# Über das Schwingersche Funktional in der Feldtheorie

Von Kurt Symanzik

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **9 a**, 809—824 [1954]; eingegangen am 15. Mai 1954)

Das Schwingersche Funktional äußerer Quellen und mit diesem eng zusammenhängende Funktionale sind die erzeugenden Funktionale der Matrixelemente zeitlich geordneter Operatorenprodukte und anderer Funktionensysteme, welche verschiedene Autoren aus diesen Matrixelementen abgeleitet haben. Die Schwingerschen Funktionalgleichungen sind den unendlichen Gleichungssystemen für diese Funktionen äquivalent. Sie können durch funktionale Fourier-Transformation gelöst werden. Die so gewonnene Darstellung des Schwingerschen Funktionals stellt die Übertragung des Feynmanschen „path integral" auf quantisierte Felder dar. Eine formale Auswertung des Integrals liefert die formale Aufsummierung der Dysonschen $S$-Matrix-Entwicklung. Andere Näherungsmethoden werden diskutiert. Praktisch brauchbar scheint nur die Sattelpunktmethode, welche bei Anwendung auf Oszillatoren die Korrespondenzrelation zwischen Energiestufen und klassischen Frequenzen liefert. Die Integration über unendlich viele Variable kann auch durch eine Integration über endlich viele Variable angenähert werden, was der Berücksichtigung nur endlich vieler Plätze in einer Besetzungsdarstellung entspricht. So können in jeder Näherung endliche Resultate erhalten werden; die Probleme des Grenzübergangs zu unendlicher Variablenzahl werden nicht diskutiert. Mittels Funktionalen nur auf einer raumartigen Fläche verteilter Quellen wird eine geschlossene Darstellung der neuen Tamm-Dancoff-Methode gegeben, wobei auch die Randbedingungen einbezogen werden können. Die Anwendung dieser Darstellung auf anharmonische Oszillatoren führt zu einer Kritik der neuen Tamm-Dancoff-Methode. Im Anhang sind Formeln für die Integration über den Hilbert-Raum zusammengestellt.

Die Quantenfeldtheorie wird meist durch Operatorgleichungen definiert. Zur Behandlung spezieller Probleme hat man zu einer geeigneten Darstellung überzugehen. Heisenberg und Pauli[1] fanden schon bei der ersten Formulierung der Feldtheorie, daß eine geschlossene Darstellung dieser Theorie die Verwendung von Funktionen unendlich vieler Variablen, also von Funktionalen, erfordert. Dies ist eine unmittelbare Folge davon, daß ein Feld als System von unendlich vielen Freiheitsgraden definiert ist. Die einfachste funktionale Darstellung der Feldtheorie ist diejenige, in der die hermiteschen Feldoperatoren diagonal sind, das ist die durch „Schrödinger-Funktionale". Eine mit dieser eng verwandte Darstellung mit nichthermiteschen diagonalen Operatoren wurde später durch Fock[2] angegeben.

Schwinger[3] hat zur Herleitung der Gleichungen für die „Greenschen Funktionen" der Feldtheorie Funktionale vorgegebener Quellen benutzt. Diese Funktionale raum-zeitlicher Funktionen sind mehrzeitig — im Gegensatz zu den obigen Funktionalen rein räumlicher (oder nur auf einer raumartigen Fläche definierter) Funktionen — und genügen daher kovarianten Funktional-Differentialgleichungen. Sie sind die erzeugenden Funktionale zeitlich geordneter Operatorenprodukte; die Funktionalgleichungen sind den unendlichen Gleichungssystemen für diese Funktionen äquivalent. Mit dem Schwingerschen Funktional eng zusammenhängende Funktionale sind die erzeugenden Funktionale bekannter anderer unendlicher Funktionensysteme.

Die Schwingerschen Funktionalgleichungen lassen eine Auflösung durch funktionale Fourier-Transformation zu. (Die Möglichkeit dieser Auflösung ist zuerst von Edwards und Peierls[4] angegeben worden.) Die so erhaltenen Lösungen sind Integrale über den Funktionenraum und erweisen sich als die Übertragung des Feynmanschen „path integral"[5] von der Ein-Partikel-Theorie auf die Theorie quantisierter Felder. Solche Integrale sind als Integrale über abzählbar unendlich viele Variable aufzufassen und durch den Grenzüber-

[1] W. Heisenberg u. W. Pauli, Z. Phys. **56**, 1 [1929]; **59**, 168 [1929].

[2] V. Fock, Phys. Z. Sowjet-Union **6**, 428 [1934].

[3] J. Schwinger, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. **37**, 452 u. 455 [1951].

[4] S. F. Edwards u. R. E. Peierls, Proc. Roy. Soc. A **224**, 24 [1954].

[5] R. P. Feynman, Rev. Mod. Phys. **20**, 367 [1948]; Phys. Rev. **80**, 440 [1950]; **84**, 108 [1951].

gang von endlich vielen Variablen her zu definieren. Für eine gewisse Klasse solcher Integrale ist von Friedrichs[6] die Existenz des Grenzwertes für die Ausschöpfung des Funktionenraumes durch beliebige vollständige Orthogonalsysteme und damit die Existenz des Integrals gezeigt worden. Entwickelt man die Integranden der in unserem Fall vorliegenden Integrale nach dem Kopplungsparameter, so lassen sich die einzelnen Glieder im eben angegebenen Sinn ausintegrieren. Auf diese Weise wird die Dysonsche Entwicklung der $S$-Matrix-Elemente und Wellenfunktionen gleich in formal aufsummierter Form erhalten. Auf diese Integration im Funktionenraum wird im Anhang eingegangen.

Eine von dem Abbrechen in der Entwicklung nach einem Orthogonalsystem („Besetzungszahldarstellung" mit nur endlich vielen Plätzen) verschiedene Näherung für Funktionenraumintegrale könnte die Sattelpunktmethode liefern, welche bereits von Morette[7] zur Auswertung von „path integrals" vorgeschlagen worden ist. Diese führt bei Anwendung auf das Integral für Oszillatoren auf die Korrespondenzrelation zwischen Energiestufen und klassischen Frequenzen. Das allgemeine Problem des Übergangs von endlich vielen zu unendlich vielen Freiheitsgraden und das damit wohl eng zusammenhängende der Divergenzen in der Feldtheorie ist jedoch noch nicht gelöst.

Geht man im Schwingerschen Funktional zu in der Zeit $\delta$-funktionsartigen Quellen über, so erhält man die erzeugenden Funktionale der in der „neuen Tamm-Dancoff-Methode" benutzten einzeitigen Wellenfunktionen, welche mit den oben genannten „Schrödinger-Funktionalen" in einfachem Zusammenhang stehen, nämlich aus diesen durch eine wieder formal ausführbare Integration über den Hilbert-Raum zu gewinnen sind. Aus diesem Zusammenhang lassen sich jedoch keine Schlüsse ziehen, da die „Schrödinger-Funktionale" der Feldtheorie nicht zu existieren scheinen[8]. Bei Oszillatoren sind dagegen die Eigenschaften der Schrödinger-Funktionen gut bekannt; man kommt zu dem Schluß, daß die durch Anwendung der neuen Tamm-Dancoff-Methode auf Oszillatoren[9] in den ersten Näherungen erhaltenen Energieeigenwerte beim Fortschreiten zu höheren Näherungen wahrscheinlich (ähnlich wie bei einer asymptotischen Entwicklung) nicht zu den wahren Eigenwerten konvergieren.

## 1. Das Schwingersche Funktional und unendliche Gleichungssysteme

Schwinger[10] hat gezeigt, daß die von ihm eingeführten Funktionale der äußeren Quellen sich auch als Matrixelemente zeitlich geordneter Operatoren auffassen lassen. Die folgende Untersuchung dieser Funktionale läßt sich auf Felder beliebigen Typs ausdehnen; wir beschränken uns hier auf die pseudoskalare neutrale Mesonentheorie mit der Lagrange-Funktion

$$L(x) \equiv L\big(\overline{\psi}(x), \psi(x), A(x)\big) = L_0(x) - H_{\mathrm{w}}\big(\overline{\psi}(x), \psi(x), A(x)\big), \tag{1}$$

$$L_0(x) = \frac{1}{4}\left[\overline{\psi}(x), \left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x_\nu} - m\right)\psi(x)\right] + \frac{1}{4}\left[\left(-i\gamma_\nu^{\mathrm{T}}\frac{\partial}{\partial x_\nu} - m\right)\overline{\psi}(x), \psi(x)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^\nu}A(x)\frac{\partial}{\partial x_\nu}A(x) - \frac{\varkappa^2}{2}A(x)^2,$$

$$H_{\mathrm{w}}\big(\overline{\psi}(x), \psi(x), A(x)\big) = -\left(\frac{i}{2}\right)gA(x)\left[\overline{\psi}(x), \gamma_5\psi(x)\right] + \frac{\delta m}{2}\left[\overline{\psi}(x), \psi(x)\right] + \frac{\delta\varkappa^2}{2}A(x)^2 - \frac{\lambda}{4}A(x)^4 + \frac{\delta\lambda}{4}A(x)^4.$$

Durchweg wird die Heisenberg-Darstellung benutzt. — Funktionale Abhängigkeit wird durch geschweifte Klammern ausgedrückt.

$J(x)$ ist eine vorgegebene pseudoskalare Quellverteilung, $\eta(x)$ und $\overline{\eta}(x)$ sind vorgegebene, mit sich selbst, miteinander und mit $\psi(x)$ und $\overline{\psi}(x)$ antikommutierende spinorielle Quellverteilungen, wobei wir zunächst annehmen, daß $\overline{\eta}(x)$ nicht die zu $\eta(x)$ adjungierte Funktion, sondern von $\eta(x)$ unabhängig sei. Für den durch die Integralgleichung

$$U(\sigma', \sigma'') = 1 + i\int_{\sigma''}^{\sigma'} \mathrm{d}x\big(\overline{\eta}(x)\psi(x) + \overline{\psi}(x)\eta(x) + J(x)A(x)\big)\,\mathrm{d}x\,U(\sigma', \sigma'')$$

[6] K. O. Friedrichs, Commun. Pure Appl. Math. **4**, 161 [1951].

[7] C. Morette, Phys. Rev. **81**, 848 [1951].

[8] E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **81**, 130 [1951]. H. Lehmann, Z. Naturforschg. **8a**, 579 [1953]. — W. Zimmermann, Nuovo Cim. **11**, 43 [1954].

[9] W. Heisenberg, Nachr. Wiss. Göttingen **1953**, Nr. 8.

[10] J. Schwinger, Phys. Rev. **92**, 1283 [1953].

definierten Operator

$$U(\sigma', \sigma'') \equiv T \exp\left[i \int_{\sigma''}^{\sigma'} \mathrm{d}x \left(\bar\eta(x)\,\psi(x) + \bar\psi(x)\,\eta(x) + J(x)\,A(x)\right) \mathrm{d}x\right]$$

($\sigma'$ und $\sigma''$ sind raumartige Flächen mit $t_{\sigma'} > t_{\sigma''}$, $T$ bedeutet die chronologische Ordnung im Sinne von Wick[11]) existiert für bei $t \to \pm\infty$ genügend stark verschwindende $\bar\eta(x)$, $\eta(x)$ und $J(x)$ der Grenzwert

$$\lim_{\substack{t\sigma' \to +\infty \\ t\sigma'' \to -\infty}} U(\sigma', \sigma'') = U\{\bar\eta, \eta, J\}.$$

Mit Eigenzuständen $|\mathrm{a}\rangle$ und $|\mathrm{b}\rangle$ zum Energieimpulsoperator $P^\mu$ und zum Nukleonenzahloperator $Q$ bilden wir das Matrixelement

$$T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\} \equiv \langle \mathrm{a} \,|\, U\{\bar\eta, \eta, J\} \,|\, \mathrm{b}\rangle. \tag{2}$$

Mit den Abkürzungen

$$\left[\int_{x \in \sigma'} \gamma_\nu\, \psi(x')\, \mathrm{d}\sigma^{\nu'},\ H_{\mathrm{w}}\left(\bar\psi(x), \psi(x), A(x)\right)\right] \equiv M\left(\bar\psi(x), \psi(x), A(x)\right)$$

und

$$\left[H_{\mathrm{w}}\left(\bar\psi(x), \psi(x), A(x)\right),\ \int_{x \in \sigma'} \bar\psi(x')\, \gamma_\nu\, \mathrm{d}\sigma^{\nu'}\right] \equiv \bar M\left(\bar\psi(x), \psi(x), A(x)\right)$$

gelten zufolge (2) und den kanonischen Vertauschungsrelationen die Funktional-Differentialgleichungen

$$\left[-i\left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x_\nu} - m\right)\frac{\delta}{\delta\bar\eta(x)} - M\left(i\frac{\delta}{\delta\eta(x)}, -i\frac{\delta}{\delta\bar\eta(x)}, -i\frac{\delta}{\delta J(x)}\right) + \eta(x)\right] T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\} = 0, \tag{3a}$$

$$\left[\ i\left(-i\gamma_\nu^{\mathrm{T}} \frac{\partial}{\partial x_\nu} - m\right)\frac{\delta}{\delta\eta(x)} - \bar M\left(i\frac{\delta}{\delta\eta(x)}, -i\frac{\delta}{\delta\bar\eta(x)}, -i\frac{\delta}{\delta J(x)}\right) + \bar\eta(x)\right] T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\} = 0, \tag{3b}$$

$$\left[-i\left(\frac{\partial}{\partial x^\nu}\frac{\partial}{\partial x_\nu} - \varkappa^2\right)\frac{\delta}{\delta J(x)} - \frac{\partial H_{\mathrm{w}}\left(i\frac{\delta}{\delta\eta(x)}, -i\frac{\delta}{\delta\bar\eta(x)}, -i\frac{\delta}{\delta J(x)}\right)}{\partial\left(-i\frac{\delta}{\delta J(x)}\right)} + J(x)\right] T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\} = 0, \tag{3c}$$

sowie die Eigenwertbedingungen

$$(P_{\mathrm{b}}^\mu - P_{\mathrm{a}}^\mu)\, T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\} = \int \mathrm{d}x \left[\eta(x)\, i\frac{\partial}{\partial x_\mu}\frac{\delta}{\delta\eta(x)} + \bar\eta(x)\, i\frac{\partial}{\partial x_\mu}\frac{\delta}{\delta\bar\eta(x)} + J(x)\, i\frac{\partial}{\partial x_\mu}\frac{\delta}{\delta J(x)}\right] T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\}, \tag{4a}$$

$$(Q_{\mathrm{b}} - Q_{\mathrm{a}})\, T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\} = \int \mathrm{d}x \left[-\eta(x)\frac{\delta}{\delta\eta(x)} + \bar\eta(x)\frac{\delta}{\delta\bar\eta(x)}\right] T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\}. \tag{4b}$$

