Theoret. chim. Acta (Berl.) 29, 235—246 (1973)

Bemerkung zur Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Dietrich Haase und Ernst Ruch
Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin

Eingegangen am 31. Juli 1972

Remarks on the Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory

The time-independent Hamiltonians $\mathscr{H}_0$ and $\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{V}$ have a discrete spectrum, eigenvalues, and eigenvectors $E_s^{(0)}, |s\rangle^{(0)}$ resp. $E_s, |s\rangle$. If the RS perturbation theory can be applied here then an operator $\mathfrak{p}$ with the property

$$|s\rangle^{(n+1)} = \frac{1}{n+1} \mathfrak{p} |s\rangle^{(n)}, \qquad E_s^{(n+1)} = \frac{1}{n+1} \mathfrak{p} E_s^{(n)}$$

exists where $|s\rangle^{(n)}$ and $E_s^{(n)}$ denote the n-th order corrections of perturbation theory if $E_s^{(0)}$ is nondegenerate. In the case of degeneracy the operation $\mathfrak{p}$ remains defined and can always be used to determine perturbation corrections of quantum mechanical expressions which are invariant in zeroth order under transformations of the basis in degenerate subspaces of $\mathscr{H}_0$. The equations

$$|s\rangle = \sum_n^{0,\infty} |s\rangle^{(n)} = e^{\mathfrak{p}} |s\rangle^{(0)}, \qquad E_s = \sum_n^{0,\infty} E_s^{(n)} = e^{\mathfrak{p}} E_s^{(0)}$$

correspond to a basis transformation where nondegenerate eigenvectors $|s\rangle^{(0)}$ and eigenvalues $E_s^{(0)}$ of $\mathscr{H}_0$ transform into eigenvectors $|s\rangle$ and eigenvalues E_s of $\mathscr{H}$. Examples show the usefulness of this formulation.

Für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren $\mathscr{H}_0$ und $\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{V}$ mit einem diskreten Spektrum, den Eigenwerten und Eigenvektoren $E_s^{(0)}, |s\rangle^{(0)}$ bzw. $E_s, |s\rangle$ von $\mathscr{H}_0$ und $\mathscr{H}$ sei die Behandlung nach der RS-Störungstheorie gewährleistet. Dann existiert ein Operator $\mathfrak{p}$ mit der Eigenschaft

$$|s\rangle^{(n+1)} = \frac{1}{n+1} \mathfrak{p} |s\rangle^{(n)}, \qquad E_s^{(n+1)} = \frac{1}{n+1} \mathfrak{p} E_s^{(n)},$$

wobei $|s\rangle^{(n)}$ und $E_s^{(n)}$ die störungstheoretischen Korrekturen n-ter Ordnung beschreiben, falls $E_s^{(0)}$ nicht entartet ist. Im Entartungsfall bleibt die Operation $\mathfrak{p}$ definiert und kann zur Bestimmung störungstheoretischer Korrekturen der quantenmechanischen Ausdrücke verwendet werden, die in nullter Näherung invariant sind gegenüber Basistransformationen in den entarteten Teilräumen von $\mathscr{H}_0$. Die Gleichungen

$$|s\rangle = \sum_n^{0,\infty} |s\rangle^{(n)} = e^{\mathfrak{p}} |s\rangle^{(0)}, \qquad E_s = \sum_n^{0,\infty} E_s^{(n)} = e^{\mathfrak{p}} |s\rangle^{(0)}$$

entsprechen einer Basistransformation, bei der nichtentartete Eigenvektoren $|s\rangle^{(0)}$ und Eigenwerte $E_s^{(0)}$ von $\mathscr{H}_0$ in Eigenvektoren $|s\rangle$ und Eigenwerte E_s von $\mathscr{H}$ übergehen. Beispiele zeigen den Nutzen dieser Formulierung.

Die RS-Störungstheorie

In der RS-Störungstheorie wird die Annahme gemacht, daß die Eigenwerte E_s und Eigenvektoren $|s\rangle$ des Hamiltonoperators $\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{V}$ mit

$$\mathscr{H} |s\rangle = E_s |s\rangle \tag{1}$$

nach Potenzen des Hermiteschen Störoperators $\mathscr{V}$ entwickelt werden können. Wir setzen voraus, daß das Spektrum von $\mathscr{H}_0$ und von $\mathscr{H}$ diskret sei, und schreiben

$$E_s = \sum_n^{0,\infty} E_s^{(n)}, \qquad |s\rangle = \sum_n^{0,\infty} |s\rangle^{(n)}. \tag{2}$$

Die Eigenwerte $E_s^{(0)}$ und Eigenvektoren $|s\rangle^{(0)}$ des „ungestörten" Hermiteschen Operators $\mathscr{H}_0$ werden als bekannt vorausgesetzt, die $|s\rangle^{(0)}$ sollen ein vollständiges orthonormiertes Basissystem im Hilbertraum des Systems $\mathscr{H}$ bilden. Wir setzen weiter voraus, daß die Basis störungsadaptiert sei, d.h. im Entartungsfall für den ungestörten Operator die geeigneten Ausgangsfunktionen vorliegen. $E_s^{(n)}$ und $|s\rangle^{(n)}$ mit $n \geqq 1$ bezeichnen die störungstheoretischen Korrekturen n-ter Ordnung. Durch Einsetzen von (2) in (1) findet man das Gleichungssystem

$$(\mathscr{H}_0 - E_s^{(0)})|s\rangle^{(0)} = 0, \tag{3.0}$$

$$(\mathscr{H}_0 - E_s^{(0)})|s\rangle^{(1)} = -\mathscr{V}|s\rangle^{(0)} + E_s^{(1)}|s\rangle^{(0)}, \tag{3.1}$$

$$(\mathscr{H}_0 - E_s^{(0)})|s\rangle^{(2)} = -\mathscr{V}|s\rangle^{(1)} + E_s^{(1)}|s\rangle^{(1)} + E_s^{(2)}|s\rangle^{(0)}, \tag{3.2}$$

$$\vdots$$

$$(\mathscr{H}_0 - E_s^{(0)})|s\rangle^{(n)} = -\mathscr{V}|s\rangle^{(n-1)} + \sum_k^{1,n} E_s^{(k)}|s\rangle^{(n-k)}. \tag{3.n}$$

Mit orthonormierten Eigenvektoren von $\mathscr{H}_0$ führt die Forderung nach der Orthonormierung in jeder Ordnung zu den Gleichungen

$$\begin{gathered} {}^{(0)}\langle s|t\rangle^{(0)} = \delta_{st}, \\ \sum_{\mu,\nu}^{\mu+\nu=n} {}^{(\mu)}\langle s|t\rangle^{(\nu)} = 0 \quad \text{für} \quad n \geqq 1. \end{gathered} \tag{4}$$

Die Gleichungssysteme (3) und (4) erlauben, $E_s^{(n)}$ und $|s\rangle^{(n)}$ rekursiv zu bestimmen. Die Lösungen für die $|s\rangle^{(n)}$ sind nicht eindeutig; ihre Verschiedenheit führt aber, wie man weiß, nur zu unterschiedlichen Phasenfaktoren in $|s\rangle$.

