varepsilon^n V_n^\alpha = -\frac{(-)^n}{n!} [G^\alpha, F^\alpha + n W^\alpha]_{n-1}. \quad (4.9)$$

Mit Gl. (2.9), (4.3) und (4.8) folgt damit für die ersten Ordnungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon V_1 &= + \sum_{\alpha} \{F^\alpha + W^\alpha\}, \\ \varepsilon^2 V_2 &= - \sum_{\alpha} \left[G^\alpha, \frac{1}{2} F^\alpha + W^\alpha \right], \\ \varepsilon^3 V_3 &= + \sum_{\alpha} \left[G^\alpha, \left[G^\alpha, \frac{1}{6} F^\alpha + \frac{1}{2} W^\alpha \right] \right]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Setzt man diese Relationen in die Gl. (3.6) ein, so folgt bei Berücksichtigung der Gl. (A.20) bis (A.26) und (A.35 bis (A.41) folgende Entwicklung:

$$\begin{aligned} W_1 &= \sum_{\alpha} W^\alpha, \\ W_2 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \langle [G^\alpha, F^\beta] \rangle, \\ W_3 &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \gamma} \langle [G^\alpha, [G^\beta, \frac{1}{3} F^\gamma + \frac{1}{2} W^\gamma]] \rangle \\ &\quad - \sum_{\alpha \neq \beta} \langle [G^\alpha, [G^\beta, \frac{1}{6} F^\beta + \frac{1}{2} W^\beta]] \rangle, \\ G_1 &= \sum_{\alpha} G_\alpha, \\ G_2 &= \frac{1}{k} \sum_{\alpha \neq \beta} \left[G^\alpha, \frac{1}{2} F^\beta + W^\beta \right]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

In erster Näherung setzt sich also sowohl der Levelshiftoperator W als auch die Erzeugende G der Levelshiftrtransformation *additiv* aus den entsprechenden Grössen der Subprobleme zusammen. Diese Tatsache

ist von Bedeutung für eine Begründung der empirisch oft beobachteten Additivität von Moleküleigenschaften (wie magnetische Suszeptibilität, chemical shift usw.). In den höheren Ordnungen beachte man die Summationsbeschränkungen, welche besagen, dass die Entwicklung bei der ersten Ordnung abbricht, falls das Mehrteilchenproblem mit dem α -ten Subproblem identisch ist.

5. Beispiele für Clusterentwicklungen

Wir geben nun einige Beispiele, wie der Störoperator V gemäss Gl. (4.3) zerlegt werden kann. Nur um ein bestimmtes Beispiel vor Augen zu haben, nehmen wir an, dass der Hamiltonoperator H folgende Struktur aufweise:

$$H = \sum_{n=1}^N H_n + \sum_{n < m}^N \sum_{m}^N H_{nm} \quad (5.1)$$

wobei H_n 1-Teilchen-Operatoren und H_{nm} 2-Teilchen-Operatoren seien.

Entwicklung nach 2-Teilchen-Wechselwirkungen

Der einfachste Fall einer Clusterentwicklung ist eine Entwicklung nach 2-Teilchen-Wechselwirkungen. Aus rechnerischen Gründen ist es immer angenehm, K als Summe von 1-Teilchen-Operatoren zu wählen, im einfachsten Fall als

$$K = \sum_n H_n \quad (5.2)$$

und damit

$$V = \sum_{n < m} \sum H_{nm}. \quad (5.3)$$

Als lösbares Subproblem betrachten wir das reine 2-Teilchen-Problem

$$H_n + H_m + H_{nm}. \quad (5.4)$$

Gemäss Gl. (4.3) teilen wir hier den Störoperator V in eine Summe von 2-Teilchen-Operatoren V^α auf, mit

$$V^\alpha = H_{nm}, \quad (5.5)$$

wobei hier nun der Index α ein Teilchenpaar (n, m) bedeutet ($n < m$). Da K eine Summe von 1-Teilchen-Operatoren ist, sind die Operatoren G und W für die Probleme

$$K + V^\alpha \quad \alpha = (n, m) \quad (5.6)$$

und

$$H_n + H_m + H_{nm} \quad (5.7)$$

identisch, das heisst es gilt

$$\exp(G^\alpha) (K + V^\alpha) \exp(-G^\alpha) = K + W^\alpha, \quad (5.8)$$

$$\exp(G_{nm}) (H_n + H_m + H_{nm}) \exp(-G_{nm}) = H_n + H_m + W_{nm}, \quad (5.9)$$