(Die Differentialgleichungen sind von Schwinger[3] aus dem Wirkungsprinzip hergeleitet worden; die Eigenwertbedingungen sind spezielle Fälle einer von Feynman[12] angegebenen Gleichung.) Für die funktionalen Ableitungen gilt dabei

$$\left\{\frac{\delta}{\delta\eta(x)}, \eta(x')\right\} = \left\{\frac{\delta}{\delta\bar\eta(x)}, \bar\eta(x')\right\} = \left[\frac{\delta}{\delta J(x)}, J(x')\right] = \delta(x - x')$$

sowie

$$\left\{\frac{\delta}{\delta\eta(x)}, \bar\eta(x')\right\} = \left\{\frac{\delta}{\delta\bar\eta(x)}, \eta(x')\right\} = \left\{\frac{\delta}{\delta\eta(x)}, \frac{\delta}{\delta\eta(x')}\right\} = \ldots = 0.$$

$T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\}$ ist das erzeugende Funktional zeitlich geordneter Operatorenprodukte:

$$T_{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\} = \sum_{l,m,n=0}^{\infty} i^{l+m+n}\, \frac{\tau_{lmn}^{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\}}{l!\, m!\, n!} \tag{5}$$

mit

$$\begin{aligned}\tau_{lmn}^{\mathrm{ab}}\{\bar\eta, \eta, J\} = {} & (-1)^{lQ_{\mathrm{a}} + nQ_{\mathrm{b}}} \\ & \cdot \int \bar\eta(x_l) \ldots \bar\eta(x_1)\, J(y_1) \ldots J(y_m) \\ & \cdot \tau^{\mathrm{ab}}(x_1 \ldots x_l \,|\, y_1 \ldots y_m \,|\, z_1 \ldots z_n) \\ & \cdot \eta(z_n) \ldots \eta(z_1)\, \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_l\, \mathrm{d}y_1 \ldots \mathrm{d}y_m\, \mathrm{d}z_1 \ldots \mathrm{d}z_n\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}&\tau^{\mathrm{ab}}(x_1 \ldots x_l \,|\, y_1 \ldots y_m \,|\, z_1 \ldots z_n) \\ &= \langle \mathrm{a} \,|\, T\psi(x_1) \ldots \psi(x_l)\, A(y_1) \ldots A(y_m)\, \bar\psi(z_1) \ldots \bar\psi(z_n) \,|\, \mathrm{b}\rangle\end{aligned} \tag{5a}$$

[11] G. C. Wick, Phys. Rev. **80**, 268 [1950].

[12] R. P. Feynman, Phys. Rev. **84**, 108 [1951], Gl. (19).

mit im Sinne von Wick[11] zu verstehender $T$-Ordnung. Setzen wir (5) in (3) und (4) ein, so erhalten wir durch Zerlegung nach Potenzen von $\bar{\eta}$, $\eta$ und $J$ (das heißt durch Vergleich der Koeffizientenfunktionen in Volterra-Reihen) die Differentialgleichungen und Eigenwertbedingungen für die durch (5a) definierten $\tau$-Funktionen[13] (wir schließen uns durchweg der Bezeichnungsweise von Freese und Zimmermann an). Das in (3a, b, c) einzelne und von den kanonischen Vertauschungsrelationen herrührende $\eta$, $\bar{\eta}$ bzw. $J$ gibt in den Differentialgleichungen zu $\delta$-Funktionen Anlaß, die durch den Ansatz

$$T_{\mathrm{ab}}\{\bar{\eta}, \eta, J\} = \exp\left[\bar{\eta}\, S_{\mathrm{F}}\, \eta - \frac{1}{2} J \Delta_{\mathrm{F}} J\right] S_{\mathrm{ab}}\{\bar{\eta}, \eta, J\} \tag{6}$$

(mit $\bar{\eta}\, S_{\mathrm{F}}\, \eta \equiv \int \bar{\eta}(x)\, S_{\mathrm{F}}(x-x')\, \eta(x')\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}x'$,

$J \Delta_{\mathrm{F}} J \equiv \int J(x)\, \Delta_{\mathrm{F}}(x-x')\, J(x')\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}x'$

bei $S_{\mathrm{F}} = \frac{1}{2} S^{(1)} - i \bar{S}$ und $\Delta_{\mathrm{F}} = \frac{1}{2} \Delta^{(1)} - i \bar{\Delta}$) entfernt werden.

Es ist (mit (5) entsprechender Bezeichnung)

$$S_{\mathrm{ab}}\{\bar{\eta}, \eta, J\} = \sum_{l,m,n=0}^{\infty} i^{l+m+n} \frac{\varphi_{lmn}^{\mathrm{ab}}\{\bar{\eta}, \eta, J\}}{l!\, m!\, n!} \tag{7}$$

das erzeugende Funktional der $\varphi$-Funktionen[13] („Wellenfunktionen", „Feynman-amplitudes"), welche in den Nukleonenkoordinaten stetig und in den Mesonenkoordinaten noch stetig differenzierbar sind. Aus (6) und (7) gewinnt man durch Einsetzen in (3) und (4) die Differentialgleichungen und Eigenwertbedingungen für die $\varphi$-Funktionen. Der Zusammenhang zwischen $\tau$- und $\varphi$-Funktionen folgt aus (6), (7) und damit aus

$$\varphi_{lmn}\{\bar{\eta}, \eta, J\} = \sum_{p,q} 1 \cdot 3 \ldots (2q-1) \binom{l}{p} \binom{m}{p} \binom{n}{2q} \cdot (\bar{\eta}\, S_{\mathrm{F}}\, \eta)^p\, (-J \Delta_{\mathrm{F}} J)^q \cdot \tau_{l-p,m-p,n-2q}\{\bar{\eta}, \eta, J\}$$

durch $(l+m+n)$-fache funktionale Ableitung. Die Funktional-Differentialgleichungen für die Funktionale $S_{\mathrm{ab}}\{\bar{\eta}, \eta, J\}$ werden in bekannter Weise mit den Greenschen Funktionen $S_{\mathrm{F}}$ und $\Delta_{\mathrm{F}}$ integriert; die im Sinne des Zeitmittelungsprozesses von Gell-Mann und Low[14] aufzufassenden Oberflächenintegrale lassen sich dann nach Feynman[15] mit Hilfe der Wellenfunktionen der freien ein- und auslaufenden Nukleonen und Mesonen ausdrücken, oder verschwinden, wenn keine solchen freien Teilchen vorhanden sind. (Bei dieser Rechnung stellt es sich heraus, daß die Abspaltung des Faktors in (6) nur mit den kausalen Greenschen Funktionen sinnvoll ist.) Zerlegung dieser integrierten Gleichungen gemäß (7) gibt die Integralgleichungen[13] der $\varphi$-Funktionen.

Wenn die Zustände $\langle \mathrm{a} |$ und $| \mathrm{b} \rangle$ für $t \to +\infty$ bzw. $t \to -\infty$ Zustände mehrerer weit voneinander entfernter aus- bzw. einlaufender einfacher oder zusammengesetzter freier Teilchen sind, so wollen wir sie „zerlegbare" Zustände nennen. Danach sind unzerlegbare Zustände das (wahre) Vakuum und die Einteilchenzustände. Allgemein setzen sich die $\varphi$-Funktionen, wie aus ihrer störungstheoretischen Entwicklung (allgemeiner ihrer graphenmäßigen Darstellung, über diese vgl. insbesondere Zimmermann[8]) hervorgeht, aus Beiträgen von zusammenhängenden und von nicht zusammenhängenden Graphen zusammen; die letzteren Beiträge sind Produkte von Beiträgen nicht weiter zerlegbarer Teilgraphen. Die Summe der Beiträge der ersten Art heißt die zu den Zuständen $\langle \mathrm{a} |$ und $| \mathrm{b} \rangle$ und den gegebenen Argumenten gehörende $\eta$-Funktion[16] (diese $\eta$-Funktionen sind nicht mit der spinoriellen Quellverteilung $\eta(x)$ zu verwechseln). Die Beiträge der zweiten Art sind also Produkte niedererer $\eta$-Funktionen; ihrer gibt es um so mehr, je „zerlegbarer" die Zustände $\langle \mathrm{a} |$ und $| \mathrm{b} \rangle$ sind. Diese $\eta$-Funktionen sind (bis auf die Vakuum-$\eta$-Funktionen von zwei Argumenten) unabhängig von der Störungsrechnung definiert. Denn setzt man

$$E_{\mathrm{ab}}\{\bar{\eta}, \eta, J\} = \sum_{l,m,n=0}^{\infty} i^{l+m+n} \frac{\eta_{lmn}^{\mathrm{ab}}\{\bar{\eta}, \eta, J\}}{l!\, m!\, n!}, \tag{8}$$

so folgt die Behauptung zunächst für die Vakuum-Vakuum-Funktionen aus der durch einfache kombinatorische Überlegung [Bestimmung der vollständigen Zerlegung der Vakuum-$\varphi$-Funktionen in Vakuum-$\eta$-Funktionen und Einsetzen in (6)] zu findenden Beziehung (der Zustand $|0\rangle$ ist das wahre Vakuum)

[13] I. Watanabe, Progr. Theor. Phys. **10**, 371 [1953]. — K. Nishijima, ebd. **10**, 549 [1953]. — E. Freese, Z. Naturforschg. **8a**, 776 [1953]. — P. T. Matthews u. A. Salam, Proc. Roy. Soc. A **221**, 128 [1954]. — W. Zimmermann, l. c.[8].

[14] M. Gell-Mann u. F. Low, Phys. Rev. **83**, 350 [1951].

[15] R. P. Feynman, Phys. Rev. **75**, 749 [1949].

[16] K. Nishijima, Progr. Theor. Phys. **10**, 549 [1953]. — W. Zimmermann, mündl. Mitteilung. Wir folgen der Bezeichnungsweise von Dr. W. Zimmermann.

$$T_{oo}\{\bar{\eta},\eta,J\} = \exp\left(\bar{\eta}\,S_F\,\eta - \frac{J\Delta_F J}{2} + E_{oo}\{\bar{\eta},\eta,J\} - 1\right).$$

Die Vakuum-$\eta$-Funktionen von zwei Argumenten $\eta^{oo}(x\,||\,z)$ und $\eta^{oo}(|\,yy'\,|)$ treten stets in den Kombinationen

$$S_F'(x-z) = S_F(x-z) - \eta^{oo}(x\,||\,z) = -\langle 0\,|T\psi(x)\,\bar{\psi}(z)\,|\,0\rangle$$

bzw.

$$\Delta_F'(y-y') = \Delta_F(y-y') + \eta^{oo}(|\,yy'\,|) = \langle 0\,|\,TA(y)\,A(y')\,|\,0\rangle$$

auf, welche ebenfalls von der Störungsrechnung unabhängig sind. Für das Funktional (8) aus $\eta$-Funktionen zu nur einem unzerlegbaren, vom Vakuum verschiedenen Zustand, der im Matrixelement rechts (als einlaufendes Teilchen) oder links (als auslaufendes Teilchen) geschrieben werden kann, findet man durch eine Überlegung, die der oben angedeuteten für das Vakuum-Funktional entspricht,

$$T_{oe} = E_{oe}\,T_{oo} \quad \text{bzw.} \quad T_{eo} = E_{eo}\,T_{oo}\,.$$

Für zwei unzerlegbare Zustände a und b gilt

$$T_{ab} = (E_{ab} + E_{ao}\,E_{ob})\,T_{oo}$$

sowie, wenn a·b der aus beiden zusammengesetzte Zustand ist,

$$T_{a\cdot bo} = (E_{a\cdot bo} + E_{ao}\,E_{bo})\,T_{oo}$$

und

$$T_{oa\cdot b} = (E_{oa\cdot b} + E_{oa}\,E_{ob})\,T_{oo}\,.$$

Für drei unzerlegbare Zustände a, b und c gilt

$$T_{a\cdot b\cdot co} = (E_{a\cdot b\cdot co} + E_{a\cdot bo}\,E_{co} + E_{b\cdot co}\,E_{ao} + E_{c\cdot ao}\,E_{bo} + E_{ao}\,E_{bo}\,E_{co})\,T_{oo}\,,$$

$$T_{a\cdot bc} = (E_{a\cdot bc} + E_{a\cdot bo}\,E_{oc} + E_{bc}\,E_{ao} + E_{ac}\,E_{bo} + E_{ao}\,E_{bo}\,E_{oc})\,T_{oo}$$

und so weiter. Auf diese Weise sind alle $\eta$-Funktionen rekursiv ohne Bezugnahme auf Graphen oder Kontraktionen definiert. Die Integralgleichungen der $\eta$-Funktionen ergeben sich am einfachsten unmittelbar aus der Struktur der beitragenden Graphen; systematisch können sie durch Zerlegung gemäß (8) aus den vorstehenden rekursiven Definitionen der $E$-Funktionale und den oben erwähnten integrierten Funktional-Differentialgleichungen für die $S$-Funktionale gewonnen werden.