Durch skalare Multiplikation der Gleichungen (3) mit ${}^{(0)}\langle s|$ finden wir unter Benutzung der Hermiteizität von $\mathscr{H}_0$ die Korrekturen zur Energie $E_s^{(0)}$ in der Form (5):

$$\begin{aligned} E_s^{(1)} &= {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(0)}, \\ E_s^{(2)} &= {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(1)} - E_s^{(1)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(1)}, \\ E_s^{(3)} &= {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(2)} - E_s^{(1)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(2)} - E_s^{(2)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(1)}, \\ &\vdots \\ E_s^{(n)} &= {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(n-1)} - \sum_k^{1,n-1} E_s^{(k)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(n-k)}. \end{aligned} \tag{5}$$

Man findet geeignete Gleichungen für die Korrekturen der Eigenvektoren bei Verwendung der beiden Operatoren

$$\mathscr{Q}_s^{(0)} = \sum_{t \notin \mathfrak{M}_s^0} \frac{|t\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle t|}{E_s^{(0)} - E_t^{(0)}} \quad \text{und} \quad \mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)} = \sum_{t \in \mathfrak{M}_s^0} |t\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle t|.$$

Dabei läuft die Summe $\sum_{t\in\mathfrak{M}_s^0}$ über die Eigenvektoren des Teilraumes $\mathfrak{M}_s^0$ zur entarteten Energie $E_s^{(0)}$ und die Summe $\sum_{t\notin\mathfrak{M}_s^0}$ über den dazu komplementären Raum, sie enthält also nur Summanden mit nichtverschwindendem Nenner $E_s^{(0)}-E_t^{(0)}$.

Wenn wir in (3) auf die Zeile (3.n) den Operator $-\mathscr{Q}_s^{(0)}$ anwenden und $\mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}_s^0}|s\rangle^{(n)}$ auf beiden Seiten addieren, wird wegen der Identität $\sum_t |t\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle t|s\rangle^{(n)}=|s\rangle^{(n)}$ aus (3) das Gleichungssystem

$$\begin{aligned}
|s\rangle^{(0)}&=\mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}_s^0}|s\rangle^{(0)},\\
|s\rangle^{(1)}&=\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)}+\mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}_s^0}|s\rangle^{(1)},\\
|s\rangle^{(2)}&=\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(1)}-\mathscr{Q}_s^{(0)}E_s^{(1)}|s\rangle^{(1)}+\mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}_s^0}|s\rangle^{(2)},\\
|s\rangle^{(3)}&=\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(2)}-\mathscr{Q}_s^{(0)}E_s^{(1)}|s\rangle^{(2)}-\mathscr{Q}_s^{(0)}E_s^{(2)}|s\rangle^{(1)}+\mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}_s^0}|s\rangle^{(3)},\\
&\vdots\\
|s\rangle^{(n)}&=\mathscr{Q}_s^{(0)}\left[\mathscr{V}|s\rangle^{(n-1)}-\sum_k^{1,n-1}E_s^{(k)}|s\rangle^{(n-k)}\right]+\mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}_s^0}|s\rangle^{(n)}.
\end{aligned}\tag{6}$$

Falls $E_s^{(0)}$ nicht entartet ist, vereinfacht sich (6) zu

$$\begin{aligned}
|s\rangle^{(0)}&=|s\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(0)},\\
|s\rangle^{(1)}&=\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)}+|s\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(1)},\\
|s\rangle^{(2)}&=\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(1)}-\mathscr{Q}_s^{(0)}E_s^{(1)}|s\rangle^{(1)}+|s\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(2)},\\
|s\rangle^{(3)}&=\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(2)}-\mathscr{Q}_s^{(0)}E_s^{(1)}|s\rangle^{(2)}-\mathscr{Q}_s^{(0)}E_s^{(2)}|s\rangle^{(1)}+|s\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(3)},\\
&\vdots\\
|s\rangle^{(n)}&=\mathscr{Q}_s^{(0)}\left[\mathscr{V}|s\rangle^{(n-1)}-\sum_k^{1,n-1}E_s^{(k)}|s\rangle^{(n-k)}\right]+|s\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(n)}.
\end{aligned}\tag{6a}$$

Mit einer zusätzlichen Vorschrift über den Imaginärteil von ${}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(n)}$ wird die Phase der Eigenvektoren von $\mathscr{H}$ festgelegt. Die spezielle Bedingung $Im\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(1)}=0$ führt wegen der Normierungsbedingung (4) zu ${}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(1)}=0$; damit wird also aus der zweiten Zeile in (6a)

$$|s\rangle^{(1)}=\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)}. \tag{7}$$

Formale Lösung für die Korrekturen $E_s^{(n)}$, $|s\rangle^{(n)}$ und der Operator $\mathfrak{p}$

Wir definieren eine Operation $\{\ \}^{(1)}$, die an störungsadaptierten Eigenkets und Eigenbras von $\mathscr{H}_0$ den Übergang zur ersten störungstheoretischen Korrektur hervorruft, auch bezüglich der Operatoren $\mathscr{H}_0$ und $\mathscr{V}$, des Einheitsoperators 1 und an Summen und Produkten von solchen Größen in folgender Weise:

$$\begin{aligned}
&\text{a)}\quad \{|s\rangle^{(0)}\}^{(1)}=|s\rangle^{(1)},\qquad \{{}^{(0)}\langle s|\}^{(1)}={}^{(1)}\langle s|\,;\\
&\text{b)}\quad \{\mathscr{H}_0\}^{(1)}=\mathscr{V},\qquad \{\mathscr{V}\}^{(1)}=0,\qquad \{1\}^{(1)}=0\,;\\
&\text{c)}\quad \{f^{(0)}+g^{(0)}\}^{(1)}=\{f^{(0)}\}^{(1)}+\{g^{(0)}\}^{(1)}\,;\\
&\text{d)}\quad \{f^{(0)}\circ g^{(0)}\}^{(1)}=\{f^{(0)}\}^{(1)}\circ g^{(0)}+f^{(0)}\circ\{g^{(0)}\}^{(1)}.
\end{aligned}\tag{8}$$

Das Produkt $f^{(0)} \circ g^{(0)}$ kann dabei irgendein Produkt zwischen den genannten Größen sein, wie z.B. ein Operatorenprodukt, ein unbestimmtes oder skalares Produkt. In der Festsetzung $\{1\}^{(1)}=0$ drückt sich die Orthonormierungsbedingung (4) in erster Ordnung aus, denn wegen a) und d) gilt:

$$\begin{aligned} 0 &= {}^{(0)}\langle s|\{1\}^{(1)}|t\rangle^{(0)} = \sum_r \left({}^{(0)}\langle s|r\rangle^{(0)}\,{}^{(1)}\langle r|t\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle s|r\rangle^{(1)}\,{}^{(0)}\langle r|t\rangle^{(0)}\right) \\ &= {}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(0)}\,{}^{(1)}\langle s|t\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle s|t\rangle^{(1)}\,{}^{(0)}\langle t|t\rangle^{(0)} = {}^{(1)}\langle s|t\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle s|t\rangle^{(1)}. \end{aligned}$$