wobei

$$G^\alpha = G_{nm}, \quad W^\alpha = W_{nm}. \quad (5.10)$$

Ist somit die Lösung des reinen 2-Teilchen-Operators (5.7) bekannt, so sind gemäss Gl. (5.9) die Operatoren $G_{nm} = G^\alpha$ und $W_{nm} = W^\alpha$ bekannt und damit können mit den allgemeinen Formeln (4.11) die Zweiercluster-Entwicklungen des Levelshiftoperators W und der Erzeugenden G der Levelshifttransformation erhalten werden. Diese Entwicklung hat folgende bemerkenswerte Eigenschaften:

a) Die Approximationen *erster* Ordnung nach Gl. (4.11) geben genau dann das *exakte* Resultat, wenn jedes Teilchen nur mit einem einzigen anderen Teilchen gekoppelt ist. In diesem Spezialfall verschwinden alle höheren Näherungen*).

b) Für den Fall sehr kleiner Kopplungskonstanten zwischen zwei Teilchen reduziert sich die n -te Ordnung dieser Clusterentwicklung genau auf die n -te Ordnung der Rayleigh-Schrödingerschen Störungsrechnung.

c) Die Konvergenz Clusterentwicklung ist immer besser als diejenige der entsprechenden Rayleigh-Schrödingerschen Störungsrechnung.

Diese 2-Teilchen-Entwicklung ist dann sinnvoll und gut konvergent, wenn je zwei stark gekoppelte Teilchen nur schwach an andere stark gekoppelte Teilchenpaare gebunden sind.

Entwicklung nach n -Teilchen-Wechselwirkungen

Die obige 2-Teilchen-Clusterentwicklung kann leicht verallgemeinert werden. Es sei nur der Fall einer 3-Teilchen-Clusterentwicklung kurz diskutiert. In diesem Falle steht der Index α für ein Triplet von Teilchen,

$$\alpha = (n, m, l) \quad \text{mit} \quad n < m < l.$$

Für den Operator V^α wählen wir den 3-Teilchen-Operator

$$V^\alpha = H_{nm} + H_{ml} + H_{nl}. \quad (5.11)$$

*) Würde man für die Levelshifttransformation U einen anderen als einen Exponentialansatz gemacht haben, so würden physikalisch nicht sinnvolle Kreuzterme auftreten.

Somit lautet die Zerlegung von V

$$V = \frac{2}{\binom{N}{3}} \sum V^\alpha. \quad (5.12)$$

Der Operator K ist wiederum eine Summe von 1-Teilchen-Operatoren,

$$K = \sum_n H_n$$

und somit reduziert sich das Auffinden der Operatoren W^α und G^α auf die Lösung des reinen 3-Teilchen-Problems.

$$H_n + H_m + H_l + H_{nm} + H_{ml} + H_{nl}. \quad (5.13)$$

Alle Bemerkungen, die bei der 2-Teilchen-Entwicklung gemacht wurden, gelten mutatis mutandis auch für die 3- und n -Teilchen-Entwicklungen. Die Kombination von verschiedenartiger Clusterentwicklungen kann in praktischen Anwendungen von Wichtigkeit sein. Beispielsweise kann das 4-Teilchen-Problem

$$H = K + V,$$

$$K = H_1 + H_2 + H_3 + H_4,$$

$$V = H_{12} + H_{13} + H_{14} + H_{23} + H_{24} + H_{34}$$

nach einem 3-Teilchen-Problem V^α und drei 2-Teilchen-Problemen V^β , V^γ , V^δ entwickelt werden, wobei

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^\gamma + V^\delta,$$

$$V^\alpha = H_{12} + H_{13} + H_{23},$$

$$V^\beta = H_{14},$$

$$V^\gamma = H_{24},$$

$$V^\delta = H_{34}.$$

Self-Consistent Methode für die 1-Teilchen-Wechselwirkungen

Der Levelshiftoperator W kann in 1-Teilchen-Operatoren W_n , 2-Teilchen-Operatoren W_{nm} usw. zerlegt werden,

$$W = \sum_{1-n}^N W_n + \sum_{n < m}^N \sum^N W_{nm} + \dots$$

Wählt man nun als ungestörten Operator K statt dem naheliegenden Ansatz Gl. (5.2) den Operator

$$K = \sum_{n=1}^N W_n$$

so erhält man eine wesentlich verbesserte Konvergenz. Gemäss Gl. (5.1) ist dann $V = H - K$ gegeben durch