## 2. Integraldarstellung des Schwingerschen Funktionals

Im folgenden beschränken wir uns auf Funktionale zu reinen Streuzuständen $\langle a\,|$ und $|\,b\rangle$, d. h. bei $t\to+\infty$ bzw. $t\to-\infty$ sollen nur Nukleonen der experimentellen Masse $m$ und Mesonen der experimentellen Masse $\varkappa$ vorhanden sein. Diese Funktionale lassen sich aus dem Vakuum-Vakuum-Funktional $T_{oo}\{\bar{\eta},\eta,J\}$ durch Differentiation gewinnen. Definieren wir nämlich mit nur raumabhängigen Spinorfunktionen $\chi(\mathfrak{x})$ und $\chi^*(\mathfrak{x})$ und einer raumabhängigen pseudoskalaren Funktion $\zeta(\mathfrak{x})$ unter Benutzung des nur auf die Raumkoordinaten wirkenden positiv definiten Operators $\omega_{\mathfrak{x}} = \sqrt{\varkappa^2-\Delta}$ die Funktionale (die Operatoren sind zur Zeit $t=0$ genommen, $|0\rangle$ ist wieder das wahre Vakuum)

$$f_a^{*\text{out}}\{\chi^{(+)},\chi^{*(+)},\zeta^*\} = \langle a\,|\exp\left\{\int[\chi^{*(+)}\,\psi^{\text{out}(-)} + \psi^{*\text{out}(-)}\,\chi^{(+)} + \zeta^*\sqrt{2\,\omega_{\mathfrak{x}}}\,A^{\text{out}(-)}]\,d\mathfrak{x}\right\}|0\rangle \tag{9a}$$

und

$$f_b^{\text{in}}\{\chi^{*(-)},\chi^{(-)},\zeta\} = \langle 0\,|\exp\left\{\int[\psi^{*\text{in}(+)}\,\chi^{(-)} + \chi^{*(-)}\,\psi^{\text{in}(+)} + \zeta\sqrt{2\,\omega_{\mathfrak{x}}}\,A^{\text{in}(+)}]\,d\mathfrak{x}\right\}|\,b\rangle \tag{9b}$$

mit $\chi^{(\pm)}(\mathfrak{x}) = -i\int S^{(\pm)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',0)\,\beta\chi(\mathfrak{x}')\,d\mathfrak{x}'$ und $\chi^{*(\pm)}(\mathfrak{x}) = -i\int\chi^*(\mathfrak{x}')\,\beta\,S^{(\mp)}(\mathfrak{x}'-\mathfrak{x},0)\,d\mathfrak{x}'$, (10a, b)

so folgt $\langle a\,| = \langle 0\,|\,f_a^{*\text{out}}\{\psi^{\text{out}(+)},-\psi^{*\text{out}(+)},\sqrt{2\,\omega_{\mathfrak{x}}}\,A^{\text{out}(+)}\}$ und $|\,b\rangle = f_b^{\text{in}}\{\psi^{*\text{in}(-)},-\psi^{\text{in}(-)},\sqrt{2\,\omega_{\mathfrak{x}}}\,A^{\text{in}(-)}\}\,|\,0\rangle$

und daher

$$\begin{aligned} T_{ab}\{\bar{\eta},\eta,J\} = f_a^{*\text{out}}\Bigg\{&-\int\limits_{t_{\sigma'}=+\infty} S^{(+)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',-t')\,\gamma^\nu\,d\sigma_\nu'\,\frac{\delta}{\delta\bar{\eta}(x')}\,,\\ &-\int\limits_{t_{\sigma'}=+\infty}\frac{\delta}{\delta\eta(x')}\,\gamma^\nu\,d\sigma_\nu'\,S^{(-)}(\mathfrak{x}'-\mathfrak{x},t')\,\beta,\quad \sqrt{2\,\omega_{\mathfrak{x}}}\;i\int\limits_{t_{\sigma'}=+\infty}\Delta^{(+)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',-t')\,\overleftrightarrow{\partial^{\nu'}}\,d\sigma_\nu'\,\frac{\delta}{\delta J(x')}\Bigg\}\\ &\cdot f_b^{\text{in}}\Bigg\{\int\limits_{t_{\sigma'}=-\infty}\frac{\delta}{\delta\eta(x')}\,\gamma^\nu\,d\sigma_\nu'\,S^{(+)}(\mathfrak{x}'-\mathfrak{x},t')\,\beta,\quad \int\limits_{t_{\sigma'}=-\infty}S^{(-)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',-t')\,\gamma^\nu\,d\sigma_\nu'\,\frac{\delta}{\delta\bar{\eta}(x')}\,,\\ &\sqrt{2\,\omega_{\mathfrak{x}}}\;i\int\limits_{t_{\sigma'}=-\infty}\Delta^{(-)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',-t')\,\overleftrightarrow{\partial^{\nu'}}\,d\sigma_\nu'\,\frac{\delta}{\delta J(x')}\Bigg\}\,T_{oo}\{\bar{\eta},\eta,J\} \end{aligned} \tag{11}$$

$$\left(\text{mit } f(x)\,\overleftrightarrow{\partial^\nu}\,g(x) \equiv -\frac{\partial f(x)}{\partial x_\nu}\,g(x) + f(x)\,\frac{\partial g(x)}{\partial x_\nu}\right).$$

Hierbei sind wie auch in (10) die $S^{(\pm)}$ — und $\Delta^{(\pm)}$-Funktionen mit der experimentellen Masse $m$ bzw. $\varkappa$ gebildet und die in- und out-Operatoren zusammen mit den Integralen über die im Unendlichen liegenden Flächen wieder im Sinne des Zeitmittelungsprozesses von Gell-Mann und Low[14] zu verstehen.

$T_{00}\{\bar{\eta},\eta,J\}$ läßt sich aus den Gl. (3) durch Fourier-Transformation bestimmen. Dazu setzen wir nach (A. 9) und (A. 13)

$$T_{00}\{\bar{\eta},\eta,J\} = \int \exp\left[i\int[\varrho^*\beta\eta + \bar{\eta}\varrho + J\alpha]\,\mathrm{d}x\right] F_{00}\{\varrho^*,\varrho,\alpha\}\,\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_1\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_2\,\alpha}{\sqrt{2\pi}}\right), \tag{12a}$$

$$T_{00}\{\varrho^*,\varrho,\alpha\} = \int \exp\left[-i\int[\varrho^*\beta\eta + \bar{\eta}\varrho + J\alpha]\,\mathrm{d}x\right] T_{00}\{\bar{\eta},\eta,J\}\,\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_1^{-1}\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_2^{-1}\alpha}{\sqrt{2\pi}}\right) \tag{12b}$$

mit vorerst beliebigen Kernen $\boldsymbol{K}_1$ und $\boldsymbol{K}_2$. [Um diese Transformation durchführen zu können, ist für $\bar{\eta}(x)$ die zu $\eta(x)$ adjungierte Spinorfunktion einzusetzen, die dann nicht mehr als mit $\eta(x)$ antikommutierend angenommen werden darf. Über die Behebung dieser Schwierigkeit vgl. die Bemerkung im Anhang nach (A. 14a).] Aus (3) finden wir als Lösung

$$F_{00}\{\varrho^*,\varrho,\alpha\} = \frac{1}{C_{\mathrm{v}}}\exp\left[i\int\left[\frac{1}{2}\,\alpha(x)\left(-\frac{\partial}{\partial x_\nu}\frac{\partial}{\partial x^\nu} - \varkappa^2\right)\alpha(x) + \varrho^*(x)\,\beta\left(i\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu} - m\right)\varrho(x) - H_{\mathrm{w}}(\varrho^*\beta,\varrho,\alpha)\right]\mathrm{d}x\right]$$

und damit

$$T_{00}\{\bar{\eta},\eta,J\} = \frac{1}{C_{\mathrm{v}}}\int \exp\left[i\int[\varrho^*\beta\eta + i\bar{\eta}\varrho + J\alpha + L(\varrho^*\beta,\varrho,\alpha)]\,\mathrm{d}x\right]\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_1\,\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_2\,\alpha}{\sqrt{2\pi}}\right), \tag{13}$$

wobei wegen $T_{00}\{0,0,0\} = 1$

$$C_{\mathrm{v}} = \int \exp\left[i\int L(\varrho^*\beta,\varrho,\alpha)\,\mathrm{d}x\right]\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_1\,\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_2\,\alpha}{\sqrt{2\pi}}\right) \tag{13a}$$

sein muß. Dies ist die Übertragung des „path integral" von Feynman[5] auf den Fall des quantisierten Feldes (vgl. Dyson[17]). Daß $\eta$, $\bar{\eta}$ und $J$ die Rolle äußerer Quellen spielen, ist aus (13) unmittelbar abzulesen. Aus (11) erhalten wir:

$$\begin{aligned} T_{\mathrm{ab}}\{\bar{\eta},\eta,J\} = \frac{1}{C_{\mathrm{v}}}\int f_{\mathrm{a}}^{*\mathrm{out}}\Big\{&-i\int_{t_{\sigma'}=+\infty} S^{(+)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',-t')\,\gamma^\nu\mathrm{d}\sigma_\nu'\,\varrho(x'),\quad i\int_{t_{\sigma'}=+\infty}\varrho^*(x')\,\beta\gamma^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\,S^{(-)}(\mathfrak{x}'-\mathfrak{x},t')\,\beta,\\ &-\sqrt{2\,\omega_{\mathfrak{x}}}\int_{t_{\sigma'}=+\infty}\Delta^{(+)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',-t')\,\overleftrightarrow{\partial^{\nu'}}\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\,\alpha(x')\Big\}\exp\left[i\int[\varrho^*\beta\eta + i\bar{\eta}\varrho + J\alpha + L(\varrho^*\beta,\varrho,\alpha)]\,\mathrm{d}x\right]\\ \cdot f_{\mathrm{b}}^{\mathrm{in}}\Big\{&-i\int_{t_{\sigma'}=-\infty}\varrho^*(x')\,\beta S^{(+)}(\mathfrak{x}'-\mathfrak{x},t')\,\gamma^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\,\beta,\quad i\int_{t_{\sigma'}=-\infty}S^{(-)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',t')\,\gamma^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\,\varrho(x'),\\ &-\sqrt{2\,\omega_{\mathfrak{x}}}\int_{t_{\sigma'}=-\infty}\Delta^{(-)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',-t')\,\overleftrightarrow{\partial^{\nu'}}\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\,\alpha(x')\Big\}\,\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_1\,\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_2\,\alpha}{\sqrt{2\pi}}\right). \end{aligned} \tag{14}$$

Die Kerne $\boldsymbol{K}_1$ und $\boldsymbol{K}_2$ geben nach (A. 19) bzw. (A. 14) für das Integral nur einen konstanten Faktor, der durch die Normierung (13a) eliminiert ist.

### 3. Formale Lösung und Näherungslösungen

Die geschlossene Auswertung des Integrals (14) ist nicht möglich. Wird jedoch der Faktor

$$\exp\left[-i\int H_{\mathrm{w}}(\varrho^*\beta,\varrho,\alpha)\,\mathrm{d}x\right]$$

in die Exponentialreihe entwickelt, so läßt sich die gliedweise Integration nach den Regeln des Anhangs vornehmen (bekanntlich erhält man durch dieses Vorgehen bei gewöhnlichen Integralen im allgemeinen asymptotische Reihen). Die formale Aufsummierung dieser Reihe geschieht nach (A. 5) und (A. 18). Wir leiten diese Formeln für den vorliegenden Fall nochmals her: Mit

$$i\left(\frac{\partial}{\partial x_\nu}\frac{\partial}{\partial x^\nu} + \varkappa^2\right) = \boldsymbol{D}_1$$

und

$$-i\beta\left(i\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu} - m\right) = \boldsymbol{D}_2$$

ist ($\psi$, $\psi^*$ und $A$ sind jetzt nicht die Operatoren, in den Exponenten wird hier und weiterhin wie im Anhang Matrixmultiplikation benutzt)

[17] F. J. Dyson, „Advanced Quantum Mechanics," lecture notes, 1951.

$$\begin{aligned}
&\int \exp\left[-\frac{\alpha \boldsymbol{D}_1 \alpha}{2} - \varrho^* \boldsymbol{D}_2 \varrho\right] g\{\varrho^*, \varrho, \alpha\}\, \mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{D}_1^{1/2}\alpha}{\sqrt{2\pi}}\right) \mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{D}_2^{1/2}\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\\
&= \int \exp\left[-\frac{\alpha \boldsymbol{D}_1 \alpha}{2} - \varrho^* \boldsymbol{D}_2 \varrho + \varrho^* \frac{\delta}{\delta\psi^*} + \varrho \frac{\delta}{\delta\psi} + \alpha\frac{\delta}{\delta A}\right] \mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{D}_1^{1/2}\alpha}{\sqrt{2\pi}}\right) \mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{D}_2^{1/2}\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\cdot g\{\psi^*, \psi, A\}\\
&= \int \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\alpha - \boldsymbol{D}_1^{-1}\frac{\delta}{\delta A}\right) \boldsymbol{D}_1 \left(\alpha - \boldsymbol{D}_1^{-1}\frac{\delta}{\delta A}\right) - \left(\varrho^* + \boldsymbol{D}_2^{-1}\frac{\delta}{\delta\psi}\right) \boldsymbol{D}_2 \left(\varrho - \boldsymbol{D}_2^{-1}\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right)\right.\\
&\qquad\left. + \frac{1}{2}\frac{\delta}{\delta A}\boldsymbol{D}_1^{-1}\frac{\delta}{\delta A} - \frac{\delta}{\delta\psi}\boldsymbol{D}_2^{-1}\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right] \mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{D}_1^{1/2}\alpha}{\sqrt{2\pi}}\right) \mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{D}_2^{1/2}\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\cdot g\{\psi^*, \psi, A\}\\
&= \exp\left[\frac{1}{2}\frac{\delta}{\delta A}\boldsymbol{D}_1^{-1}\frac{\delta}{\delta A} - \frac{\delta}{\delta\psi}\boldsymbol{D}_2^{-1}\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right] g\{\psi^*, \psi, A\}.
\end{aligned}$$

Die reziproken Kerne $\boldsymbol{D}_1^{-1}$ und $\boldsymbol{D}_2^{-1}$ sind $\Delta_{\mathrm{F}}$ bzw. $-S_{\mathrm{F}}\beta$. Denn $\varkappa^2$ und $m$ enthalten infinitesimale negativ imaginäre Anteile $-i\varepsilon$ bzw. $-i\varepsilon'$, die die absolute Konvergenz des Integrals (14) bewirken; ohne diese Faktoren würde der Integrand stets den Betrag Eins haben und trotz der raschen Oszillation das Integral unbestimmt sein. So aber kann nach dem Grenzwert für $\varepsilon \to +0$ und $\varepsilon' \to +0$ gefragt werden, so daß für $D_1^{-1}$ und $D_2^{-1}$ die Wahl der kausalen Greenschen Funktionen zwangsläufig erscheint. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
T_{\mathrm{ab}}\{0,0,0\} = \frac{1}{C_{\mathrm{v}}} \exp\left[\frac{1}{2}\frac{\delta}{\delta A}\Delta_{\mathrm{F}}\frac{\delta}{\delta A} + \frac{\delta}{\delta\overline{\psi}} S_{\mathrm{F}} \frac{\delta}{\delta\overline{\psi}}\right]\cdot f_{\mathrm{a}}^{*\mathrm{out}}\Big\{&-i\int_{t_{\sigma'}=+\infty} S^{(+)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}', -t')\,\gamma^\nu\, \mathrm{d}\sigma_\nu'\, \psi(x'),\\
i\int_{t_{\sigma'}=+\infty} \overline{\psi}(x')\,\gamma^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\, S^{(-)}(\mathfrak{x}'-\mathfrak{x}, t')\,\beta,\quad &-\sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}\int_{t_{\sigma'}=+\infty} \Delta^{(+)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}', -t')\,\overleftrightarrow{\partial^{\nu'}}\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\, A(x')\Big\} \qquad (15)\\
\cdot \exp\left[-i\int H_{\mathrm{w}}(\overline{\psi}, \psi, A)\,\mathrm{d}x\right] f_{\mathrm{b}}^{\mathrm{in}}\Big\{&-i\int_{t_{\sigma'}=-\infty} \overline{\psi}(x')\,\gamma^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\, S^{(+)}(\mathfrak{x}'-\mathfrak{x}, t')\,\beta,\\
i\int_{t_{\sigma'}=-\infty} S^{(-)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}', -t')\,\gamma^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\,\psi(x'),\quad &-\sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}\int_{t_{\sigma'}=-\infty} \Delta^{(-)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}', -t')\,\overleftrightarrow{\partial^{\nu'}}\,\mathrm{d}\sigma_\nu'\, A(x')\Big\}\Big|_{A=\psi=\overline{\psi}=0}
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
C_{\mathrm{v}} &= \exp\left[\frac{1}{2}\frac{\delta}{\delta A}\Delta_{\mathrm{F}}\frac{\delta}{\delta A} + \frac{\delta}{\delta\psi} S_{\mathrm{F}}\frac{\delta}{\delta\overline{\psi}}\right]\\
&\quad\cdot\exp\left[-i\int H_{\mathrm{w}}(\overline{\psi}, \psi, A)\,\mathrm{d}x\right]\Big|_{A=\psi=\overline{\psi}=0}. \qquad (15\mathrm{a})
\end{aligned}$$