Außerdem ist damit die Operation $\{\ \}^{(1)}$ an den Eigenwerten von $\mathscr{H}_0$ für störungsadaptierte Eigenvektoren erklärt:

$$\begin{aligned} \{E_s^{(0)}\}^{(1)} &= \{{}^{(0)}\langle s|\mathscr{H}_0|s\rangle^{(0)}\}^{(1)} = {}^{(1)}\langle s|\mathscr{H}_0|s\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle s|\mathscr{H}_0|s\rangle^{(1)} \\ &= E_s^{(0)}\left({}^{(1)}\langle s|s\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(1)}\right) + {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(0)} = E_s^{(1)}. \end{aligned}$$

Wir wenden die Operation $\{\ \}^{(1)}$ auf die Zeile (3.1) an und erklären sie an $|s\rangle^{(1)}$ und $E_s^{(1)}$ durch ihre Wirkung auf die entsprechenden Ausdrücke in nullter Ordnung gemäß (5) und (6):

$$(\mathscr{H}_0 - E_s^{(0)})\,\{|s\rangle^{(1)}\}^{(1)} = -2\mathscr{V}|s\rangle^{(1)} + 2E_s^{(1)}|s\rangle^{(1)} + \{E_s^{(1)}\}^{(1)}|s\rangle^{(0)}.$$

Der Vergleich mit der Zeile (3.2) liefert

$$\begin{aligned} \{E_s^{(1)}\}^{(1)} &= 2E_s^{(2)}, \\ \{|s\rangle^{(1)}\}^{(1)} &= 2|s\rangle^{(2)}. \end{aligned}$$

Die Orthonormierungsbedingung bleibt auch in zweiter Ordnung bestehen, denn wir erhalten

$$0 = \{{}^{(0)}\langle s|t\rangle^{(1)} + {}^{(1)}\langle s|t\rangle^{(0)}\}^{(1)} = 2\left({}^{(0)}\langle s|t\rangle^{(2)} + {}^{(1)}\langle s|t\rangle^{(1)} + {}^{(2)}\langle s|t\rangle^{(0)}\right).$$

Eine naheliegende Verallgemeinerung dieses Befundes schreiben wir als Vermutung in der Form

$$\begin{aligned} \{E_s^{(n)}\}^{(1)} &= (n+1)\,E_s^{(n+1)}, \\ \{|s\rangle^{(n)}\}^{(1)} &= (n+1)\,|s\rangle^{(n+1)}. \end{aligned} \tag{9}$$

Wir stellen fest, daß (9) für $n=0$ und $n=1$ gilt, nehmen also an, daß die Behauptung bis n richtig sei, und überzeugen uns von der Gültigkeit für $n+1$. Dazu wenden wir auf die Zeile für $|s\rangle^{(n)}$ im Gleichungssystem (3) die Operation $\{\ \}^{(1)}$ an und benutzen die Definition (9) für alle $\nu \leqq n$:

$$\begin{aligned} &(\mathscr{H}_0 - E_s^{(0)})\,\{|s\rangle^{(n)}\}^{(1)} \\ &= -(n+1)\,\mathscr{V}|s\rangle^{(n)} + (n+1)\,E_s^{(1)}|s\rangle^{(n)} + 2E_s^{(2)}|s\rangle^{(n-1)} + \sum_k^{2,n} (n-k+1)\,E_s^{(k)}|s\rangle^{(n-k+1)} \\ &\quad + \sum_k^{2,n-1} (k+1)\,E_s^{(k+1)}|s\rangle^{(n-k)} + \{E_s^{(n)}\}^{(1)}|s\rangle^{(0)} \\ &= -(n+1)\left[\mathscr{V}|s\rangle^{(n)} - \sum_k^{1,n} E_s^{(k)}|s\rangle^{(n-k+1)}\right] + \{E_s^{(n)}\}^{(1)}|s\rangle^{(0)}. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit der nächsten Zeile in (3) bestätigt die Beziehungen (9).

Die Orthonormierungsbedingung in $(n+1)$-ter Ordnung bestätigt sich ebenfalls wegen

$$\begin{aligned}0 &= \left\{\sum_{\mu,\nu}^{\mu+\nu=n} {}^{(\mu)}\langle s|t\rangle^{(\nu)}\right\}^{(1)} \\ &= \sum_{\mu,\nu}^{\mu+\nu=n} \left((\mu+1)\ {}^{(\mu+1)}\langle s|t\rangle^{(\nu)} + (\nu+1)\ {}^{(\mu)}\langle s|t\rangle^{(\nu+1)}\right) \\ &= (n+1) \sum_{\mu,\nu}^{\mu+\nu=n+1} {}^{(\mu)}\langle s|t\rangle^{(\nu)}.\end{aligned}$$

Wir können das Problem

$$f(\mathscr{H})|s\rangle = f(E_s)|s\rangle$$

entsprechend behandeln, wenn $f(\mathscr{H})$ gemäß einer Operatorentwicklung nach Potenzen von $\mathscr{V}$ in der Form $f(\mathscr{H}) = \sum_{n}^{0,\infty} f^{(n)}(\mathscr{H}_0, \mathscr{V})$ gegeben ist, wobei $f^{(0)}(\mathscr{H}_0, \mathscr{V}) = f(\mathscr{H}_0)$ und $f^{(n)}(\mathscr{H}_0, \mathscr{V})$ alle Glieder enthält, in denen die Potenz $\mathscr{V}^n$ auftritt. Der Eigenwert von $f(\mathscr{H})$ zu $|s\rangle$ ist $f(E_s)$ und setzt sich aus dem Eigenwert $f(E_s^{(0)})$ zu $f(\mathscr{H}_0)$ und Korrekturen $g^{(n)}(E_s^{(0)}, E_s^{(1)}, \ldots E_s^{(n)})$ zusammen, die entsprechend einer Reihenentwicklung der Funktion $f(E_s) = f(E_s^{(0)} + E_s^{(1)} + \cdots)$ an der Stelle $E_s^{(0)}$ nach Potenzen der $E_s^{(i)}$ $(i = 1, 2, \ldots)$ durch diejenigen Glieder gegeben sind, in denen die Summe der Ordnungen n beträgt. Wir schreiben also

$$f(E_s) = f(E_s^{(0)}) + \sum_{n}^{1,\infty} g^{(n)}(E_s^{(0)}, E_s^{(1)}, \ldots, E_s^{(n)}),$$

wobei

$$g^{(1)}(E_s^{(0)}, E_s^{(1)}) = \frac{\partial f(E_s^{(0)})}{\partial E_s^{(0)}} E_s^{(1)},$$

$$g^{(2)}(E_s^{(0)}, E_s^{(1)}, E_s^{(2)}) = \frac{\partial f(E_s^{(0)})}{\partial E_s^{(0)}} E_s^{(2)} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f(E_s^{(0)})}{\partial (E_s^{(0)})^2} (E_s^{(1)})^2 \quad \text{usw.}$$

Die konsequente Verallgemeinerung von $\{\mathscr{H}_0\}^{(1)} = \mathscr{V}$ führt zur Festsetzung

$$\{f^{(n)}(\mathscr{H}_0, \mathscr{V})\}^{(1)} = (n+1)\, f^{(n+1)}(\mathscr{H}_0, \mathscr{V}). \tag{8e}$$