$$V = \sum_{n < m}^N \sum_{n < m}^N H_{nm} + \sum_{n=1}^N (H_n - W_n)$$

oder mit

$$V^\alpha = H_{nm} + \frac{H_n - W_n}{N-1} + \frac{H_m - W_m}{N-1} \quad (\alpha = (n, m))$$

ist

$$V = \sum_{\alpha} V^\alpha.$$

Das zugeordnete 2-Teilchen-Problem $K + V^\alpha$ reduziert sich wiederum auf dasjenige von $W_n + W_m + V^{nm}$. Da die Operatoren W_n nicht bekannt sind, muss das Problem iterativ gelöst werden. Man beginnt mit $H_n + H_m + V^{nm}$, berechnet (in einer gewissen Näherung) den Levelshiftoperator W' mit

$$W' = \sum W'_n + \sum W'_{nm}$$

und benützt W'_n als nächste Näherung für W_n usw. Man setzt das Verfahren so lange fort, bis $W^{(p)} \approx W^{(p+1)}$. Vielfach ist diese Iteration vorzüglich konvergent.

Andere Methoden

Der Formalismus von Kapitel 3 und 4 ist sehr allgemein und lässt eine Unzahl von Varianten zu. In den obigen Beispielen wurde der ungestörte Operator K immer als Summe von 1-Teilchen-Operatoren gewählt. Eine solche Wahl ist nicht notwendig, aber im allgemeinen führt ein anderer Ansatz auf erhebliche rechnerische Schwierigkeiten. So ist dann beispielsweise das Problem Gl. (5.6) wesentlich komplizierter als dasjenige von Gl. (5.7), ebenso die Berechnung von $\langle X \rangle$ und $\mathbf{1}/\mathbf{k}(X)$.

Alle obigen Entwicklungen sind für beliebige Entartungsgrade des Hamiltonoperators H und K gültig. Bei Problemen mit Symmetrie wird natürlich eine gruppentheoretische Reduktion wesentliche Vereinfachungen bringen. In Clusterentwicklungen wird man die Subprobleme der Symmetrie angepasst wählen. Auf diese gruppentheoretischen Fragen werden wir an anderer Stelle zurückkommen.

Ich danke dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften und der Firma HOFFMANN-LA ROCHE AG., Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Anhang: Mathematische Hilfsmittel

Operatoren und Superoperatoren eines unitären Raumes

(vgl. 39), 40), 41))

\mathfrak{U} sei der durch die Zustandsvektoren eines quantenmechanischen Systems aufgespannte unitäre Raum. Die Dimension von \mathfrak{U} nehmen wir der Einfachheit halber als endlich an. A, B, C, \dots seien die zu dem unitären Raum \mathfrak{U} assoziierten Operatoren. Die durch alle Operatoren über \mathfrak{U} aufgespannte Algebra heiße die *Operatorenalgebra* \mathfrak{A} (oder der Operatorenbereich \mathfrak{A}) des unitären Raumes \mathfrak{U} . Durch die Metrik von \mathfrak{U} ist zu jedem Operator $A \in \mathfrak{A}$ in der üblichen Weise der zu A adjungierte Operator $A^\dagger \in \mathfrak{A}$ definiert.

Die Operatorenalgebra \mathfrak{A} ist ein linearer Raum über dem es wieder lineare Operatoren – sogenannte *Superoperatoren* $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots$ gibt, derart dass:

$\mathbf{a}(X)$ definiert ist für alle $X \in \mathfrak{A}$,

$\mathbf{a}(X) \in \mathfrak{A}$ für alle $X \in \mathfrak{A}$,

$\mathbf{a}(\alpha X + \beta Y) = \alpha \cdot \mathbf{a}(X) + \beta \cdot \mathbf{a}(Y)$ ($\alpha, \beta =$ komplexe Zahlen).

Die durch diese Operatoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots$ aufgespannte Algebra heiße die *Superalgebra* \mathfrak{S} des unitären Raumes \mathfrak{U} . Hat \mathfrak{U} die Dimension n , so hat \mathfrak{A} die Dimension n^2 und \mathfrak{S} die Dimension n^4 .