Bilden wir die Funktionale (9) statt, wie bisher angenommen, zur Zeit $t=0$ zu den Zeiten $t=\pm\infty$, so läßt sich auch schreiben:

$$\begin{aligned}
T_{\mathrm{ab}}\{0,0,0\} &= \frac{1}{C_{\mathrm{v}}}\exp\left[\frac{1}{2}\frac{\delta}{\delta A}\Delta_{\mathrm{F}}\frac{\delta}{\delta A} + \frac{\delta}{\delta\psi} S_{\mathrm{F}}\frac{\delta}{\delta\overline{\psi}}\right]\\
&\quad\cdot f^*_{\mathrm{a},t=+\infty}\left\{-\psi^{*(+)}, \psi^{(+)}, \sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}\, A^{(+)}\right\}\\
&\quad\cdot\exp\left[-i\int H_{\mathrm{w}}(\overline{\psi}, \psi, A)\,\mathrm{d}x\right]\\
&\quad\cdot f_{\mathrm{b},t=+\infty}\left\{-\psi^{(-)}, \psi^{*(-)}, \sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}\, A^{(-)}\right\}\Big|_{A=\psi=\overline{\psi}=0}. \qquad (16)
\end{aligned}$$

Dies aber ist die bekannte formale Aufsummierung[18] der Dysonschen $S$-Matrix-Entwicklung.

In (13) ist die $\alpha$-Integration nur dann geschlossen ausführbar, wenn in (1) die Glieder $\sim A^4$ fortgelassen werden (so also in der Quantenelektrodynamik), und gibt dann unter Benutzung von (A. 2) einen schon von Feynman[19] angegebenen Ausdruck. — Die $\varrho$-Integration können wir nach den Formeln des Anhangs geschlossen ausführen. Dazu berechnen wir (mit $m-\delta m = m_0$) wie bei (A. 18) und (A. 19)

$$\begin{aligned}
&\int \exp\left[i\varrho^*\beta\left(i\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu} - m_0\right)\varrho + i\overline{\eta}\varrho + i\varrho^*\beta\eta + gA\varrho^*\beta\gamma_5\varrho\right]\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_1\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\\
&= \int \exp\left[\varrho^*\beta\left[-i\left(i\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu} - m_0\right) - g\gamma_5 A\right]\varrho + i\overline{\eta}\varrho + i\varrho\beta\eta\right]\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}_1\varrho}{\sqrt{\pi}}\right)\\
&= \exp\left[-\overline{\eta}\left[-i\left(i\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu} - m_0\right) - g\gamma_5 A\right]^{-1}\eta\right]\exp\left[\mathrm{Sp}\ln\left[\left(-i\left(i\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu} - m_0\right) - g\gamma_5 A\right)\boldsymbol{K}_1^{-2}\beta\right]\right]\\
&= \exp\left[\overline{\eta}\,(1 + S_{\mathrm{F}}\gamma_5 A)^{-1} S_{\mathrm{F}}\,\eta\right]\exp\left[\mathrm{Sp}\ln(1 + g S_{\mathrm{F}}\gamma_5 A)\right] \qquad (17)
\end{aligned}$$

[18] Y. Nambu (siehe K. Yamazaki, Progr. Theor. Phys. **7**, 449 [1952]). — Y. Katayama, ebd. **7**, 205 [1952]. — S. Hori, ebd. **7**, 578 [1952].

[19] R. P. Feynman, Phys. Rev. **80**, 440 [1950].

bei der speziellen Wahl $K_1 = (-S_F \beta)^{-1/2}$. Dies ist das bekannte Ergebnis [20] für die erzeugende Funktion der Übergangsamplituden in dem pseudoskalaren äußeren Potential $A(x)$. (Man bemerkt, daß die sonst übliche kanonische Transformation hier zu einer linearen Variablentransformation im Hilbert-Raum-Integral wird.)

Das $\alpha$-Integral in (13) ist jetzt nur noch nach Näherungsverfahren auswertbar, welche am Schluß des Anhangs skizziert sind. Von diesen scheint praktisch nur die Sattelpunktmethode gangbar; aus (13) ist abzulesen, daß der „Sattelpunkt" eine Lösung der klassischen Feldgleichungen mit äußeren Quellen ist. Des in dieser Integralformulierung noch nicht gelösten Divergenzenproblems wegen (die Divergenzen scheinen hier nur durch Regularisierung oder, bei näherungsweiser Ausführung, durch eine von der Näherung abhängige endliche Renormierung beseitigbar) können wir die Sattelpunktmethode nur bei der mehrzeitigen Behandlung von Oszillatoren anwenden, was wir kurz andeuten wollen.

Da Oszillatoren nur „gebundene Zustände", nämlich Zustände mit diskreten Energien, besitzen, ist für diese ein etwas anderes Integral zu betrachten. Wir beschränken uns auf den einfachsten Fall eines Oszillators mit der Lagrange-Funktion

$$L = \frac{\dot{q}^2}{2} - \frac{\varkappa^2}{2} q^2 - H_w(q) \equiv L_0 - H_w(q),$$

wobei $H_w(q)$ ein gerades Polynom sei. Dann sind für ungerade Zustände $|\mathrm{b}\rangle$ die Energiedifferenzen gegen den Grundzustand $\langle 0|$ gleich den Frequenzen der Funktionen

$$f_\mathrm{b}(t) = \langle 0 | q(t) | \mathrm{b}\rangle \sim e^{-i(E_\mathrm{b}-E_0)t}.$$

Mit Funktionen $f(t) = e^{-ikt}$ betrachtet man etwa den Ausdruck

$$F(k) = \frac{\int [\int_{-\infty}^{\infty} a(t) f^*(t)\,\mathrm{d}t]\, e^{iS\{a\}} [\int_{-\infty}^{\infty} a(t) f(t)\,\mathrm{d}t]\, d(\boldsymbol{K}a)}{\int e^{iS\{a\}}\,\mathrm{d}(\boldsymbol{K}a) \cdot \int [\int_{-\infty}^{\infty} a(t) f^*(t)\,\mathrm{d}t]\, e^{iS_0\{a\}} [\int_{-\infty}^{\infty} a(t) f(t)\,\mathrm{d}t]\,\mathrm{d}(\boldsymbol{K}a)}, \tag{17a}$$

wobei $\boldsymbol{K}$ ein beliebiger symmetrischer Kern und $S\{a\}$ bzw. $S_0\{a\}$ das mit der Feldfunktion $a(t)$ gebildete klassische Wirkungsintegral zu $L$ bzw. $L_0$ ist. (Der erste Faktor im Nenner ist proportional $C_\mathrm{V}$, der zweite dient dazu, $F(k)$ von der Normierung von $f(t)$ unabhängig zu machen.) Durch Entwicklung des Faktors $e^{-i\int H_w(a)\,\mathrm{d}t}$ und gliedweise Integration findet man, daß im Zähler zwischen $f^*(t)$ und $f(t)$ der zu der vorliegenden Wechselwirkung gehörende Bethe-Salpeter-Kern mit allen seinen Iterierten entsteht. (Dieser Kern ist analog zu dem Bethe-Salpeter-Kern [21] des Zweinukleonenproblems definiert, wobei jetzt statt Irreduzibilität in den beiden Nukleonenlinien die in der einen Bosonenlinie zu verlangen ist.) Da $f_\mathrm{b}(t)$ der Bethe-Salpeter-Gleichung genügt, wird $F(k)$ unendlich, wenn $k = E_\mathrm{b} - E_0$ wird. Die Auswertung des Integrals nach der Sattelpunktmethode (unterster Näherung) zeigt, daß hierbei $F(k)$ nur dann unendlich wird, wenn die Frequenz $k$ in der Fourier-Zerlegung der klassischen periodischen Lösung oder also gleich der Oszillatorfrequenz oder einer der vorhandenen Oberschwingungen ist. Dies scheint im Gegensatz zu der von der WBK-Methode her bekannten Korrespondenzrelation zwischen den klassischen Frequenzen und den Energiedifferenzen zwischen hoch angeregten Zuständen zu stehen, da die Matrixelemente $\langle \mathrm{b}_1 | q(t) | \mathrm{b}_2 \rangle$ zwischen solchen Zuständen nicht der homogenen, sondern einer durch ein die Funktionen $\langle \mathrm{b}_1 | T q(t) q(t') | 0 \rangle$ und $\langle 0 | q(t) | \mathrm{b}_2 \rangle$ enthaltendes inhomogenes Glied ergänzten Bethe-Salpeter-Gleichung genügen, falls etwa der Zustand $|\mathrm{b}_1\rangle$ gerader, der Zustand $|\mathrm{b}_2\rangle$ ungerader Parität ist. Gerade dieses Ergänzungsglied wird aber in der hier betrachteten Näherung vernachlässigt, so daß man das obige Ergebnis der Sattelpunktintegration als doch mit der Korrespondenzrelation übereinstimmend bezeichnen kann.

### 4. Über die neue Tamm-Dancoff-Methode

Werden in (9b) an Stelle der in-Operatoren Heisenberg-Operatoren eingesetzt und wird das echte Vakuum $\langle 0|$ durch das wechselwirkungsfreie Va-

[20] M. Neuman, Phys. Rev. **85**, 129 [1952]. — Y. Katayama, Progr. Theor. Phys. **7**, 205 [1952]. — K. Yamazaki, ebd. **7**, 449 [1952]. — K. O. Friedrichs, Commun. Pure Appl. Math. **6**, 1 [1953]. — A. Salam u. P. T. Matthews, Phys. Rev. **90**, 690 [1953]. — J. Schwinger, ebd. **93**, 615 [1954].

[21] E. E. Salpeter u. H. A. Bethe, Phys. Rev. **84**, 1232 [1951].

kuum $\langle 0_f |$ zur Zeit $t=0$ ersetzt, so sind die entstehenden Funktionale (die Zeitbezeichnung $t=0$ ist wieder fortgelassen, die Frequenzanteile sind wie in (10) bzw. durch

$$A^{(\pm)}(\mathfrak{x}) = -\int [\Delta^{(\pm)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',0)\dot{A}(\mathfrak{x}') + \dot{\Delta}^{(\pm)}(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',0)A(\mathfrak{x}')]\,d\mathfrak{x}'$$

gewonnen)

$$f_a\{\chi^{*(-)},\chi^{(-)},\zeta\} = \langle 0_f|\exp[\psi^{*(+)}\chi^{(-)}+\chi^{*(-)}\psi^{(+)}+\zeta\sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}\,A^{(+)}]\,|a\rangle \tag{18}$$

die erzeugenden Funktionale der von Fock[22] eingeführten Wahrscheinlichkeitsamplituden und sind gleichzeitig die Darsteller der $|a\rangle$ in derjenigen Darstellung, in der die Operatoren $\psi^{(+)}(\mathfrak{x})$, $\psi^{*(+)}(\mathfrak{x})$ und $A^{(+)}(\mathfrak{x})$ diagonal sind (denn der Zustand

$$\exp[\chi^{*(+)}\psi^{(-)}+\psi^{*(-)}\chi^{(+)}+\zeta^*\sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}\,A^{(-)}]\,|0_f\rangle$$

ist Eigenzustand zu den Operatoren $\psi^{(+)}(\mathfrak{x})$, $\psi^{*(+)}(\mathfrak{x})$ und $A^{(+)}(\mathfrak{x})$ mit den Eigenwerten $\chi^{(+)}(\mathfrak{x})$, $-\chi^{*(+)}(\mathfrak{x})$ und $(2\omega_{\mathfrak{x}})^{-1/2}\zeta^*(\mathfrak{x})$). Die Normierung dieser Darstellerfunktionale lautet

$$\langle a|b\rangle = \int f_a^*\{\chi^{(+)},\chi^{*(+)},\zeta^*\}\exp[-\chi^{*(-)}\chi^{(+)}+\chi^{*(+)}\chi^{(-)}-\zeta^*\zeta] \cdot f_b\{\chi^{*(-)},\chi^{(-)},\zeta\}\,d\left(\frac{\chi^{(+)}}{\sqrt{\pi}}\right)d\left(\frac{\chi^{(-)}}{\sqrt{\pi}}\right)d\left(\frac{\zeta}{\sqrt{\pi}}\right) = f_a^*\left\{\frac{\delta}{\delta\chi^{*(-)}},\frac{\delta}{\delta\chi^{(-)}},\frac{\delta}{\delta\zeta}\right\}f_b\{\chi^{*(-)},\chi^{(-)},\zeta\}\big|_{\chi=\chi^*=\zeta=\zeta^*=0}, \tag{19}$$

wobei die Integrationen wie in (A. 5) bzw. (A. 18) aufgefaßt sind.