Damit erhalten wir aus dem zu (3) analogen Rekursionsformalismus für $f(\mathscr{H})|s\rangle = f(E_s)|s\rangle$ die Beziehungen

$$\{f(E_s^{(0)})\}^{(1)} = g^{(1)}(E_s^{(0)}, E_s^{(1)}),$$

$$\{g^{(n)}(E_s^{(0)}, E_s^{(1)}, \ldots, E_s^{(n)})\}^{(1)} = (n+1)\, g^{(n+1)}(E_s^{(0)}, E_s^{(1)}, \ldots, E_s^{(n+1)}).$$

In Verallgemeinerung von $\{E_s^{(0)}\}^{(1)} = E_s^{(1)}$ haben wir also

$$\{f(E_s^{(0)})\}^{(1)} = \frac{\partial f(E_s^{(0)})}{\partial E_s^{(0)}} E_s^{(1)}. \tag{10}$$

Damit ist es möglich, die Operation $\{\ \}^{(1)}$ auch auf Größen wie $\mathscr{Q}_s^{(0)}$ anzuwenden und z.B. die Relation $\{|s\rangle^{(1)}\}^{(1)} = 2|s\rangle^{(2)}$ explizit nachzuweisen (vgl. Anhang).

Die bisherige Analyse zeigt, daß die störungstheoretische Korrektur erster Ordnung zur Korrektur n-ter Ordnung für einen Eigenvektor von $\mathscr{H}$ oder für entsprechende Matrixelemente eines Operators bis auf den Faktor $n+1$ auf die $(n+1)$-Korrektur führt. Mit der Festsetzung $\mathrm{Im}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(1)}=0$ ist dieser Prozeß an nichtentarteten Eigenvektoren von $\mathscr{H}_0$ durch Gleichung (7) eindeutig erklärt, an entarteten Eigenvektoren dagegen erfordert die Operation $\{\ \}^{(1)}$ Informationen, die erst der Zeile (3.2) im Rekursionsformalismus (3) zu entnehmen sind.

Aus diesem Grunde untersuchen wir eine modifizierte Definition einer entsprechenden Operation $\{\ \}^{(\bar{1})}$, die eine von der Entartungsfrage unabhängige Vorschrift beinhaltet. Es gelte für jeden Eigenvektor von $\mathscr{H}_0$:

$$\{|s\rangle^{(0)}\}^{(\bar{1})}=\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)}=|s\rangle^{(\bar{1})},\qquad \{^{(0)}\langle s|\}^{(\bar{1})}={}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}\mathscr{Q}_s^{(0)}={}^{(\bar{1})}\langle s|\,. \tag{11}$$

Für nichtentartete Eigenvektoren von $\mathscr{H}_0$ bedeutet das:

$$|s\rangle^{(\bar{1})}=|s\rangle^{(1)},\ {}^{(\bar{1})}\langle s|={}^{(1)}\langle s|\quad\text{ und }\quad E_s^{(\bar{1})}=E_s^{(1)}\,.$$

Die Gleichung $E_s^{(\bar{1})}=E_s^{(1)}$ gilt auch für störungsadaptierte Eigenvektoren aus entarteten Teilräumen, für einen beliebigen Eigenvektor $|s\rangle^{(0)}$ dagegen bezeichnet $E_s^{(\bar{1})}$ im Entartungsfall einen Erwartungswert von $\mathscr{V}$.

Die Korrektur erster Ordnung $\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(1)}$ vom Projektionsoperator $\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}$ zu einem entarteten Teilraum $\mathfrak{M}_s^0$ von $\mathscr{H}_0$ ergibt sich in der Form

$$\begin{aligned}\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(1)}&=\sum_{s\in\mathfrak{M}_s^0}(|s\rangle^{(1)\,(0)}\langle s|+|s\rangle^{(0)\,(1)}\langle s|)\\&=\sum_{s\in\mathfrak{M}_s^0}(\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)(0)}\langle s|+|s\rangle^{(0)(0)}\langle s|\mathscr{V}\mathscr{Q}_s^{(0)}+\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}|s\rangle^{(1)(0)}\langle s|+|s\rangle^{(0)(1)}\langle s|\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}).\end{aligned}$$

Wegen (4) gilt aber

$$\begin{aligned}&\sum_{s\in\mathfrak{M}_s^0}(\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}|s\rangle^{(1)\,(0)}\langle s|+|s\rangle^{(0)\,(1)}\langle s|\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)})\\&\quad=\sum_{s,t\in\mathfrak{M}_s^0}(|t\rangle^{(0)\,(0)}\langle t|s\rangle^{(1)\,(0)}\langle s|+|s\rangle^{(0)\,(1)}\langle s|t\rangle^{(0)\,(0)}\langle t|)\\&\quad=\sum_{s,t\in\mathfrak{M}_s^0}|s\rangle^{(0)\,(0)}\langle t|\,({}^{(1)}\langle s|t\rangle^{(0)}+{}^{(0)}\langle s|t\rangle^{(1)})=0\end{aligned}$$

und daher

$$\begin{aligned}&\{\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}\}^{(1)}=\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(1)}\\&\quad=\sum_{s\in\mathfrak{M}_s^0}(|s\rangle^{(0)\,(1)}\langle s|+|s\rangle^{(1)\,(0)}\langle s|)=\sum_{s\in\mathfrak{M}_s^0}(|s\rangle^{(0)\,(\bar{1})}\langle s|+|s\rangle^{(\bar{1})\,(0)}\langle s|)=\{\mathscr{P}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}\}^{(\bar{1})}\,.\end{aligned}$$

Damit haben wir $\{1\}^{(1)}=\{1\}^{(\bar{1})}=0$ und die Aussage, daß die Orthonormierung für gestrichene Korrekturen gültig bleibt.

Ein entsprechendes Resultat gewinnt man für Größen $\mathfrak{A}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}$ und $\mathfrak{B}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}$ der folgenden Art:

$$\begin{aligned}\mathfrak{A}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}&=\sum_{s\in\mathfrak{M}_s^0}f(E_s^{(0)})\,|s\rangle^{(0)\,(0)}\langle s|\,,\\ \mathfrak{B}_{\mathfrak{M}_s^0}^{(0)}&=\sum_{s\in\mathfrak{M}_s^0}g(E_s^{(0)})\,{}^{(0)}\langle s|\mathscr{O}^{(0)}|s\rangle^{(0)}\,.\end{aligned}$$

Dabei seien f und g differenzierbare Funktionen der Energie nullter Näherung und $\mathcal{O}^{(0)}$ ein Operator, dessen störungstheoretische Korrekturen mit $\mathcal{O}^{(1)}$, $\mathcal{O}^{(2)}$ usw. bezeichnet werden.