Durch Einführung eines Skalarproduktes in \mathfrak{A} kann die Operatorenalgebra \mathfrak{A} metrisiert werden. Als Metrik in \mathfrak{A} wählen wir die sogenannte *Spurmetrik*, definiert durch:

$$(A, B) = \text{Sp} \{A^\dagger B\}, \quad (A, B \in \mathfrak{A}). \quad (\text{A.1})$$

Wie üblich ist (A, B) eine komplexe Zahl mit folgenden Eigenschaften:

$$(A, B)^* = (B, A), \quad (\text{A.2})$$

$$(A, A) \geq 0 \text{ mit } (A, A) = 0 \text{ genau dann, wenn } A = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$(\alpha A + \beta B, C) = \alpha^*(A, C) + \beta^*(B, C), \quad (\text{A.4})$$

$$(C, \alpha A + \beta B) = \alpha(C, A) + \beta(C, B). \quad (\text{A.5})$$

Nun können wir in der üblichen Weise den (im Sinne der Spurmetrik) zu einem Superoperator \mathbf{a} adjungierten Operator \mathbf{a}^\dagger definieren:

$$(\mathbf{a}X, Y) = (X, \mathbf{a}^\dagger Y) \quad (\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger \in \mathfrak{S}; \quad X, Y \in \mathfrak{A}). \quad (\text{A.6})$$

Somit sind hermitesche ($\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}$), unitäre ($\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} = 1$), etc. Superoperatoren definiert.

Es ist bemerkenswert, dass die die Transformation eines Operators $A \in \mathfrak{A}$ mit einem (bezüglich der Metrik von \mathfrak{A}) unitärem Operator U

$$\bar{A} = U A U^\dagger \quad (U U^\dagger = U^\dagger U = 1) \quad (\text{A.7})$$

eine im Sinne der Spurmetrik unitäre Transformation darstellt, das heisst es existiert ein unitärer Superoperator \mathbf{t} , derart dass

$$\bar{A} = \mathbf{t}(A), \quad (\mathbf{t}\mathbf{t}^\dagger = \mathbf{t}^\dagger\mathbf{t} = 1). \quad (\text{A.8})$$

Dagegen sind natürlich nicht alle unitären Transformationen vom Typus der Gl. (A.8) in der Form (A.7) darstellbar; dafür wäre noch die Forderung notwendig, dass \mathbf{t} in \mathfrak{A} einen Automorphismus erzeugt,

$$\mathbf{t}(XY) = \mathbf{t}(X) \mathbf{t}(Y) . \quad (\text{A.9})$$

Da die Algebra \mathfrak{A} mit der Spurmetrik ein unitärer Raum ist, gelten alle Sätze aus der Theorie der unitären Räume. Gegenüber einem gewöhnlichen unitären Raum unterscheidet sich die Operatorenalgebra dadurch, dass zusätzlich noch definiert sind:

- die Operation des Adjungierens (aus $A \in \mathfrak{A}$ folgt $A^\dagger \in \mathfrak{A}$)
- die Multiplikation der Elemente aus (aus $A, B \in \mathfrak{A}$ folgt $AB \in \mathfrak{A}$).

Aus der Möglichkeit einer multiplikativen Verknüpfung der Elemente aus der Operatorenalgebra \mathfrak{A} ergibt sich eine kleine schreibtechnische Komplikation: Die Superoperatoren aus dem Operatorenbereich \mathfrak{S} von \mathfrak{A} sind im allgemeinen nicht distributiv bezüglich der Multiplikation der Elemente von \mathfrak{A} , das heisst

$$\mathbf{a}(XY) \neq \mathbf{a}(X) \cdot Y \quad \text{im allgemeinen.}$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise sollen immer folgende Konventionen eingehalten werden:

$$\mathbf{a}XYZ\dots = \mathbf{a}(XYZ\dots) \quad (\mathbf{a} \in \mathfrak{S}, X, Y, Z, \dots \in \mathfrak{A}), \quad (\text{A.10})$$

$$[\mathbf{a}X, \mathbf{b}Y] = \mathbf{a}(X) \mathbf{b}(Y) - \mathbf{b}(Y) \mathbf{a}(X) . \quad (\text{A.11})$$

Derivationsoperatoren

(vgl. ⁴³), ⁴⁴)

Der Derivationsoperator \mathbf{k} (bezüglich einem $K \in \mathfrak{A}$) ist ein Superoperator, definiert durch

$$\mathbf{k}(X) = [K, X] \quad (\text{für alle } X \in \mathfrak{A}), \quad (\text{A.12})$$

\mathbf{k} hat Derivationseigenschaften: (A.13)

$$\mathbf{k}(XY) = \mathbf{k}(X)Y + X \mathbf{k}(Y) ,$$

$$\mathbf{k}(XYZ) = \mathbf{k}(X)YZ + X \mathbf{k}(Y)Z + XY \mathbf{k}(Z), \text{ etc.} \quad (\text{A.14})$$