Wir führen nun [vgl. (7)] die Funktionale ein:

$$\begin{aligned} f_{ab}\{\chi^*,\chi,\zeta^*,\zeta\} &= S_{ab}\left\{i(\chi^{*(+)}-\chi^{*(-)})\,\delta(t),\, i\beta(\chi^{(+)}-\chi^{(-)})\,\delta(t),\, -i\sqrt{\frac{\omega_{\mathfrak{x}}}{2}}(\zeta(\mathfrak{x})-\zeta^*(\mathfrak{x}))\,\delta(t)-\frac{1}{\sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}}(\zeta(\mathfrak{x})+\zeta^*(\mathfrak{x}))\,\delta'(t)\right\} \\ &= \langle a|\exp[-\chi^{*(+)}\psi^{(-)}-\psi^{*(-)}\chi^{(+)}-\zeta^*\sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}\,A^{(-)}]\cdot\exp[\psi^{*(+)}\chi^{(-)}+\chi^{*(-)}\psi^{(+)}+\zeta\sqrt{2\omega_{\mathfrak{x}}}\,A^{(+)}]\,|b\rangle. \end{aligned} \tag{20}$$

Diese sind die erzeugenden Funktionale der einzeitigen Wellenfunktionen in der von Dyson[23] benutzten Zerlegung nach Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Für den Zusammenhang mit den Funktionalen (18) folgt aus dieser Definition

$$\begin{aligned} f_{ab}\{\chi^*,\chi,\zeta^*,\zeta\} &= \int f_a^*\{\chi'^{(+)},\chi^{*\prime(+)}\zeta^{*\prime}\}\exp[\chi^{*(+)}\chi'^{(-)}-\chi^{*\prime(-)}\chi^{(+)}-\zeta^*\zeta'] \\ &\quad\cdot\exp[-\chi^{*\prime(-)}\chi'^{(+)}+\chi^{*\prime(+)}\chi'^{(-)}-\zeta^{*\prime}\zeta']\exp\left[-\frac{\delta}{\delta\chi'^{(-)}}\chi^{(-)}+\chi^{*(-)}\frac{\delta}{\delta\chi^{*\prime(-)}}+\zeta\frac{\delta}{\delta\zeta'}\right] \\ &\quad\cdot f_b\{\chi^{*\prime(-)},\chi'^{(-)},\zeta'\}\,d\left(\frac{\chi'^{(+)}}{\sqrt{\pi}}\right)d\left(\frac{\chi'^{(-)}}{\sqrt{\pi}}\right)d\left(\frac{\zeta'}{\sqrt{\pi}}\right) \\ &= \int f_a^*\{\chi'^{(+)},\chi^{*\prime(+)},\zeta^{*\prime}\}\exp[(\chi^{*(+)}+\chi^{*\prime(+)})\chi'^{(-)}-\chi^{*\prime(-)}(\chi^{(+)}+\chi'^{(+)})-(\zeta^*+\zeta^{*\prime})\zeta'] \\ &\quad\cdot f_b\{\chi^{*\prime(-)}+\chi^{*(-)},\chi'^{(-)}+\chi^{(-)},\zeta+\zeta'\}\,d\left(\frac{\chi'^{(+)}}{\sqrt{\pi}}\right)d\left(\frac{\chi'^{(-)}}{\sqrt{\pi}}\right)d\left(\frac{\zeta'}{\sqrt{\pi}}\right) \end{aligned}$$

und damit nach (A. 5) und (A. 18)

$$f_{ab}\{\chi^*,\chi,\zeta^*,\zeta\} = f_a^*\left\{-\chi^{(+)}+\frac{\delta}{\delta\chi^{*(-)}},\,-\chi^{*(+)}+\frac{\delta}{\delta\chi^{(-)}},\,-\zeta^*+\frac{\delta}{\delta\zeta}\right\}\cdot f_b\{\chi^{*(-)},\chi^{(-)},\zeta\}. \tag{21}$$

Entwickelt man hier die Funktionale in Volterra-Reihen, so gibt der Vergleich der Koeffizientenfunktionen den von Dyson[23] angegebenen bilinearen Zusammenhang zwischen einzeitigen Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsamplituden. Für die Normierung der Funktionale (20) findet man aus (21) durch leichte Rechnung:

$$\int f^*_{ab}\{\chi^*,\chi,\zeta^*,\zeta\} \cdot\exp[-\chi^{*(-)}\chi^{(+)}+\chi^{*(+)}\chi^{(-)}-\zeta^*\zeta]\,f_{cd}\{\chi^*,\chi,\zeta^*,\zeta\} \cdot d\left(\frac{\chi^{(+)}}{\sqrt{\pi}}\right)d\left(\frac{\chi^{(-)}}{\sqrt{\pi}}\right)d\left(\frac{\zeta}{\sqrt{\pi}}\right) = \langle c|a\rangle\langle b|d\rangle. \tag{22}$$

Durch Zerlegung folgt hieraus die Normierung der einzeitigen Wellenfunktionen, doch treten in dieser divergente räumliche Integrationen auf.

Da mit dem aus (1) folgenden Hamilton-Operator $H$

$$H\,|a\rangle = E_a\,|a\rangle \quad\text{und}\quad H\,|b\rangle = E_b\,|b\rangle$$

gilt, erhalten wir aus (20) durch mehrfaches funktionales Differenzieren:

[22] V. Fock, Z. Phys. **75**, 622 [1932].
[23] F. J. Dyson, Phys. Rev. **91**, 1543 [1953].

$$(E_\mathrm{b} - E_\mathrm{a}) f_\mathrm{ab}\{\chi^*, \chi, \zeta^*, \zeta\} = \int \Big[ \chi^{*(-)}(\mathfrak{x}) (-i\alpha\nabla + \beta m) \frac{\delta}{\delta\chi^{*(-)}(\mathfrak{x})} + \chi^{*(+)}(\mathfrak{x}) (-i\alpha\nabla + \beta m) \frac{\delta}{\delta\chi^{*(+)}(\mathfrak{x})}$$
$$- \chi^{(-)}(\mathfrak{x}) (i\alpha^\mathrm{T}\nabla + \beta^\mathrm{T} m) \frac{\delta}{\delta\chi^{(-)}(\mathfrak{x})} - \chi^{(+)}(\mathfrak{x}) (i\alpha^\mathrm{T}\nabla + \beta^\mathrm{T} m) \frac{\delta}{\delta\chi^{(+)}(\mathfrak{x})}$$
$$+ H_\mathrm{w}\Big( -\frac{\delta}{\delta\chi^{(-)}(\mathfrak{x})}\beta + \frac{\delta}{\delta\chi^{(+)}(\mathfrak{x})}\beta + \chi^{*(-)}(\mathfrak{x})\beta, \frac{\delta}{\delta\chi^{*(-)}(\mathfrak{x})} - \frac{\delta}{\delta\chi^{*(+)}(\mathfrak{x})} - \chi^{(-)}(\mathfrak{x}),$$
$$\frac{1}{\sqrt{2\omega_\mathfrak{x}}}\frac{\delta}{\delta\zeta(\mathfrak{x})} - \frac{1}{\sqrt{2\omega_\mathfrak{x}}}\frac{\delta}{\delta\zeta^*(\mathfrak{x})} + \frac{1}{\sqrt{2\omega_\mathfrak{x}}}\zeta(\mathfrak{x})\Big) - H_\mathrm{w}\Big( -\frac{\delta}{\delta\chi^{(-)}(\mathfrak{x})}\beta + \frac{\delta}{\delta\chi^{(+)}(\mathfrak{x})}\beta + \chi^{*(+)}(\mathfrak{x})\beta,$$
$$\frac{\delta}{\delta\chi^{*(-)}(\mathfrak{x})} - \frac{\delta}{\delta\chi^{*(+)}(\mathfrak{x})} - \chi^{(+)}(\mathfrak{x}), \frac{1}{\sqrt{2\omega_\mathfrak{x}}}\frac{\delta}{\delta\zeta(\mathfrak{x})} - \frac{1}{\sqrt{2\omega_\mathfrak{x}}}\frac{\delta}{\delta\zeta^*(\mathfrak{x})} - \frac{1}{\sqrt{2\omega_\mathfrak{x}}}\zeta^*(\mathfrak{x})\Big)\Big] \mathrm{d}\mathfrak{x}\,. \tag{23}$$

Hierbei muß bei $H_\mathrm{w}$ im zweiten Ausdruck unter Vorzeichenwechsel die umgekehrte Reihenfolge der Operatoren für $\psi(\mathfrak{x})$ und $\overline{\psi}(\mathfrak{x})$ stehen gegenüber der in (1) angeschriebenen Reihenfolge, da der dem Exponentialfaktor von (20) zunächst stehende Operator durch die letzte Differentiation hervorgebracht wird. — Setzt man in (3) und (4a) gemäß (6) das $S$-Funktional ein, so läßt sich die mehrzeitige Eigenwertbedingung (4a) nach (20) unter Benutzung von (3) auch direkt in die einzeitige Eigenwertgl. (23) überführen.

Durch Entwicklung der beiden Seiten von (23) in Volterra-Reihen erhält man die Ausgangsgleichungen der neuen Tamm-Dancoff-Methode. Durch Einführung zeitabhängiger, sonst wie in (20) gebildeter Funktionale, bei denen die Funktionen $\chi^{*(+)}(\mathfrak{x}, t)$ usw. den wechselwirkungsfreien Feldgleichungen genügen, lassen sich auch die Ausgangsgleichungen der „Doppelgraphenmethode" von Zimmermann[24], welche die Randbedingungen bei $t = -\infty$ oder $t = \mp\infty$ berücksichtigt, in funktionale Gestalt bringen.

Um zu einer Einsicht in die neue Tamm-Dancoff-Methode zu gelangen, betrachten wir die von Heisenberg[8] angegebene und der neuen Tamm-Dancoff-Methode der Feldtheorie entsprechende Behandlung des anharmonischen Oszillators

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{q^4}{4} \qquad \text{mit } [q, p] = i\,.$$

Hierzu definieren wir

$$f_\mathrm{ab}(u, v) = \langle \mathrm{a} \mid e^{iuq + ivp} \mid \mathrm{b} \rangle\,.$$

Durch Einführung der Schrödinger-Darstellung finden wir, daß $f_\mathrm{ab}(u, v)$ punktweise existiert und quadratintegrabel ist:

$$\frac{1}{2\pi}\iint f^*_\mathrm{ab}(u, v)\, f_\mathrm{cd}(u, v)\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v = \langle \mathrm{c} \mid \mathrm{a}\rangle \langle \mathrm{b} \mid \mathrm{d}\rangle\,.$$

Setzen wir mit Konstanten $\Delta > 0$ und $\Gamma > 0$

$$f_\mathrm{ab}(u, v) = e^{-u^2\Delta/2 - v^2\Gamma/2} \cdot \sum \frac{i^{m+n}\varphi^\mathrm{ab}(m|n)}{m!\,n!}\, u^m v^n,$$

dann sind die Koeffizienten $\varphi(m|n)$ der zweidimensionalen Taylor-Entwicklung die mit den Kontraktionen[11] $\dot{q}\dot{q} = \Delta$ und $\dot{p}\dot{p} = \Gamma$ gebildeten einzeitigen „Wellenfunktionen". Für $\Delta\Gamma = 1/4$ stehen sie mit den oben betrachteten Wellenfunktionen in einfachem Zusammenhang. (Wählt man $\Delta = \langle 0 | q^2 | 0\rangle$, $\Gamma = \langle 0 | p^2 | 0 \rangle$, so folgt aus der Unschärferelation $\Delta\Gamma \geqq 1/4$.) Aus $f_\mathrm{ab}(u,v)$ ist damit ein Konvergenzfaktor herausgezogen, der einen normierbaren „Ansatz" mit endlich vielen $\varphi(m|n)$ ermöglicht. Wir setzen

$$\frac{1}{2\pi}\iint f_\mathrm{ab}(u, v)\, e^{-iux - ivy}\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v = g_\mathrm{ab}(x, y)$$

und

$$g_\mathrm{ab}(x, y)\, e^{x^2/4\Delta + y^2/4\Gamma} = h_\mathrm{ab}(x, y),$$

dann ist

$$S^\mathrm{ab}(m \mid n) = \sqrt{\frac{m!\,n!}{2\pi}}\,\Delta^{(m+1)/2}\,\Gamma^{(n+1)/2}\iint \omega_m\!\left(\frac{x}{\sqrt{\Delta}}\right)\omega_n\!\left(\frac{y}{\sqrt{\Gamma}}\right) h_\mathrm{ab}(x, y)\,\mathrm{d}\!\left(\frac{x}{\sqrt{\Delta}}\right)\mathrm{d}\!\left(\frac{y}{\sqrt{\Gamma}}\right),$$

wobei $\omega_m(x)$ die $m$-te normierte hermitesche Orthogonalfunktion[25] ist:

$$\omega_m(x) = \frac{e^{-x^2/4}}{(2\pi)^{1/4}}\frac{He_m(x)}{\sqrt{m!}} = (-1)^m \frac{e^{x^2/4}}{(2\pi)^{1/4}\sqrt{m!}}\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m} e^{-x^2/2}\,.$$

Für $h_\mathrm{ab}(x,y)$ findet man leicht:

$$(E_\mathrm{b} - E_\mathrm{a})\, h_\mathrm{ab}(x, y) = \left[-iy\left(-\frac{x}{2\Delta} + \frac{\partial}{\partial x}\right) - \frac{i}{4}x\left(-\frac{y}{2\Gamma} + \frac{\partial}{\partial y}\right)^3 + i x^3\left(-\frac{y}{2\Gamma} + \frac{\partial}{\partial y}\right)\right] h_\mathrm{ab}(x, y)\,.$$

[24] W. Zimmermann, Nuovo Cim., **11**, 577 [1954].

[25] W. Magnus u. F. Oberhettinger, Spezielle Funktionen der math. Physik, Springer, Berlin 1948, S. 107.

Die in Frage stehende Methode besteht nun darin, in diese Gleichung mit dem Ansatz

$$h(x,y) = \sum_{m,n=0}^{m+n=N} \sqrt{\frac{2\pi}{m!\,n!}}\, \Delta^{-(m+1)/2}\, \Gamma^{-(n+1)/2}\, \varphi(m\mid n)\, \omega_m\left(\frac{x}{\sqrt{\Delta}}\right) \omega_n\left(\frac{y}{\sqrt{\Gamma}}\right)$$

hineinzugehen und die $\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$ Entwicklungskoeffizienten auf beiden Seiten gleichzusetzen. Der Differentialoperator auf der rechten Seite ist nichthermitesch, und deshalb ist im Gegensatz zum Ritzschen Verfahren bei quadratintegrablem $h(x,y)$ die Konvergenz der erhaltenen Näherungswerte nicht gesichert. Unter Benutzung der Schrödinger-Darstellung finden wir aber, daß $h(x,y)$ dem Betrage nach bei $|y| \to \infty$ sogar beliebig ansteigt und daher der obige Ansatz für große $|y|$, d. h. bei Mitnahme hoher $m$ und $n$, von zweifelhafter Bedeutung ist. Es ist bedauerlich, daß die neue Tamm-Dancoff-Methode, deren Gleichungen im Gegensatz zu denen der alten Tamm-Dancoff-Methode renormierbar sind, wenigstens bei Anwendung auf Oszillatoren so befremdende Züge aufweist, welche die alte Methode nicht besitzt.