Für die Korrekturen erster Ordnung ergibt sich mit störungsadaptierten Eigenvektoren $|s\rangle^{(0)}$

$$\begin{aligned}\{\mathfrak{A}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}\}^{(1)} &= f(E^{(0)}_s)\,\mathscr{P}^{(1)}_{\mathfrak{M}^0_s} + \frac{\partial f(E^{(0)}_s)}{\partial E^{(0)}_s} \sum_{s\in\mathfrak{M}^0_s} |s\rangle^{(0)} E^{(1)}_s \, {}^{(0)}\langle s| \\ &= f(E^{(0)}_s)\,\mathscr{P}^{(\bar{1})}_{\mathfrak{M}^0_s} + \frac{\partial f(E^{(0)}_s)}{\partial E^{(0)}_s} \sum_{s\in\mathfrak{M}^0_s} |s\rangle^{(0)} E^{(\bar{1})}_s \, {}^{(0)}\langle s| = \{\mathfrak{A}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}\}^{(\bar{1})}.\end{aligned}$$

Wegen der Beziehungen

$$\mathscr{P}^{(\bar{1})}_{\mathfrak{M}^0_s} = \sum_{s\in\mathfrak{M}^0_s} \left(\mathscr{Q}^{(0)}_s \mathscr{V} |s\rangle^{(0)} \, {}^{(0)}\langle s| + |s\rangle^{(0)} \, {}^{(0)}\langle s| \mathscr{V} \mathscr{Q}^{(0)}_s\right) = \mathscr{Q}^{(0)}_s \mathscr{V} \mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s} + \mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s} \mathscr{V} \mathscr{Q}^{(0)}_s$$

und

$$\sum_{s\in\mathfrak{M}^0_s} |s\rangle^{(0)} E^{(\bar{1})}_s \, {}^{(0)}\langle s| = \sum_{s,t\in\mathfrak{M}^0_s} |s\rangle^{(0)} \, {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|t\rangle^{(0)} \, {}^{(0)}\langle t| = \mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s} \mathscr{V} \mathscr{P}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}$$

ist $\mathfrak{A}^{(1)}_{\mathfrak{M}^0_s}$ auf eine Summe von Produkten aus Faktoren vom Typ $\mathfrak{A}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}$ zurückgeführt.

Entsprechendes läßt sich für $\{\mathfrak{B}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}\}^{(1)}$ zeigen. Wir stellen also fest:

Es gilt $\{\mathfrak{A}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}\}^{(1)} = \{\mathfrak{A}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}\}^{(\bar{1})}$, $\{\mathfrak{B}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}\}^{(1)} = \{\mathfrak{B}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}\}^{(\bar{1})}$, und beide Ausdrücke sind, auf Größen nullter Ordnung bezogen, Summen von Produkten aus Faktoren vom Typ $\mathfrak{A}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}$ bzw. $\mathfrak{B}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}$. Daher ist die erneute Operation $\{\ \}^{(1)}$ auch durch $\{\ \}^{(\bar{1})}$ ersetzbar.

Da $\mathscr{Q}^{(0)}_s$ eine Summe aus Gliedern vom Typ $\mathfrak{A}^{(0)}_{\mathfrak{M}^0_s}$ ist, gilt insbesondere auch $\{\mathscr{Q}^{(0)}_s \mathscr{V} |s\rangle^{(0)}\}^{(1)} = \{\mathscr{Q}^{(0)}_s \mathscr{V} |s\rangle^{(0)}\}^{(\bar{1})}$, wenn $|s\rangle^{(0)}$ nichtentarteter Eigenvektor von $\mathscr{H}_0$ ist.

Zusammenfassend können wir feststellen:

Ein quantenmechanischer Ausdruck in Eigenkets und Eigenbras von $\mathscr{H}$, dessen Näherung im ungestörten System $\mathscr{H}_0$ invariant ist gegenüber einer Basistransformation in den entarteten Teilräumen von $\mathscr{H}_0$, geht durch die Operation $\{\ \}^{(\bar{1})}$ in die Korrektur erster Ordnung über, und die Korrektur $(n+1)$-ter Ordnung entsteht aus der Korrektur n-ter Ordnung durch Anwendung der Operation $\{\ \}^{(\bar{1})}$ und Multiplikation mit dem Faktor $1/n+1$.

Wir formalisieren unser Ergebnis durch Einführung eines Operators $\mathfrak{p}$, der, wie aus dem folgenden ersichtlich, nicht mit einem linearen Operator im Hilbertraum verwechselt werden darf. Er ist auf Größen $f^{(0)}$, $g^{(0)}$ anwendbar, an denen die Operation $\{\ \}^{(\bar{1})}$ definiert ist. $\mathfrak{p}$ wirke als Linksoperator auf alle Faktoren, die rechts davon stehen. Wir schreiben $[\mathfrak{p}.]\cdots$, wenn sich seine Wirkung nur auf den ersten Faktor eines entsprechend zerlegten Produktes beziehen soll. Entsprechend den Eigenschaften von $\{\ \}^{(\bar{1})}$ gilt also

$$\begin{aligned}&\text{a)}\ \mathfrak{p}|s\rangle^{(0)} = \mathscr{Q}^{(0)}_s \mathscr{V} |s\rangle^{(0)}, \qquad \mathfrak{p}\,{}^{(0)}\langle s| = {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}\mathscr{Q}^{(0)}_s;\\ &\text{b)}\ \mathfrak{p}(f^{(0)} + g^{(0)}) = \mathfrak{p} f^{(0)} + \mathfrak{p} g^{(0)};\\ &\text{c)}\ \mathfrak{p}(f^{(0)} \circ g^{(0)}) = [\mathfrak{p} f^{(0)}] \circ g^{(0)} + f^{(0)} \circ \mathfrak{p} g^{(0)};\\ &\text{d)}\ [\mathfrak{p}, 1] = 0,\ [\mathfrak{p}, \mathscr{H}_0] = \mathscr{V},\ [\mathfrak{p}, \mathscr{V}] = 0,\ [\mathfrak{p}, f(\mathscr{H}_0)] = f^{(1)}(\mathscr{H}_0, \mathscr{V});\\ &\text{e)}\ \mathfrak{p}^n f^{(0)} = \mathfrak{p}^{n-m}(\mathfrak{p}^m f^{(0)}).\end{aligned} \tag{12}$$

Wenn wie in c) mit $[\mathfrak{p} f^{(0)}]$ zum Ausdruck gebracht werden soll, daß $\mathfrak{p}$ nicht auf die rechts von der Klammer stehenden Faktoren wirkt, gibt es eine konsequente Schreibweise ohne Klammer. Aus

$$\mathfrak{p} f^{(0)} \circ g^{(0)} = [\mathfrak{p} f^{(0)}] \circ g^{(0)} + f^{(0)} \circ \mathfrak{p} g^{(0)} = \mathfrak{p} f^{(0)} \circ g^{(0)} - f^{(0)} \circ \mathfrak{p} g^{(0)} + f^{(0)} \circ \mathfrak{p} g^{(0)}$$

folgt nämlich $[\mathfrak{p} f^{(0)}] = \mathfrak{p} f^{(0)} - f^{(0)} \mathfrak{p}$. In dieser Formulierung hat der Operator $\mathfrak{p}$ keinen Einfluß auf nachfolgende Faktoren. Es ist daher konsequent, die Definition für die Anwendung von $\mathfrak{p}$ auf Operatoren $\mathcal{O}$ durch den Kommutator

$$[\mathfrak{p}, \mathcal{O}] = \mathfrak{p} \mathcal{O} - \mathcal{O} \mathfrak{p}$$

festzulegen, wovon in d) bereits Gebrauch gemacht ist.