In bekannter Weise können Funktionen des Superoperators \mathbf{k} definiert werden, zum Beispiel mit Hilfe von Projektionsoperatoren. In unseren Anwendungen ist der Operator K immer normal ($KK^\dagger = K^\dagger K$) und damit spektral zerlegbar,

$$K = \sum \kappa_n K_n \quad (\text{per def. ist } \kappa_n \neq \kappa_m \text{ für } n \neq m ,$$

$$\kappa_n = \text{Eigenwerte von } K , \quad (\text{A.15})$$

$$K_n K_m = \delta_{nm} K_n , \quad \sum K_n = 1 .$$

Für $K_n X K_m \neq 0$ sei $f(\kappa_n - \kappa_m)$ definiert und endlich. Dann gilt

$$f(\mathbf{k}) X = \sum_n \sum_m f(\kappa_n - \kappa_m) K_n X K_m \quad (X \in \mathfrak{A}) . \quad (\text{A.16})$$

Die *Potenzen von k* repräsentieren die sukzessiven Kommutatoren mit K :

$$k^n(X) = [K, X]_n \quad (X \in \mathfrak{A}), \quad (\text{A.17})$$

mit

$$[K, X]_0 = X,$$

$$[K, X]_1 = [K, X] = KX - XK,$$

$$[K, X]_n = [K, [K, X]_{n-1}].$$

Die *Exponentialfunktion von k* ist für alle $X \in \mathfrak{A}$ eindeutig definiert und gegeben durch

$$\begin{aligned} e^{\alpha k}(X) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha k)^n}{n!} (X) = X + \alpha [K, X] + \frac{\alpha^2}{2!} [K, [K, X]] + \dots \\ &= e^{\alpha K} X e^{-\alpha K}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Dagegen ist der *inverse Operator zu k* nicht eindeutig definiert. Die allgemeine Lösung der Gleichung $k(X) = Y$ ($X, Y \in \mathfrak{A}$) kann mit den unten definierten Operatoren $\langle \dots \rangle$ und $\mathbf{1}/k$ leicht angegeben werden.

Der Superoperator der Diagonaltteilbildung $\langle \dots \rangle$

Mit der Spektralzerlegung (A.15) kann ein idempotenter Superoperator \mathbf{d}_K wie folgt definiert werden

$$\mathbf{d}_K(X) = \sum_n K_n X K_n \quad (\text{für alle } X \in \mathfrak{A}),$$

$$\mathbf{d}_K^2 = \mathbf{d}_K.$$

Für alle normalen K ist der Superoperator \mathbf{d}_K bezüglich der Spurmetrik hermitesch. Der Operator \mathbf{d}_K hat alle formalen Eigenschaften einer Mittelwertbildung (vgl. Gl. A.20 bis A.24), welche bequemerweise mit eckigen Klammern dargestellt wird. Wir definieren daher:

$$\langle X \rangle = \sum_n K_n X K_n \quad (\text{für alle } X \in \mathfrak{A}). \quad (\text{A.19})$$

Die Operation $\langle \dots \rangle$ soll immer bezüglich dem Operator K verstanden werden. Der Operator $\langle X \rangle$ ist immer eindeutig definiert, auch für entartetes K . Ist aber K nicht entartet, so ist $\langle X \rangle$ genau der Diagonaltteil des Operators X in der Matrixdarstellung der Eigenbasis von K . Allgemein gelten für die durch den Superoperator \mathbf{d}_K darstellbare Operation $\langle \dots \rangle$ folgende Relationen (X, Y beliebige Operatoren aus \mathfrak{A})

$$\langle K \rangle = K, \quad (\text{A.20})$$

$$\langle \mathbf{1} \rangle = \mathbf{1} \quad (\mathbf{1} = \text{Einheitsoperator}), \quad (\text{A.21})$$

$$\langle \alpha X + \beta Y \rangle = \alpha \langle X \rangle + \beta \langle Y \rangle, \quad (\text{A.22})$$

$$\langle \langle X \rangle \rangle = \langle X \rangle, \quad (\text{A.23})$$

$$\langle X \langle Y \rangle \rangle = \langle \langle X \rangle Y \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle, \quad (\text{A.24})$$

$$[K, \langle X \rangle] = 0, \quad (\text{A.25})$$

$$[\langle X \rangle, Y - \langle Y \rangle] = 0. \quad (\text{A.26})$$

Nur für den Fall, dass K nicht entartet ist, gelten zusätzlich noch folgende Relationen:

$$[\langle X \rangle, \langle Y \rangle] = 0 \quad (\text{falls } K \text{ nicht entartet}), \quad (\text{A.27})$$

$$\langle [X, \langle Y \rangle] \rangle = 0 \quad (\text{falls } K \text{ nicht entartet}). \quad (\text{A.28})$$