Herrn Prof. W. Heisenberg ist der Verfasser für die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche klärende Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Den Herren H. Lehmann und W. Zimmermann dankt er für viele Diskussionen.

## Anhang: Integration über den Hilbert-Raum

Die folgende Darstellung lehnt sich großenteils eng an Friedrichs[6] an, dessen Bezeichnungsweise wir übernehmen. Wir geben hier noch einige weitere Formeln, insbesondere über die Fourier-Tranformation im Hilbert-Raum, über Funktionale komplexer Funktionen und über die Variablentransformation in Hilbert-Raum-Integralen.

$\eta(x)$ und $\zeta(x)$ sind im folgenden stets reelle quadratintegrable Funktionen; die Funktionen $\varepsilon_n(x_1 \ldots x_n)$ und die dazu konjugiert komplexen Funktionen $\varepsilon_n^*(x_1 \ldots x_n)$ seien in allen Argumenten symmetrisch. Die Koordinate $x$ kann auch einen Punkt in einem mehrdimensionalen Raum darstellen. Alle Integrationen sind im Sinne von Lebesgue aufzufassen und gehen über den ganzen Raum. Geschweifte Klammern zeigen funktionale Abhängigkeit von der in der Klammer stehenden Funktion an. Ferner benutzen wir die Abkürzungen:

$$\int \eta(x)^2\, dx \equiv \eta^2; \quad \int \eta(x)\, \zeta(x)\, dx \equiv \eta\zeta;$$

$$\int \varepsilon_n^{*(1)}(x_1..x_n)\, \varepsilon_n^{(2)}(x_1..x_n)\, dx_1..dx_n \equiv \varepsilon_n^{*(1)} \cdot \varepsilon_n^{(2)};$$

$$\int \varepsilon_n(x_1 \ldots x_n)\, \eta(x_1) \ldots \eta(x_n)\, dx_1..dx_n \equiv \varepsilon_n\{\eta\}.$$

$\varepsilon_n\{\eta\}$ existiert bei $\varepsilon_n^* \cdot \varepsilon_n < \infty$. (Wir bemerken, daß ein etwaiger unsymmetrischer Teil von $\varepsilon_n(x_1..x_n)$ zu $\varepsilon_n\{\eta\}$ nichts beitragen würde.) Die Definition der funktionalen Ableitung ist

$$\frac{\delta f\{\eta\}}{\delta\eta(x)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{f\{\eta(x') + \varepsilon\delta(x'-x)\} - f\{\eta(x')\}}{\varepsilon},$$

so daß etwa

$$\frac{\delta^n \varepsilon_n\{\eta\}}{\delta\eta(x_1) \ldots \delta\eta(x_n)} = n!\, \varepsilon_n(x_1 \ldots x_n)$$

wird. Das Analogon zur Taylor-Reihe ist die Reihe von Volterra:

$$f\{\eta+\zeta\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[\int \zeta(x) \frac{\delta}{\delta\eta(x)}\, dx\right]^n}{n!} f\{\eta\} \equiv e^{\zeta \frac{\delta}{\delta\eta}} f\{\eta\}.$$

Wir stellen uns die Aufgabe, das Integral eines Funktionals $f\{\eta\}$ über den Raum der reellen quadratintegrablen Funktionen $\eta(x)$ zu bestimmen. Von diesem Integral $\int f\{\eta\}\, d(\eta)$ wollen wir fordern:

a) Das Integral soll vom Integranden linear abhängen. Als Folge hiervon sollen für (auch funktionale) Differentiation und Integration unter dem Integralzeichen ähnliche Regeln wie in der gewöhnlichen Integralrechnung gelten.

b) Aus $f\{\eta\} \geqq 0$ soll $\int f\{\eta\}\, d(\eta) \geqq 0$ folgen. Dies erlaubt, Schranken für Integrale zu finden und die Schwarzsche Ungleichung zu beweisen:

$$\left|\int f^*\{\eta\}\, g\{\eta\}\, d(\eta)\right|^2 \geqq \int |f\{\eta\}|^2\, d(\eta) \cdot \int |g\{\eta\}|^2\, d(\eta).$$

c) Das Integrationsmaß soll verschiebungsinvariant sein:

$$\int f\{\eta\}\, d(\eta) = \int f\{\eta+\zeta\}\, d(\eta)$$

mit beliebigem quadratintegrablem $\zeta(x)$.

d) Für bei großer Norm von $\eta$ dem Betrag nach genügend stark verschwindende Funktionale $f\{\eta\}$ soll gelten:

$$\int \frac{\delta}{\delta\eta(x)} f\{\eta\}\, d(\eta) = 0.$$

(Formal wird diese Regel erhalten, wenn in c) für $\zeta$ eine $\delta$-Funktion eingesetzt wird.) Die später stets auftretende exponentielle Abnahme soll „genügend stark" sein. Als Folge von a) und d) gilt dann die Regel der partiellen Integration ohne Randteil.

e) Jedes quadratintegrable Funktional soll sich nach geeigneten vollständigen orthogonalen Funktionalen entwickeln lassen.

f) Es soll ein Fourier-Theorem geben derart, daß, wenn $f\{\eta\}$ ein quadratintegrables Funktional ist,

$$g\{\zeta\} = \int f\{\eta\}\, \varepsilon^{i\eta\zeta}\, d(\eta/\sqrt{2\pi})$$

wieder ein quadratintegrables Funktional

$$\int |g\{\zeta\}|^2\, d(\zeta/\sqrt{\pi}) = \int |f\{\eta\}|^2\, d(\eta/\sqrt{\pi}) < \infty$$

und

$$\int g\{\zeta\}\, \varepsilon^{-i\eta\zeta}\, d(\zeta/\sqrt{2\pi}) = f\{\eta\}$$

ist bis auf eine „Nullmenge" in $\eta$.

Als wichtiges Prinzip zur Gewinnung von Integralen fordern wir schließlich:

g) Die Integration über den Raum von endlich vielen Dimensionen

$$\eta(x) \to \eta_1, \ldots, \eta_N; \; \zeta\eta \to \sum_{\nu=1}^{N} \zeta_\nu \eta_\nu; \; \mathrm{d}(\eta) \to \prod_{\nu=1}^{N} \mathrm{d}\eta_\nu$$

soll als Spezialfall im allgemeinen Integralbegriff enthalten sein. (Eine mögliche Realisierung dieses Zusammenhanges ist

$$\eta(x) = \sum_{\nu=1}^{N} \eta_\nu \, \omega_\nu(x),$$

wobei die $\omega_\nu(x)$ die $N$ ersten Funktionen eines vollständigen normierten Orthogonalsystems sind. Für manche Zwecke kann es auch vorteilhaft sein, die Funktionen durch Treppenfunktionen mit feiner werdender Unterteilung ersetzt zu denken. In diesem Fall ist der Grenzübergang aber nicht so einfach wie bei den vollständigen Orthogonalfunktionen zu vollziehen. Die Entwicklung der Funktionen nach einem vollständigen Orthogonalsystem bedeutet den „Übergang zur Besetzungszahldarstellung". Wählt man als Orthogonalsystem ebene Wellen, so wird dieses System nur abzählbar durch „Einführung eines Kastens", d. h. bei einem endlichen Definitionsbereich der Funktionen, oder durch eine Periodizitätsbedingung.)

Nach g) werden wir das allgemeine Integral durch einen Grenzübergang von endlich vielen Variablen her zu gewinnen haben. Jeder so gewonnene Integralbegriff wird die Bedingungen a) bis f) erfüllen, weil diese für Integrale bzw. Funktionen von endlich vielen Variablen erfüllt sind. Die Möglichkeit dieses Grenzübergangs ist (abgesehen von dem trivialen Fall der späteren Gleichung (6)) leider nur für eine sehr enge Klasse von Funktionen erwiesen, nämlich für die Hermiteschen Funktionen. So gelangt man zu den von Friedrichs[6] betrachteten Hermiteschen Funktionalen. Auf die wichtige Frage, ob es einen umfassenderen Integralbegriff gibt, der a) bis f) und vielleicht g) erfüllt, gehen wir nicht ein.

Wir suchen ein Integral, an dem der unter g) erwähnte Grenzübergang ausführbar ist und den Wert Eins liefert. Zur Vereinfachung wollen wir uns zunächst auf nur vom Betrag $\eta^2 = r^2$ abhängige Funktionale beschränken. Dann können wir im $N$-dimensionalen Raum Polarkoordinaten einführen, und mit dem bekannten Ausdruck für die $(N$-$1)$-dimensionale Oberfläche der Einheitskugel erhalten wir nach Integration über die Winkel mit $f\{\eta\} = f(r^2)$:

$$\int f\{\eta\} \, \mathrm{d}(\eta) = \frac{2\pi(N/2)}{((N-2)/2)!} \int f(r^2) \, r^{N-1} \, \mathrm{d}r.$$

Mit $r^2\pi = x$ haben wir also zu fordern:

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{((N-2)/2)!} \int_0^\infty (x/\pi) \, x^{(N-2)/2} \, \mathrm{d}x = 1.$$

Als Lösung finden wir

$$f(x/\pi) = e^{-x} \, g(x),$$

wobei $g(x)$ bei $x = \infty$ eine Entwicklung der Art

$$g(x) = 1 + c_1 (\ln x)^{-\alpha_1} + c_2 x^{-\alpha_2} + \ldots . \; (\alpha_1, \alpha_2 \ldots > 0)$$

zuläßt. Für nur von $\eta^2$ abhängige Funktionale stellen wir also fest:

$$\int e^{-\eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) = 1. \qquad \text{(A. 1)}$$

Es ist

$$\int [\ln(\eta^2)]^\alpha e^{-\eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) = \int (\eta^2)^\alpha e^{-\eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) = \begin{cases} \infty \text{ bei } \alpha > 0, \\ 0 \text{ bei } \alpha < 0. \end{cases}$$

Die Integration (1) (auf Formeln des Anhangs wird hier mit der Nummerangabe allein verwiesen) dürfen wir als Integration über den Hilbert-Raum auffassen, da $\eta^2 = \sum_\nu \eta_\nu^2 = \infty$ offenbar keinen Beitrag zum Integral gibt; genauer siehe unten unter (8).

(An dieser Stelle muß schon auf die Wichtigkeit des Integrationsmaßes hingewiesen werden: Jedes integrable Funktional scheint nur mit einem einer gewissen Klasse angehörenden Integrationsmaß integrabel. So ist z. B. bei $a > 0$

$$\int e^{-\eta^2/2} \, \mathrm{d}(a\eta/\sqrt{2\pi}) = \int e^{-\eta^2/2a^2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) = \lim_{N\to\infty} a^N = \begin{cases} \infty & \text{bei } a > 1, \\ 1 & \text{bei } a = 1, \\ 0 & \text{bei } a < 1. \end{cases}$$

Auf Änderungen des Integrationsmaßes wird weiter unten noch eingegangen.)

Um aus dem fundamentalen Integral (1) Integrale über nicht nur von $\eta^2$ abhängige Funktionale herzuleiten, benutzen wir die anfangs formulierten allgemeinen Integraleigenschaften. Aus c) und (1) folgt

$$\int e^{-(\eta+\zeta)^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) = 1$$

oder

$$\int e^{-\zeta\eta - \eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) = e^{\zeta^2/2}.$$

Da dies eine Identität in $\zeta$ ist (wir denken etwa an eine Reihenentwicklung), können wir $\zeta$ durch $-i\zeta$ ersetzen:

$$\int e^{i\zeta\eta - \eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) = e^{-\zeta^2/2}. \qquad \text{(A. 2)}$$

Wir definieren nach Friedrichs die Hermiteschen Polynomiale:

$$H\varepsilon_n\{\zeta\} \equiv (-1)^n e^{\zeta^2/2} \, \varepsilon_n\{\delta/\delta\zeta\} \, e^{-\zeta^2/2} = e^{-\frac{1}{2}(\delta/\delta\zeta)^2} \, \varepsilon_n\{\zeta\} \qquad \text{(A. 3)}$$

mit

$$\left(\frac{\delta}{\delta\zeta}\right)^2 = \int \frac{\delta}{\delta\zeta(x)} \frac{\delta}{\delta\zeta(x)} \, \mathrm{d}x.$$

Die Übereinstimmung beider Formeln läßt sich rekursiv beweisen; am einfachsten ist ein mehr formaler Beweis:

$$\begin{aligned} H\varepsilon_n\{\zeta\} &= (-i)^n e^{\zeta^2/2} \int \varepsilon_n\{\eta\} \, e^{i\zeta\eta - \eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) \qquad \text{(A. 4)} \\ &= \int \varepsilon_n\{\zeta - i\eta\} \, e^{-\eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) \\ &= \int e^{-i\eta\delta/\delta\zeta - \eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) \, \varepsilon_n\{\zeta\} \\ &= e^{-\frac{1}{2}(\delta/\delta\zeta)^2} \, \varepsilon_n\{\zeta\}. \end{aligned}$$

Nach (3) und (4) können wir das Ergebnis der Integration eines in eine Volterra-Reihe entwickelbaren Funktionals $g\{\eta\}$ wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \int g\{\eta\} \, e^{i\zeta\eta - \eta^2/2} \, \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) &= g\{-i\,\delta/\delta\zeta\} \, e^{-\zeta^2/2} \qquad \text{(A. 5)} \\ &= e^{-\zeta^2/2} \, e^{-\frac{1}{2}(\delta/\delta\zeta)^2} \, g\{i\zeta\}. \end{aligned}$$

Ist hierin mit quadratintegrablen und ohne Einbuße an Allgemeinheit als zueinander orthogonal angenommenen Funktionen $\varrho_1(x), \varrho_2(x), \ldots, \varrho_n(x)$ speziell

$$g\{\eta\} = g(\eta\varrho_1, \eta\varrho_2, \ldots, \eta\varrho_n),$$

so läßt sich die Hilbert-Raum-Integration unter Benutzung der Fourier-Transformierten von $g(\eta\varrho_1,..,\eta\varrho_n)$ bezüglich der Variablen $\eta\varrho_1,\ldots,\eta\varrho_n$ nach (2) ausführen und liefert das elementare Integral

$$\int g(\eta\varrho_1,\eta\varrho_2,\ldots,\eta\varrho_n)\,e^{i\zeta\eta-\eta^2/2}\,\mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) \tag{A. 6}$$
$$= e^{-\zeta^2/2}\int g(u_1+i\zeta\varrho_1,\ldots,u_n+i\zeta\varrho_n)\cdot\exp\left[-\sum_{\nu=1}^{n}\frac{u_\nu^2}{2\varrho_\nu^2}\right]\prod_{\nu=1}^{n}\frac{\mathrm{d}u_\nu}{\sqrt{2\pi}\,\varrho_\nu^2}.$$