Alle Operatoren $\mathcal{O}$, die von der Energiedefinition eines quantenmechanischen Systems unabhängig sind, und alle Zahlen mit dieser Eigenschaft gehören zum Koeffizientenbereich des Operators $\mathfrak{p}$. Für solche „c-Zahlen" gilt $[\mathfrak{p}\, c] = 0$.

Unter Verweis auf die Ergebnisse über die Operation $\{\ \}^{(\mathrm{T})}$ können wir folgende Konsequenz ziehen:
Für nichtentartete Eigenvektoren $|s\rangle^{(0)}$ von $\mathscr{H}_0$ gilt

$$\mathfrak{p}\, |s\rangle^{(n)} = (n+1)\, |s\rangle^{(n+1)}, \qquad \mathfrak{p}\, {}^{(n)}\langle s| = (n+1)\, {}^{(n+1)}\langle s|$$

und (13)

$$\mathfrak{p}\, E_s^{(n)} = (n+1)\, E_s^{(n+1)}, \qquad \mathfrak{p}\, g^{(n)}(E_s^{(0)}, E_s^{(1)}, \ldots, E_s^{(n)}) = (n+1)\, g^{(n+1)}(E_s^{(0)}, \ldots, E_s^{(n+1)}).$$

Für entartete Eigenvektoren von $\mathscr{H}_0$ ist die Anwendung von $\mathfrak{p}$ gleichfalls definiert, führt aber nicht auf die Korrektur zu einem Eigenvektor von $\mathscr{H}$.

Unabhängig von der Frage der Entartung gilt die Orthonormierungsbedingung (4) für die „$\mathfrak{p}$-Korrekturen" zu einer orthonormierten Basis aus Eigenvektoren von $\mathscr{H}_0$.

Für quantenmechanische Erwartungswerte F, die in der Näherung von $\mathscr{H}_0$ invariant sind gegenüber unitären Transformationen in allen entarteten Teilräumen von $\mathscr{H}_0$, gilt ebenfalls

$$\mathfrak{p}\, F^{(n)} = (n+1)\, F^{(n+1)}. \tag{13a}$$

Für einen Operator $\mathcal{O}$ mit dieser Invarianzeigenschaft schreiben wir

$$[\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(n)}] = \mathfrak{p}\, \mathcal{O}^{(n)} - \mathcal{O}^{(n)} \mathfrak{p} = (n+1)\, \mathcal{O}^{(n+1)}. \tag{13b}$$

Mit der Definition

$$[\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}]_0 = \mathcal{O}^{(0)}, [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}]_1 = [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}], [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}]_n = [\mathfrak{p}, [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}]_{n-1}]$$

gilt dann

$$\mathcal{O}^{(n)} = \frac{1}{n} [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(n-1)}] = \frac{1}{n!} [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}]_n .$$

Wir werden im nächsten Kapitel zeigen, daß die aufgeführten Beziehungen von praktischem Interesse sind. Die folgenden Konsequenzen sind formaler Natur.

Mit der formalen Summe $e^{\mathfrak{p}} = \sum_{n}^{0,\infty} \frac{1}{n!} \mathfrak{p}^n$ können wir für nichtentartete Eigenwerte von $\mathscr{H}_0$ die Eigenwerte und die Eigenvektoren von $\mathscr{H}$ in der Form schreiben

$$|s\rangle = e^{\mathfrak{p}}\, |s\rangle^{(0)}, \qquad \langle s| = e^{\mathfrak{p}}\, {}^{(0)}\langle s|, \qquad E_s = e^{\mathfrak{p}}\, E_s^{(0)}.$$

Für Ausdrücke F der obigen Art gilt

$$F = e^{\mathfrak{p}} F^{(0)}.$$

Für Operatoren $\mathcal{O}$ können wir wegen

$$\mathcal{O} = \sum_{n}^{0,\infty} \mathcal{O}^{(n)} = \sum_{n}^{0,\infty} \frac{1}{n!} [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}]_n = \mathcal{O}^{(0)} + [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}] + \frac{1}{2!} [\mathfrak{p}, [\mathfrak{p}, \mathcal{O}^{(0)}]] + \cdots$$
$$= \left(1 + \mathfrak{p} + \frac{1}{2!} \mathfrak{p}^2 + \cdots\right) \mathcal{O}^{(0)} \left(1 - \mathfrak{p} + \frac{1}{2!} \mathfrak{p}^2 - \cdots\right)$$

die Schreibweise verwenden:

$$\mathcal{O} = e^{\mathfrak{p}} \mathcal{O}^{(0)} e^{-\mathfrak{p}}.$$

Speziell gilt also:

$$\mathcal{H} = e^{\mathfrak{p}} \mathcal{H}_0 e^{-\mathfrak{p}}.$$

Abschließend stellen wir fest:

Der Operator $e^{\mathfrak{p}}$ bewirkt die Transformation einer orthonormierten Basis aus Eigenvektoren $|s\rangle^{(0)}$ zu $\mathcal{H}_0$ in eine andere orthonormierte Basis, in der alle Vektoren, die aus nichtentarteten $|s\rangle^{(0)}$ hervorgehen, Eigenvektoren von $\mathcal{H}$ sind.

Im folgenden soll der Nutzen des vorgetragenen Standpunktes an zwei Beispielen illustriert werden.

Beispiele

a) Ein Teilchensystem bestehe aus N Teilsystemen mit schwacher Wechselwirkung. Entsprechend soll der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \sum_{i}^{1,N} \mathcal{H}_i + \sum_{i<j}^{1,N} \mathcal{V}_{ij}$$

mit

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i}^{1,N} \mathcal{H}_i \quad \text{und} \quad \mathcal{V} = \sum_{i<j}^{1,N} \mathcal{V}_{ij}$$

in einen ungestörten Teil und einen Störterm zerlegt werden:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}.$$

Die Eigenvektoren und Eigenwerte von den Teilsystemen $\mathcal{H}_i$ seien mit $|s_i\rangle$ und E_{s_i} bezeichnet. Demnach sind die Eigenvektoren von $\mathcal{H}_0$ Produkte von der Form

$$|s\rangle^{(0)} = |s_1\rangle |s_2\rangle \cdots |s_N\rangle = |s_1 s_2 \ldots s_N\rangle.$$

Für die Eigenwerte in nullter Ordnung gilt

$$E_s^{(0)} = \sum_{i}^{1,N} E_{s_i}.$$

Wir beweisen folgenden Satz:

Für Eigenvektoren $|s\rangle$ und $|t\rangle$, die in nullter Näherung nicht entartet sind, gilt: Das Matrixelement $\langle s|A_{(m)}|t\rangle$ eines c-Operators $A_{(m)}$, der sich auf $m<N$ Teil-

systeme bezieht, hat die Eigenschaft, daß die n-te störungstheoretische Korrektur eine Summe von Ausdrücken ist, die von höchstens $n+m$ Teilsystemen abhängen.