Für den speziellen Fall, dass K eine Summe von 1-Teilchen-Operatoren $I_{j\gamma}$ ist,

$$K = \sum_j \sum_\nu \alpha_{j\nu} I_{j\nu} \quad (\text{mit } [I_{j\nu}, I_{k\mu}] = 0 \text{ für } j \neq k), \quad (\text{A.29})$$

$\alpha_{j\nu} = \text{komplexe Zahlen}$

gilt die für die praktische Rechnung angenehme Relation:

$$\langle I_{j\nu} I_{k\mu} I_{l\rho} \dots \rangle = \langle I_{j\nu} \rangle \langle I_{k\mu} \rangle \langle I_{l\rho} \rangle \dots \quad (\text{A.30})$$

Der Superoperator $\mathbf{1/k}$

Mit der Spektralzerlegung (A.15) definieren wir einen Superoperator $\mathbf{1/k}$ wie folgt:

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(X) = \sum_n \sum_m \frac{1}{\kappa_n - \kappa_m} K_n \{X - \langle X \rangle\} K_m = \sum_{n \neq m} \sum \frac{1}{\kappa_n - \kappa_m} K_n X K_m \quad (\text{A.31})$$

(für alle $X \in \mathfrak{A}$).

Gemäss der Definition der Projektionsoperatoren K_n gilt immer $\kappa_n \neq \kappa_m$ für $n \neq m$. Daher existiert $\mathbf{1/k}$ für alle X und ist eindeutig definiert, auch für entartetes K .

Der Superoperator $\mathbf{1/k}$ dient zur Auflösung von Kommutatorgleichungen. Notwendig und hinreichend dafür, dass die Operatorengleichung

$$Y = \mathbf{k}(X), \quad \text{das heisst} \quad Y = [K, X] \quad (\text{A.32})$$

eine Lösung hat, ist dass $\langle Y \rangle = 0$ ist; die allgemeine Lösung lautet dann

$$X = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(Y) + \langle A \rangle, \quad (\text{A.33})$$

wobei A ein beliebiger Operator aus \mathfrak{A} ist.

Der Operator $\mathbf{1/k}$ ist im Falle der Existenz einer Lösung der Kommutatorgleichung (A.32) derjenige partikuläre inverse Operator von \mathbf{k} , der keinen «Diagonalteil» ergibt, das heisst

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(Y) = 0 \quad \text{für alle } Y \in \mathfrak{A}. \quad (\text{A.34})$$

Man beachte also, dass im allgemeinen $\mathbf{1/k} \neq \mathbf{k}^{-1}$ ist, da der Operator $\mathbf{1/k}$ im Gegensatz zu \mathbf{k}^{-1} im ganzen Operatorenbereich \mathfrak{A} definiert ist. Die Schreibweise $\mathbf{1/k}$ wurde gewählt, um die formale Analogie zu den Propagatoren der üblichen Störungstheorie (vgl. ²⁾, ⁹⁾) in Evidenz zu setzen.

Aus der Definition folgen sofort folgende Eigenschaften des Superoperators $\mathbf{1/k}$: (X, Y , = beliebige Operatoren aus \mathfrak{A})

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(\alpha X + \beta Y) = \alpha \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(X) + \beta \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(Y) \quad (\alpha, \beta = \text{komplexe Zahlen}), \quad (\text{A.35})$$

$$\left\langle \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(X) \right\rangle = 0, \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{1}{\mathbf{k}} \langle X \rangle = 0, \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{1}{\mathbf{k}} (X \langle Y \rangle) = \frac{1}{\mathbf{k}} (X) \langle Y \rangle, \quad \frac{1}{\mathbf{k}} (\langle X \rangle Y) = \langle X \rangle \frac{1}{\mathbf{k}} (Y), \quad (\text{A.38})$$

$$\mathbf{k} \left(\frac{1}{\mathbf{k}} (X) \right) = X - \langle X \rangle, \quad (\text{A.39})$$

$$\left\langle \frac{1}{\mathbf{k}} (X) Y \right\rangle = - \left\langle X \frac{1}{\mathbf{k}} (Y) \right\rangle, \quad (\text{A.40})$$

$$\left\langle \left[X, \frac{1}{\mathbf{k}} (Y) \right] \right\rangle = \left\langle X \frac{1}{\mathbf{k}} (Y) \right\rangle + \left\langle Y \frac{1}{\mathbf{k}} (X) \right\rangle = \left\langle \left[Y, \frac{1}{\mathbf{k}} (X) \right] \right\rangle. \quad (\text{A.41})$$