Nun bilden wir die Hermiteschen Funktionale:

$$J\varepsilon_n\{\zeta\} \equiv \frac{1}{\sqrt{n!}}\,e^{-\zeta^2/4}\,H\varepsilon_n\{\zeta\} = \frac{(-1)^n}{\sqrt{n!}}\,e^{\zeta^2/4}\,\varepsilon_n\!\left(\frac{\delta}{\delta\zeta}\right)e^{-\zeta^2/2}. \tag{A. 7}$$

Durch partielle Integration gemäß d) findet man:

$$\int J\varepsilon_m^{*(1)}\{\zeta\}\,J\varepsilon_n^{(2)}\{\zeta\}\,\mathrm{d}(\zeta/\sqrt{2\pi}) = \begin{cases} 0 \text{ bei } m \neq n, \\ \varepsilon_n^{*(1)}\cdot\varepsilon_n^{(2)} \text{ bei } m=n. \end{cases} \tag{A. 8}$$

Dies ist die von Friedrichs[6] gegebene Definition von Hilbert-Raum-Integralen. Die hier durch gewisse auf (1) angewandte formale Operationen hergeleitete Formel erfüllt die Bedingung g) in der dort genannten Realisierung des Zusammenhangs mit endlich vielen Dimensionen, denn nach der Theorie der quadratintegrablen Funktionen mehrerer Veränderlicher existiert mit

$$\int \varepsilon_n^{*(1)}(x_1\ldots x_n)\,\omega_{\alpha_1}(x_1)\ldots\omega_{\alpha_n}(x_n)\,\mathrm{d}x_1\ldots\mathrm{d}x_n \equiv \varepsilon_{n,\alpha_1\ldots\alpha_n}^{*(1)}$$

der Grenzwert

$$\lim_{N\to\infty}\sum_{\alpha_1=1}^{N}\cdots\sum_{\alpha_n=1}^{N}\varepsilon_{n,\alpha_1..\alpha_n}^{*(1)}\,\varepsilon_{n,\alpha_1..\alpha_n}^{(2)} = \varepsilon_n^{*(1)}\cdot\varepsilon_n^{(2)}.$$

Dadurch ist nach der früheren Bemerkung umgekehrt gezeigt, daß der durch (8) erklärte Integralbegriff die Eigenschaften a) bis f) besitzt. a), c) und d) sind schon benutzt worden, e) und f) werden im folgenden behandelt. (Wir wollen hier erwähnen, daß sich Funktionale angeben lassen, die weder die Form (6) noch (8) haben und für die man die Existenz eines dem obigen entsprechenden Grenzwertes bei Benutzung eines *bestimmten* Orthogonalsystems zeigen kann. In (8) ist wesentlich, daß man den Grenzübergang $N\to\infty$ am in jeder Näherung exakt bekannten Ergebnis und dadurch unabhängig vom benutzten Orthogonalsystem vollziehen kann.)

Durch Linearkombination lassen sich aus diesen Hermiteschen Funktionalen allgemeinere Funktionale

$$f\{\zeta\} = \sum_n J\varepsilon_n\{\zeta\}$$

gewinnen, die quadratintegrabel sind, sobald

$$\int f^*\{\zeta\}\,f\{\zeta\}\,\mathrm{d}(\zeta/\sqrt{2\pi}) = \Sigma\,\varepsilon_n^*\cdot\varepsilon_n < \infty$$

ist. Diese Funktionen $\varepsilon_n$ können wir als Entwicklungskoeffizienten des Funktionals $f\{\zeta\}$ nach Hermiteschen Funktionalen auffassen; sie lassen sich wie in der gewöhnlichen Integralrechnung aus $f\{\zeta\}$ durch Integration gewinnen:

$$\varepsilon_n\{\eta\} = \int J\tilde{\varepsilon}_n\{\zeta\}\,f\{\zeta\}\,\mathrm{d}(\zeta/\sqrt{2\pi})$$

mit $\tilde{\varepsilon}_n\{\zeta\} = (\zeta\eta)^n$.

Cameron und Martin[26] haben gezeigt, daß jedes bei Zugrundelegung eines bestimmten Orthogonalsystems (vgl. g), quadratintegrable Funktional in eine mittelkonvergente Reihe nach Hermiteschen Funktionalen entwickelt werden kann, wobei die Integration wieder unter Benutzung eben dieses speziellen Orthogonalsystems auszuführen ist. Ein Funktional der Art $(a>1)$

$$J\varepsilon_n\{\zeta\} + J\varepsilon'_n\{a\zeta\}$$

wäre als nur in einer „Nullmenge" im Raum der $\zeta$ von $J\varepsilon_n\{\zeta\}$ verschieden anzusehen.

Durch partielle Integrationen läßt sich das folgende Fourier-Theorem herleiten (die Fourier-Transformation im Funktionenraum ist bereits von Feynman[27] benutzt worden): Ist

$$f\{\zeta\} \equiv \Sigma\,J\varepsilon_n\{\sqrt{2}\,\zeta\}$$

ein mit dem Maß $\mathrm{d}(\zeta/\sqrt{\pi})$ quadratintegrables Funktional, so ist

$$g\{\eta\} \equiv \int e^{i\eta\zeta} f\{\zeta\}\,\mathrm{d}(\zeta/\sqrt{2\pi}) = \sum_n i^n\,J\varepsilon_n\{\sqrt{2}\,\eta\} \tag{A. 9a}$$

mit dem Maß $\mathrm{d}(\eta/\sqrt{\pi})$ quadratintegrabel

$$\int |g\{\eta\}|^2\,\mathrm{d}(\eta/\sqrt{\pi}) = \int |f\{\zeta\}|^2\,\mathrm{d}(\zeta/\sqrt{\pi}) = \Sigma\,\varepsilon_n^*\cdot\varepsilon_n < \infty, \tag{A. 9b}$$

und es gilt

$$\int e^{-i\eta\zeta}\,g\{\eta\}\,\mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi}) = f\{\zeta\}. \tag{A. 9c}$$

Wir wollen schließlich darauf hinweisen, daß die hier mit $x$ bezeichnete Variable gelegentlich auch durch die durch Fourier-Transformation damit verknüpfte Variable $k$ ersetzt werden kann, sofern nämlich die verwendeten inneren Produkte gegen diese Transformation invariant sind. Setzen wir bei $n$ Dimensionen zum Beispiel

$$\eta(x) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}}\int e^{ikx}\,\tilde{\eta}(k)\,\mathrm{d}k; \quad f\{\eta\} \equiv \tilde{f}\{\tilde{\eta}\},$$

so ist

$$\frac{\delta f\{\eta\}}{\delta\eta(x)} = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{\tilde{f}\left\{\tilde{\eta}(k') + \varepsilon\,\dfrac{e^{-ik'x}}{(2\pi)^{n/2}}\right\} - \tilde{f}\{\tilde{\eta}(k')\}}{\varepsilon}$$
$$= \frac{1}{(2\pi)^{n/2}}\int e^{-ikx}\,\frac{\delta\tilde{f}\{\tilde{\eta}(k)\}}{\delta\tilde{\eta}(k)}\,\mathrm{d}k,$$

und daher bleibt

$$\zeta\,\frac{\delta}{\delta\eta}\,f\{\eta\} \equiv \int\zeta(x)\,\frac{\delta f\{\eta\}}{\delta\eta(x)}\,\mathrm{d}x = \int\tilde{\zeta}(k)\,\frac{\delta\tilde{f}\{\tilde{\eta}\}}{\delta\tilde{\eta}(k)}\,\mathrm{d}k \equiv \tilde{\zeta}\,\frac{\delta}{\delta\tilde{\eta}}\,\tilde{f}\{\tilde{\eta}\}$$

[26] R. H. Cameron u. W. T. Martin, Ann. Math. **48**, 385 [1947].

[27] R. P. Feynman, Phys. Rev. **84**, 108 [1951].

unverändert. Insbesondere gilt diese Invarianz für die Funktionale komplexer Funktionen, denen wir uns jetzt zuwenden.

Wir leiten einige Integralformeln und das Fourier-Theorem für Funktionale komplexer Funktionen her. Aus (2) folgt

$$\iint \exp\left[-\frac{\eta^2}{2}-\frac{\zeta^2}{2}+i\varrho\eta+i\sigma\zeta\right] \mathrm{d}\,(\eta/\sqrt{2\pi})\,\mathrm{d}\,(\zeta/\sqrt{2\pi}) = \exp\left[-\frac{\varrho^2}{2}-\frac{\sigma^2}{2}\right]$$

oder mit

$$(-\sigma+i\varrho)/\sqrt{2}=\alpha \text{ und } (\sigma+i\varrho)/\sqrt{2}=\beta^*$$

$$\iint \exp\left[-\frac{\eta^2}{2}-\frac{\zeta^2}{2}+\alpha\,\frac{\eta-i\zeta}{\sqrt{2}} + \beta^*\,\frac{\eta+i\zeta}{\sqrt{2}}\right] \mathrm{d}\,(\eta/\sqrt{2\pi})\,\mathrm{d}\,(\zeta\,\sqrt{2\pi}) = e^{\beta^*\alpha}.$$

Hierin sind $\alpha$ und $\beta^*$ voneinander unabhängig. Setzen wir

$$(\eta+i\zeta)/\sqrt{2}=\chi;\quad (\eta-i\zeta)/\sqrt{2}=\chi^*;$$
$$\mathrm{d}\,(\eta/\sqrt{2\pi})\,\mathrm{d}\,(\zeta/\sqrt{2\pi})=\mathrm{d}\,(\chi/\sqrt{\pi}),$$

so wird dies

$$\int e^{-\chi^*\chi+\chi^*\alpha+\beta^*\chi}\,\mathrm{d}\left(\frac{\chi}{\sqrt{\pi}}\right)=e^{\beta^*\alpha}. \tag{A. 10}$$

Hieraus gewinnen wir für eine in eine Volterra-Reihe entwickelbare Funktion $f\{\chi^*,\chi\}$

$$\int f\{\chi^*,\chi\}\,e^{-\chi^*\chi+\chi^*\alpha+\beta^*\chi}\,\mathrm{d}\left(\frac{\chi}{\sqrt{\pi}}\right)=f\left\{\frac{\delta}{\delta\alpha},\frac{\delta}{\delta\beta^*}\right\}e^{\beta^*\alpha}$$
$$=e^{\beta^*\alpha}f\left\{\beta^*+\frac{\delta}{\delta\alpha},\alpha\right\}=e^{\beta^*\alpha}f\left\{\beta^*,\alpha+\frac{\delta}{\delta\beta^*}\right\} \tag{A. 11}$$
$$=e^{\beta^*\alpha}\exp\left[\frac{\delta}{\delta\alpha}\,\frac{\delta}{\delta\beta^*}\right]f\{\beta^*,\alpha\},$$

wobei wir in $f\left\{\beta^*+\frac{\delta}{\delta\alpha},\alpha\right\}$ und $f\left\{\beta^*,\alpha+\frac{\delta}{\delta\beta^*}\right\}$ die Ableitungen $\frac{\delta}{\delta\alpha}$ bzw. $\frac{\delta}{\delta\beta^*}$ als links von $\alpha$ bzw. $\beta^*$ stehend und daher auf dieses wirkend denken müssen. Diese Integrale sind bereits ihrer Definition nach gegen beliebige unabhängige Verschiebung von $\chi$ und $\chi^*$ invariant.

Wählen wir in (11) speziell $\alpha=-\beta$ und

$$f\{\chi^*,\chi\}=(-1)^{m+n}\,\varepsilon_m^{*(1)}\{\chi^*\}\,\varepsilon_n^{(2)}\{\chi\},$$

so entsteht bis auf einen Exponentialfaktor der Ausdruck

$$e^{\beta^*\beta}\,\varepsilon_m^{*(1)}\left\{\frac{\delta}{\delta\beta}\right\}e^{-\beta^*\beta}\,\varepsilon_n^{(2)}\{\beta\}.$$

Entwickelt man die hier vorkommenden Funktionen im Sinne von g) (Besetzungszahldarstellung) nach einem vollständigen Orthogonalsystem, so erhält man zufolge

$$L_\mu^{(\alpha)}(x)=\frac{e^x\,x^{-\alpha}}{\mu!}\,\frac{\mathrm{d}^\mu}{\mathrm{d}x^\mu}\,(e^{-x}\,x^{\mu+\alpha}) = \frac{(\mu+\alpha)!}{\mu!}\,(-x)^{-\alpha}\,L_{\mu+\alpha}^{(-\alpha)}(x)$$

für den letzten Ausdruck eine abzählbare Summe von Produkten Laguerrescher Polynome des Arguments $\beta_\nu{}^*\beta_\nu=|\beta_\nu|^2$ mit $\Sigma\mu=m$, multipliziert mit gewissen Potenzen von $\beta_\nu{}^*$. Die vorstehende Formel sichert die Symmetrie des Ausdrucks in den Indizes (1) und (2). Die der Orthogonalitätsrelation für Laguerresche Polynome entsprechende Relation ist in (21) und (22) des Textes enthalten.

Ein weiterer Spezialfall von (11) ist

$$\int \varepsilon_m^{*(1)}\{\chi^*\}\,\varepsilon_n{}^{(2)}\{\chi\}\,e^{-\chi^*\chi}\,\mathrm{d}\left(\frac{\chi}{\sqrt{\pi}}\right) = \begin{cases}0 \text{ bei } m\neq n,\\ n!\;\varepsilon_n^{*(1)}\cdot\varepsilon_n^{(2)} \text{ bei } m=n.\end{cases} \tag{A. 12}$$

Für dieses Integral ist der in g) beschriebene Grenzübergang besonders leicht durchzuführen, wenn man in der $\eta_\nu$, $\zeta_\nu$-Ebene Polarkoordinaten einführt (vgl. Schönberg[28]). Aus (12) folgt, daß für diese speziellen Funktionale komplexer Funktionen die Funktionale

$$\frac{1}{\sqrt{n!}}\,\varepsilon_n\{\chi\}\,e^{-\chi^*\chi/2}$$

ein vollständiges Orthogonalsystem darstellen in demselben Sinne, wie oben, vgl. (8), die Hermiteschen Funktionale für die Funktionale reeller Funktionen.