Wir beweisen die Behauptung zunächst für $n=0$ und $n=1$. Die m Teilsysteme, von denen $A_{(m)}$ abhängt, seien $\mathscr{H}_1, \mathscr{H}_2, \ldots, \mathscr{H}_m$. Dann gilt in nullter Ordnung

$$^{(0)}\langle s|A_{(m)}|t\rangle^{(0)} = \langle s_1 s_2 \ldots s_m|A_{(m)}|t_1 t_2 \ldots t_m\rangle \prod_{\kappa}^{m+1,N} \delta_{s_\kappa t_\kappa},$$

d.h. $\langle s|A_{(m)}|t\rangle$ hängt nur von den m Indizes $1, 2, \ldots, m$ ab, für die Korrektur erster Ordnung:

$$\begin{aligned}
[\langle s|A_{(m)}|t\rangle]^{(1)} &= {}^{(1)}\langle s|A_{(m)}|t\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle s|A_{(m)}|t\rangle^{(1)} \\
&= \sum_{r(\neq s)} \frac{^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|r\rangle^{(0)}}{E_s^{(0)} - E_r^{(0)}} \, {}^{(0)}\langle r|A_{(m)}|t\rangle^{(0)} + \sum_{r(\neq t)} {}^{(0)}\langle s|A_{(m)}|r\rangle^{(0)} \frac{^{(0)}\langle r|\mathscr{V}|t\rangle^{(0)}}{E_t^{(0)} - E_r^{(0)}} \\
&= \sum_{r(\neq s)} \sum_{i<j}^{1,N} \frac{\langle s_i s_j|\mathscr{V}_{ij}|r_i r_j\rangle}{E_{s_i} + E_{s_j} - E_{r_i} - E_{r_j}} \langle r_1 r_2 \ldots r_m|A_{(m)}|t_1 t_2 \ldots t_m\rangle \prod_{\kappa(\neq i,j)}^{1,N} \delta_{s_\kappa r_\kappa} \prod_{\kappa}^{m+1,N} \delta_{r_\kappa t_\kappa} \\
&+ \sum_{r(\neq t)} \sum_{i<j}^{1,N} \langle s_1 s_2 \ldots s_m|A_{(m)}|r_1 r_2 \ldots r_m\rangle \frac{\langle r_i r_j|\mathscr{V}_{ij}|t_i t_j\rangle}{E_{t_i} + E_{t_j} - E_{r_i} - E_{r_j}} \prod_{\kappa}^{m+1,N} \delta_{s_\kappa r_\kappa} \prod_{\kappa(\neq i,j)}^{1,N} \delta_{r_\kappa t_\kappa}.
\end{aligned}$$

Für Glieder mit $i>m$ und $j>m$ werden die δ-Faktoren von der Form

$$\left(\prod_{\kappa}^{1,m} \delta_{r_\kappa s_\kappa}\right) \delta_{r_i t_i} \delta_{r_j t_j} \quad \text{bzw.} \left(\prod_{\kappa}^{1,m} \delta_{r_\kappa t_\kappa}\right) \delta_{r_i s_i} \delta_{r_j s_j}.$$

Daher unterscheiden sich die entsprechenden Teilsummen aus der ersten und zweiten Zeile nur im Vorzeichen und kompensieren sich gegenseitig. Nichtverschwindende Ausdrücke genügen also der Bedingung $i \leqq m$ oder $j \leqq m$ und sind daher eine Summe von Gliedern mit höchstens $m+1$ verschiedenen Indizes.

Für die Korrektur n-ter Ordnung:

Die $(n-1)$-te Ordnung

$$[\langle s|A_{(m)}|t\rangle]^{(n-1)} = \frac{\mathfrak{p}^{n-1}}{(n-1)!} \, {}^{(0)}\langle s|A_{(m)}|t\rangle^{(0)}$$

ist, wie aus dem Prozeß der sukzessiven Anwendung von $\mathfrak{p}$ hervorgeht, eine Summe von Gliedern, die sich aus Faktoren vom Typ $^{(0)}\langle k|A_{(m)}|l\rangle^{(0)}$, $^{(0)}\langle p|\mathscr{V}|q\rangle^{(0)}$ und $f(E_u^{(0)} - E_v^{(0)})$ zusammensetzen. Dabei ist $f(E_u^{(0)} - E_v^{(0)})$ eine Funktion des Nenners in $\mathscr{Q}_s^{(0)}$. Wir nehmen an, daß diese Produkte von nicht mehr als $n+m-1$ Indizes abhängen. Beim Übergang zur n-ten Ordnung entstehen daraus Produkte, in denen jeweils einer der Faktoren durch $\mathfrak{p}^{(0)}\langle k|A_{(m)}|l\rangle^{(0)}$ bzw. $\mathfrak{p}^{(0)}\langle p|\mathscr{V}|q\rangle^{(0)}$ ersetzt ist. In den ersten beiden Fällen können wir aus dem Vorangehenden schließen, daß die Indexmenge in konstituierenden Teilsummen höchstens um eins anwachsen kann. Es bleibt also nur noch, das Entsprechende für ein Produkt mit $\mathfrak{p} f(E_u^{(0)} - E_v^{(0)})$ als Faktor nachzuweisen. Sei $\mathfrak{M}$ die Indexmenge, von der f abhänge, dann können wir f, ohne etwas zu verändern, durch das Produkt von f mit einem Faktor $\prod_{\kappa \notin \mathfrak{M}} \delta_{u_\kappa v_\kappa}$ ersetzen.

Aus der Gleichung

$$\mathfrak{p}\, f(E_u^{(0)}-E_v^{(0)}) \prod_{\kappa \notin \mathfrak{M}} \delta_{u_\kappa v_\kappa}$$
$$= \frac{\partial\, f(E_u^{(0)}-E_v^{(0)})}{\partial\,(E_u^{(0)}-E_v^{(0)})}\left(\sum_{i<j}^{1,N} \{\langle u_i u_j|\mathscr{V}_{ij}|u_i u_j\rangle - \langle v_i v_j|\mathscr{V}_{ij}|v_i v_j\rangle\}\right)\prod_{\kappa \notin \mathfrak{M}} \delta_{u_\kappa v_\kappa}$$

sehen wir, daß die rechte Seite verschwindet, wenn weder i noch j zur Indexmenge $\mathfrak{M}$ gehört, d.h. auch der Faktor $f(E_u^{(0)}-E_v^{(0)})$ erhöht seine Indexmenge bei Anwendung von $\mathfrak{p}$ höchstens um eins.

Damit ist der Beweis unserer Behauptung mittels vollständiger Induktion erbracht.

b) Ein System geladener Teilchen befinde sich unter dem Einfluß eines äußeren elektrostatischen Feldes $\vec{\mathscr{E}}=\{\mathscr{E}_1,\mathscr{E}_2,\mathscr{E}_3\}$. Wir betrachten die Dipolenergie $-\sum_{\varrho}^{1,3} \mathscr{m}_\varrho \mathscr{E}_\varrho$ als Störterm für das ungestörte Ladungssystem mit dem Energieoperator $\mathscr{H}_0$. Dabei ist $\vec{\mathscr{m}}=\{\mathscr{m}_1,\mathscr{m}_2,\mathscr{m}_3\}$ der Operator des elektrischen Dipolmomentes.