Lie'sche Funktionen, Lie'sche Darstellung von $\langle X \rangle$ und $\frac{1}{\mathbf{k}} (X)$

Wir beschränken uns hier auf Superoperatoren \mathbf{s}_K , die durch *einen einzigen* Operator K aus der Operatoralgebra \mathfrak{A} erzeugt werden. Die oben diskutierten Superoperatoren \mathbf{k} , \mathbf{k}^m , exp. $(\alpha \mathbf{k})$, $\frac{1}{\mathbf{k}}$ und $\langle \dots \rangle$ sind Beispiele dafür. Von diesen Superoperatoren \mathbf{s}_K gibt es nun solche, die sich durch eine besondere Einfachheit auszeichnen, die sog. Lie'schen Superoperatoren (oder Lie'schen Funktionen, vgl. ^{45), 46)}). $\mathbf{s}_K(X)$ soll eine Lie'sche Funktion von X heißen, wenn $\mathbf{s}_K(X)$ Element der durch K und X erzeugten Lie'schen Algebra ist. Man bilde also den Kommutator $A = [K, X]$ und dann $B = [K, A]$, $C = [X, A]$, $D = [B, C]$, usw. bis der Bereich unter der Kommutatorbildung abgeschlossen ist. Ist $\mathbf{s}_K(X)$ als Linearkombination von Elementen dieses Bereiches darstellbar, dann heißt $\mathbf{s}_K(X)$ eine Lie'sche Funktion von X und \mathbf{s}_K ein Lie'scher Superoperator. Evidenterweise ist jede Funktion der Derivationsoperator \mathbf{k} ein Liescher Superoperator, dagegen ist etwa

$$\mathbf{k}^+(X) = KX$$

keine Lie'sche Funktion. Die viel benützte Cayleysche Darstellung einer unitären Transformation

$$\mathbf{t}_K(X) = \frac{1+iK}{1-iK} X \frac{1-iK}{1+iK}$$

ist ebenfalls *keine* Lie'sche Funktion.

Es ist wohlbekannt, dass praktisch alle Probleme der klassischen Quantenmechanik eine Lie'sche Darstellung zulassen. Die systematische Ausnützung dieser Tatsache kann in praktischen Rechnungen zu erheblichen Vereinfachungen führen, doch wird davon erstaunlicherweise recht wenig Gebrauch gemacht. Die sich kompensierenden «unlinked clusters» der Störungsrechnung geben ein typisches Beispiel für die Komplikationen, die bei einer Darstellung entstehen, welche den Lie'schen Charakter des Problems nicht explizite zum Ausdruck bringt.

In den Definitionen (A.19) und (A.31) von $\langle X \rangle$ resp. $\frac{1}{\mathbf{k}}(X)$ ist der Lie'sche Charakter dieser Funktionen nicht in Evidenz gesetzt. Für die praktische Rechnung soll man aber diese Tatsache unbedingt ausnützen. Dies kann zum Beispiel mit Hilfe folgender Relation geschehen:

$$e^{-iKt} X e^{iKt} = \langle X \rangle + \sum_n C_n \cos(\omega_n t) + \sum_n S_n \sin(\omega_n t) \quad (\omega_n > 0).$$

Der konstante Term ist $\langle X \rangle$, während sich $\mathbf{1}/\mathbf{k}(X)$ berechnet gemäss

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(X) = i \sum_n \frac{1}{\omega_n} S_n.$$

(Der Beweis folgt sofort durch Einsetzen der Spektralzerlegung von K .) Die Berechnung von $\langle X \rangle$ und $\mathbf{1}/\mathbf{k}(X)$ gemäss dieser Darstellung mit Hilfe der durch K und X erzeugten Lie'schen Algebra ist im allgemeinen wesentlich einfacher als mit den Definitionsgleichungen und der Spektralzerlegung von K .

Literaturverzeichnis

- 1) P. M. MORSE, H. FESHBACH, «Methods of Theoretical Physics» (McGraw Hill, (1953)), Chap. 9.1.
- 2) K. BRÜCKNER, Phys. Rev. *100*, 36 (1955).
- 3) L. VAN HOOVE, Physics *21*, 517 (1955); *22*, 343 (1956); *23*, 441 (1957).
- 4) N. M. HUGENHOLTZ, Physics *23*, 481 (1957).
- 5) J. GOLDSTONE, Proc. phys. Soc. Lond. *A 239*, 267 (1957).
- 6) J. HUBBARD, Proc. roy. Soc. Lond. *A 240*, 539 (1957).
- 7) C. BLOCH, Nucl. Phys. *7*, 451 (1958).
- 8) F. COESTER, Nucl. Phys. *7*, 421 (1958).
- 9) «The Many Body Problem», ed. by C. DE WITT and P. NOZIERES (1958, Summer School of Les Houches) (1959).
- 10) A. E. GLASSGOLD, W. HECKROTTE, K. M. WATSON, Phys. Rev. *115*, 1342 (1959).
- 11) R. BROUT, Phys. Rev. *115*, 824 (1959).
- 12) R. KARPLUS, K. M. WATSON, Phys. Rev. *107*, 1205 (1957).
- 13) K. M. WATSON, Phys. Rev. *89*, 575 (1953).
- 14) K. A. BRÜCKNER, C. A. LEVINSON, Phys. Rev. *97*, 1344 (1955).
- 15) W. B. RIESENFELD, K. M. WATSON, Phys. Rev. *104*, 492 (1956).
- 16) K. M. WATSON, Phys. Rev. *105*, 1388 (1957).
- 17) W. TOBOCMAN, Phys. Rev. *107*, 203 (1957).
- 18) H. KÜMMEL, Nuovo Cim. (X) *6*, 23 (1957).
- 19) W. MACKE, Ann. Phys. (6) *20*, 80 (1957).
- 20) D. J. THOULESS, Phys. Rev. *112*, 906 (1958).
- 21) W. BREINIG, Nucl. Phys. *4*, 363 (1957).
- 22) F. IWAMOTO, M. YAMADA, Progr. Theor. Phys. *17*, 543 (1957).
- 23) C. D. HARTOGH, H. A. TOLHEK, Physica *24*, 721, 875, 896 (1958).
- 24) F. BOPP, Z. Phys. *156*, 348 (1959).
- 25) E. KRÖNER, Z. Naturf. *15a*, 260 (1960).
- 26) J. FUJITA, Nucl. Phys. *14*, 648 (1960).
- 27) R. PRANGE, A. KLEIN, Phys. Rev. *112*, 1008 (1958).
- 28) P. C. MARTIN, J. SCHWINGER, Phys. Rev. *115*, 1342 (1959).
- 29) H. YOSHIKUMI, «Advances in Chemical Physics», Vol. II (1959), p. 323.
- 30) P. O. LÖWDIN, «Advances in Chemical Physics», Vol. II (1959), p. 207.
- 31) H. PREUSS, «Die Methoden der Molekülphysik und ihre Anwendungsbereiche» (Berlin 1959).
- 32) G. G. HALL, Reports Progr. Phys. *22*, 1 (1959).
- 33) H. PREUSS, Naturwiss. *47*, 241 (1960).
- 34) A. E. TAYLOR, «Introduction to Functional Analysis» (Wiley 1958).
- 35) M. A. NEUMARK, «Normierte Algebren» (Berlin 1959).
- 36) S. TANI, Progr. Theor. Phys. *11*, 190 (1959).

- 37) H. PRIMAS, Hs. H. GÜNTHARD, *Helv. Phys. Acta* 31, 413 (1958).
- 38) W. HEITLER, «The Quantum Theory of Radiation» (Oxford 1954), 3e éd., p. 169.
- 39) U. FANO, *Rev. Mod. Phys.* 29, 74 (1957).
- 40) J. A. CRAWFORD, *Nuovo Cim. (X)* 70, 698 (1958).
- 41) A. MECKLER, *Nuovo Cim. Suppl. al (X)* 12, 1 (1959).
- 42) J. SCHWINGER, *Proc. Nat. Ac. Sci.* 46, 257, 570 (1960).
- 43) M. ROSENBLUM, *Duke Math. J.* 23, 263 (1956).
- 44) G. LUMER, M. ROSENBLUM, *Proc. Am. Math. Soc.* 10, 32 (1959).
- 45) K. O. FRIEDRICHS, *Comm. Pure Appl. Math.* 6, 1 (1953).
- 46) D. FINKELSTEIN, *Comm. Pure Appl. Math.* 8, 245 (1955).