Unsere Methode erlaubt die Berechnung der Polarisierbarkeit aus dem Dipolmoment, der Hyperpolarisierbarkeit aus der Polarisierbarkeit usw. Es gilt

$$\mathfrak{p}\ {}^{(0)}\langle s|\mathscr{H}_0|s\rangle^{(0)} = -\sum_{\varrho}^{1,3} {}^{(0)}\langle s|\mathscr{m}_\varrho|s\rangle^{(0)}\mathscr{E}_\varrho\,,$$
$$\mathfrak{p}\ {}^{(0)}\langle s|\mathscr{m}_\varrho|s\rangle^{(0)} = \sum_{\sigma}^{1,3} \alpha_{\varrho\sigma}^{(0}\mathscr{E}_\sigma\,,$$
$$\mathfrak{p}\,\alpha_{\varrho\sigma}^{(0)} = \sum_{\tau}^{1,3} \beta_{\varrho\sigma\tau}^{(0)}\mathscr{E}_\tau\,.$$

Dabei sind ${}^{(0)}\langle s|\vec{\mathscr{m}}|s\rangle^{(0)}$ das elektrische Dipolmoment, $\alpha^{(0)}$ und $\beta^{(0)}$ die Tensoren der statischen elektrischen Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit des Systems im nichtentarteten Zusant $|s\rangle^{(0)}$ (vgl. z.B. [1]).

Eine Reihenentwicklung von $\langle s|\mathscr{H}|s\rangle, \langle s|\mathscr{m}_\varrho|s\rangle$ usw. nach Potenzen des Feldes $\vec{\mathscr{E}}$ kann daher in der Form geschrieben werden

$$\begin{aligned}
\langle s|\mathscr{H}|s\rangle &= e^{\mathfrak{p}}\ {}^{(0)}\langle s|\mathscr{H}_0|s\rangle^{(0)}\\
&= {}^{(0)}\langle s|\mathscr{H}_0|s\rangle^{(0)} - \sum_{\varrho}^{1,3} {}^{(0)}\langle s|\mathscr{m}_\varrho|s\rangle^{(0)}\mathscr{E}_\varrho - \frac{1}{2!}\sum_{\varrho,\sigma}^{1,3}\alpha_{\varrho\sigma}^{(0)}\mathscr{E}_\varrho\mathscr{E}_\sigma\\
&\quad - \frac{1}{3!}\sum_{\varrho,\sigma,\tau}^{1,3}\beta_{\varrho\sigma\tau}^{(0)}\mathscr{E}_\varrho\mathscr{E}_\sigma\mathscr{E}_\tau - \cdots\\
\langle s|\mathscr{m}_\varrho|s\rangle &= e^{\mathfrak{p}}\ {}^{(0)}\langle s|\mathscr{m}_\varrho|s\rangle^{(0)}\\
&= {}^{(0)}\langle s|\mathscr{m}_\varrho|s\rangle^{(0)} + \sum_{\sigma}^{1,3}\alpha_{\varrho\sigma}^{(0)}\mathscr{E}_\sigma + \frac{1}{2!}\sum_{\sigma,\tau}^{1,3}\beta_{\varrho\sigma\tau}^{(0)}\mathscr{E}_\sigma\mathscr{E}_\tau + \cdots\\
\alpha_{\varrho\sigma} &= e^{\mathfrak{p}}\,\alpha_{\varrho\sigma}^{(0)}\\
&= \alpha_{\varrho\sigma}^{(0)} + \sum_{\tau}^{1,3}\beta_{\varrho\sigma\tau}^{(0)}\mathscr{E}_\tau + \cdots\,.
\end{aligned}$$

Während man unter Berufung auf das Hellmann-Feynman-Theorem bei Kenntnis der Entwicklung von $\langle s|\mathscr{H}(\mathscr{E}_\varrho)|s\rangle$ nach dem Parameter $\mathscr{E}_\varrho$ nur $\langle s|m_\varrho|s\rangle$ gemäß

$$\langle s|m_\varrho|s\rangle = -\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}_\varrho}\langle s|\mathscr{H}(\mathscr{E}_\varrho)|s\rangle$$

gewinnt, nicht aber die Entwicklung von $\alpha_{\varrho\sigma}$ usw., führt die Anwendung des Operators $\mathfrak{p}$ von einer vorgegebenen Korrektur zur nächsten.

Anhang

Explizite Berechnung der zweiten Korrektur zu einem nichtentarteten Eigenvektor $|s\rangle^{(0)}$ mit dem Operator $\mathfrak{p}$:

$$|s\rangle^{(1)} = \mathfrak{p}|s\rangle^{(0)} = \mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)},$$

$$2|s\rangle^{(2)} = \mathfrak{p}\,\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)} = [\mathfrak{p},\mathscr{Q}_s^{(0)}]\mathscr{V}|s\rangle^{(0)} + \mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}\mathfrak{p}|s\rangle^{(0)}.$$

Wegen

$$[\mathfrak{p},\mathscr{Q}_s^{(0)}] = \sum_{t\notin\mathfrak{M}_s^0}\sum_{r\notin\mathfrak{M}_s^0}\left(\frac{|r\rangle^{(0)\,(0)}\langle r|\mathscr{V}|t\rangle^{(0)\,(0)}\langle t|}{(E_s^{(0)}-E_t^{(0)})(E_t^{(0)}-E_r^{(0)})} + \frac{|t\rangle^{(0)\,(0)}\langle t|\mathscr{V}|r\rangle^{(0)\,(0)}\langle r|}{(E_s^{(0)}-E_t^{(0)})(E_t^{(0)}-E_r^{(0)})}\right)$$

$$-\sum_{t\notin\mathfrak{M}_s^0}\frac{|t\rangle^{(0)\,(0)}\langle t|}{(E_s^{(0)}-E_t^{(0)})^2}\left({}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(0)} - {}^{(0)}\langle t|\mathscr{V}|t\rangle^{(0)}\right)$$

$$= \mathscr{Q}_s^{(0)}(\mathscr{V} - {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(0)})\mathscr{Q}_s^{(0)} - |s\rangle^{(0)(0)}\langle s|\mathscr{V}\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{Q}_s^{(0)} - \mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)(0)}\langle s|$$

ergibt sich

$$2|s\rangle^{(2)} = 2\mathscr{Q}_s^{(0)}(\mathscr{V} - {}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}|s\rangle^{(0)})\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)} - |s\rangle^{(0)\,(0)}\langle s|\mathscr{V}\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)}.$$

Der Vergleich mit (6a) bestätigt dieses Resultat bei Berücksichtigung der Normierungsbedingung

$${}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(2)} + {}^{(2)}\langle s|s\rangle^{(0)} = -{}^{(1)}\langle s|s\rangle^{(1)} = -{}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)}$$

und der speziellen Phasenwahl $Im\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(2)} = 0$, also

$$2\,{}^{(0)}\langle s|s\rangle^{(2)} = -{}^{(0)}\langle s|\mathscr{V}\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{Q}_s^{(0)}\mathscr{V}|s\rangle^{(0)}.$$

Literatur

1. Buckingham, A. D.: Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. In: Advances chem. Physics, Vol. 12, J. O. Hirschfelder, Ed., pp. 107–142. New York-London-Sydney: Interscience 1967.
2. Wigner, E. P.: Group theory and its application to the quantum mechanics of atomic spectra. New York–London: Academic Press 1959.

Professor Dr. E. Ruch
Institut für Quantenchemie
Freie Universität Berlin
D-1000 Berlin 45, Holbeinstr. 48
Deutschland