Das leicht zu beweisende Fourier-Theorem lautet jetzt: Ist

$$f\{\chi^*,\chi\}\,e^{-\chi^*\chi}\equiv\sum_{m,n}\varepsilon_{mn}\{\chi^*,\chi\}\,e^{-\chi^*\chi}$$

ein mit dem Maß $\mathrm{d}(\sqrt{2/\pi}\,\chi)$ quadratintegrables Funktional, so ist

$$g\{\alpha^*,\alpha\}\,e^{-\alpha^*\alpha}\equiv\int f\{\chi^*,\chi\})\,e^{-\chi^*\chi+i\chi^*\alpha+i\alpha^*\chi}\,\mathrm{d}\left(\frac{\chi}{\sqrt{\pi}}\right) = f\left[-i\,\frac{\delta}{\delta\alpha},-i\,\frac{\delta}{\delta\alpha^*}\right]e^{-\alpha^*\alpha} \tag{A. 13a}$$

mit dem Maß $\mathrm{d}(\sqrt{2/\pi}\,\alpha)$ quadratintegrabel

$$\int g^*\{\alpha,\alpha^*\}\,g\{\alpha^*,\alpha\}\,e^{-2\alpha^*\alpha}\,\mathrm{d}\,(\sqrt{2/\pi}\,\alpha)$$
$$=\int f^*\{\chi,\chi^*\}\,f\{\chi^*,\chi\}\,e^{2\chi^*\chi}\,\mathrm{d}\,(\sqrt{2/\pi}\,\chi) \tag{A. 13b}$$
$$=f^*\left[\frac{\delta}{\delta\beta^*},\frac{\delta}{\delta\alpha}\right]f\left[\frac{\delta}{\delta\alpha},\frac{\delta}{\delta\beta^*}\right]e^{2\beta^*\alpha}\,\big|_{\beta^*=\alpha=0}<\infty,$$

und es gilt

$$\int g\{\alpha^*,\alpha\}\,e^{-\alpha^*\alpha-i\chi^*\alpha-i\alpha^*\chi}\,\mathrm{d}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)=f\{\chi^*,\chi\}\,e^{-\chi^*\chi}. \tag{A. 13c}$$

Wir betrachten nun die durch einen symmetrischen linearen Operator vermittelte Änderung im (jetzt wieder reellen) Integrationsmaß:

$$\zeta'(x)=\int \boldsymbol{K}(x,y)\,\zeta(y)\,\mathrm{d}y \text{ oder } \zeta'=\boldsymbol{K}\zeta.$$

Es folgt die lineare Transformation

$$\zeta'_\mu=\sum_\nu \boldsymbol{K}_{\mu\nu}\,\zeta_\nu$$

mit

$$\boldsymbol{K}_{\mu\nu}=\iint \omega_\mu(x)\,\boldsymbol{K}(x,y)\,\omega_\nu(y)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,.$$

Nach g) ist

$$\mathrm{d}\,(\zeta)=\prod_\nu \mathrm{d}\zeta_\nu;\quad \mathrm{d}\,(\zeta')=\prod_\mu \mathrm{d}\zeta'_\mu$$

und daher (zunächst für endliche Dimensionszahl)

$$\mathrm{d}\,(\zeta')=\mathrm{Det}\,(\boldsymbol{K}_{\mu\nu})\,\mathrm{d}\,(\zeta)\,.$$

[28] M. Schönberg, Nuovo Cim. **10**, 697 [1953].

Zur Ausrechnung führen wir am einfachsten die Eigenfunktionen zu $\boldsymbol{K}$ ein, in denen $\boldsymbol{K}_{\mu\nu}$ nur Diagonalelemente besitzt:

$$\operatorname{Det}(\boldsymbol{K}_{\mu\nu}) = \Pi\, \boldsymbol{K}_{\mu\mu} = \exp\left[\sum_\mu \ln \boldsymbol{K}_{\mu\mu}\right] = \exp\left[\sum_\mu (\ln \boldsymbol{K})_{\mu\mu}\right].$$

Durch Grenzübergang erhalten wir:

$$\mathrm{d}(\boldsymbol{K}\zeta) = e^{\mathrm{Sp}\ln \boldsymbol{K}}\, \mathrm{d}(\zeta). \tag{A. 14}$$

Bei der Integration über eine komplexe Funktion $\chi$ erhalten wir wegen $\mathrm{d}(\chi/\sqrt{\pi}) = \mathrm{d}(\eta/\sqrt{2\pi})\, \mathrm{d}(\zeta/\sqrt{2\pi})$:

$$\mathrm{d}(\boldsymbol{K}\chi) = e^{2\,\mathrm{Sp}\ln \boldsymbol{K}}\, \mathrm{d}(\chi). \tag{A. 15}$$

Für einen Kern vom Faltungstyp in $n$ Dimensionen

$$\boldsymbol{K}(x, y) = \boldsymbol{K}(x-y) = \frac{1}{(2\pi)^n}\int e^{ik(x-y)} f(k)\, \mathrm{d}k$$

erhält man bei Einführung des Periodizitätsvolumens $V$:

$$\mathrm{Sp}\ln \boldsymbol{K} = \frac{V}{(2\pi)^n}\int \ln f(k)\, \mathrm{d}k \tag{A. 16}$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^n}\int \ln\left(\int_V e^{-ikx}\, \boldsymbol{K}(x)\, \mathrm{d}x\right) \mathrm{d}k.$$

Will man also bei $V \to \infty$ einen endlichen Faktor $e^{\mathrm{Sp}\ln \boldsymbol{K}}$ haben, so ist der Faltungskern der Bedingung

$$\int \ln f(k)\, \mathrm{d}k = 0$$

zu unterwerfen, was insbesondere $\lim\limits_{|k|\to\infty} f(k) = 1$ bedeutet. Dies ist das einleuchtende Ergebnis, daß bei den höchsten Frequenzen, die ja die unendlich vielen Freiheitsgrade ausmachen, das Integrationsmaß nicht abgeändert werden darf. — Die Formeln (14) und (15) lassen sich durch Reihenentwicklung und analytische Fortsetzung für beliebige Kerne beweisen, wobei

$$\ln \boldsymbol{K} = \ln(1 + (\boldsymbol{K} - 1)) = (\boldsymbol{K} - 1) - \frac{(K-1)^2}{2} + \frac{(K-1)^3}{3} - + \dots$$

zu setzen, also im Logarithmus der Hauptwert zu nehmen ist.

Allgemeinere Variablentransformationen haben die Form

$$\zeta'(x) = \boldsymbol{F}\{\zeta, x\}.$$

Hieraus folgt

$$\delta\zeta'(x) = \int \frac{\delta F\{\zeta, x\}}{\delta\zeta(x')}\, \delta\zeta(x')$$

oder

$$\delta\zeta' = \boldsymbol{K}\delta\zeta$$

mit

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{K}(x, x') = \frac{\delta F\{\zeta, x\}}{\delta\zeta(x')} = \boldsymbol{K}\{\zeta\}.$$

Es gilt wie oben, doch jetzt mit nicht mehr konstantem Faktor:

$$\mathrm{d}(\zeta') = e^{\mathrm{Sp}\ln \boldsymbol{K}\{\zeta\}}\, \mathrm{d}(\zeta). \tag{A. 14a}$$

Bei der Behandlung von Fermionenfeldern werden spinorielle Funktionen eingeführt, die mit sich selbst, mit ihrer Adjungierten und mit anderen spinoriellen Funktionen antikommutieren. (In dieser Antivertauschbarkeit mit der konjugiert komplexen Funktion liegt eine Schwierigkeit, da hieraus das identische Verschwinden dieser spinoriellen Funktionen folgt. Dies wird vermieden, wenn man diese Antivertauschbarkeit nicht fordert, dafür aber eine in allen Formeln mit Spinorfunktionen geltende Ordnungsvorschrift für solche Funktionenpaare einführt. Durch diese Vorschrift, die für sämtliche in der Formel auftretenden Spinorfunktionen gilt, wird erreicht, daß die nicht verschwindenden Antikommutatoren nie gebraucht werden. Man erhält dieselben Endformeln jedoch einfacher, wenn man formal ohne diese Ordnungsvorschrift, dafür aber mit durchweg antikommutierenden Spinorfunktionen rechnet, wie es im folgenden geschieht.) Wir haben die Integration über Funktionale solcher Funktionen zu definieren. Im folgenden unterdrücken wir die Spinorindizes; es gelte also

$$\alpha^*\chi \equiv \int \sum_{\mu=1}^{4} \alpha_\mu^*(x)\, \chi_\mu(x)\, \mathrm{d}x$$

und

$$\alpha^* \frac{\delta}{\delta\chi} \equiv \int \sum_{\mu=1}^{4} \alpha_\mu^*(x) \frac{\delta}{\delta\chi_\mu(x)}\, \mathrm{d}x.$$

Ist $\varepsilon_n(x_1 \dots x_n)$ eine Funktion von $n$ (mit Spinorindizes $4n$) Variablen, so trägt zu

$$\varepsilon_n\{\chi\} = \int \zeta_n(x_1 \dots x_n)\, \chi(x_n) \dots \chi(x_1)\, \mathrm{d}x_1 \dots \mathrm{d}x_n$$

nur der antisymmetrische Teil von $\varepsilon_n(x_1 .. x_n)$ bei. Als Ausgangspunkt dient uns wieder die Gleichung

$$\int e^{-\chi^*\chi}\, \mathrm{d}(\chi/\sqrt{\pi}) = 1,$$

deren Gültigkeit wir postulieren. Daraus folgt durch Variablenverschiebung [vgl. (10)]

$$\int e^{-(\chi^*-\alpha^*)(\chi-\beta)}\, \mathrm{d}(\chi/\sqrt{\pi}) = 1$$

oder

$$\int e^{-\chi^*\chi + \alpha^*\chi + \chi^*\beta}\, \mathrm{d}(\chi/\sqrt{\pi}) = e^{\alpha^*\beta}. \tag{A. 17}$$

Hieraus folgt wie bei (11):

$$\int f\{\chi^*, \chi\}\, e^{-\chi^*\chi + \alpha^*\chi + \chi^*\beta}\, \mathrm{d}(\chi/\sqrt{\pi}) \tag{A. 18}$$

$$= f\{-\delta/\delta\beta, \delta/\delta\alpha^*\}\, e^{\alpha^*\beta}$$

$$= e^{\alpha^*\beta}\int f\{\chi^* + \alpha^*, \chi + \beta\}\, e^{-\chi^*\chi}\, \mathrm{d}(\chi/\sqrt{\pi})$$

$$= e^{\alpha^*\beta}\int e^{\chi^*\frac{\delta}{\delta\alpha^*} + \chi\frac{\delta}{\delta\beta} - \chi^*\chi}\, \mathrm{d}(\chi/\sqrt{\pi}) \cdot f\{\alpha^*, \beta\}$$

$$= e^{\alpha^*\beta}\, e^{-\frac{\delta}{\delta\beta}\frac{\delta}{\delta\alpha^*}}\, f\{\alpha^*, \beta\}.$$

Man bemerkt gegenüber (11) einen charakteristischen Vorzeichenwechsel. — Um die (15) entsprechende Formel für Änderungen des Integrationsmaßes herzuleiten, haben wir

$$\int e^{-\chi^*\boldsymbol{K}\chi}\, \mathrm{d}\left(\frac{\chi}{\sqrt{\pi}}\right) = \mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{K}^{-1/2}\chi}{\sqrt{\pi}}\right)\Big/\mathrm{d}\left(\frac{\chi}{\sqrt{\pi}}\right)$$

für einen hermiteschen positiv definiten (spinoriellen) Kern zu berechnen. Am einfachsten geschieht dies wieder durch Einführung desjenigen Orthogonalsystems, in dem $\boldsymbol{K}$ diagonal ist:

$$\int e^{-\chi^*\boldsymbol{K}\chi}\, \mathrm{d}\left(\frac{\chi}{\sqrt{\pi}}\right) = \prod_{\nu=1}^{\infty}\int e^{-\chi_\nu^*\boldsymbol{K}_\nu\chi_\nu}\frac{\mathrm{d}\chi_\nu}{\sqrt{\pi}}$$

$$= \prod_{\nu=1}^{\infty}\int e^{-\chi_\nu^*\chi_\nu}\left(1 - \chi_\nu^*(\boldsymbol{K}_\nu - 1)\chi_\nu\right)\frac{\mathrm{d}\chi_\nu}{\sqrt{\pi}}$$

$$= \prod_{\nu=1}^{\infty}\left(1 + \frac{\delta}{\delta\beta_\nu}(\boldsymbol{K}_\nu - 1)\frac{\delta}{\delta\alpha_\nu^*}\right)e^{\alpha_\nu^*\beta_\nu}\Big|_{\alpha_\nu^*=\beta_\nu=0}$$

$$= \prod_{\nu=1}^{\infty}\left(1 + \frac{\delta}{\delta\beta_\nu}(\boldsymbol{K}_\nu - 1)\beta\right)\Big|_{\alpha_\nu^*=\beta_\nu=0}$$

$$= \prod_{\nu=1}^{\infty}\boldsymbol{K}_\nu = e^{\mathrm{Sp}\ln \boldsymbol{K}}.$$

(Hierbei ist $\chi_\nu \chi_\nu = \chi_\nu^* \chi_\nu^* = 0$ und (18) benutzt worden.) Damit wird

$$\mathrm{d}\,(\boldsymbol{K}\chi) = e^{-2\,\mathrm{Sp}\ln \boldsymbol{K}}\,\mathrm{d}\,(\chi) \qquad (\mathrm{A.}\ 19)$$

mit Vorzeichenwechsel gegenüber (15). Wie dort läßt sich auch (19) durch Reihenentwicklung und analytische Fortsetzung für allgemeinere Kerne beweisen.

Zur näherungsweisen Ausführung von Hilbert-Raum-Integralen liegt es ihrer Definition gemäß nahe, die Funktionen $\eta$ bzw. $\chi^*$ und $\chi$ nach vollständigen Orthogonalsystemen zu entwickeln und nur über etwa die ersten $N$ Entwicklungskoeffizienten zu integrieren. Integrale über die zuerst behandelten „Bosonenfunktionale" gehen dabei in gewöhnliche $N$-fache Integrale über [vgl. (6)]. Dagegen werden Integrale über „Fermionenfunktionale" bei solcher Näherung stets elementar auswertbar. Denn ist $f\{\chi^*, \chi\}$ in (18) in eine Volterra-Reihe entwickelbar, so muß es den Vertauschungsrelationen oder Antisymmetrievorschriften zufolge ein Polymon höchstens $N$-ten (mit Spinorindizes $4\,N$-ten) Grades sein, so daß die Auswertung nach (18) geschlossen möglich ist. Ist $f\{\chi^*, \chi\}$ nicht in eine Volterra-Reihe entwickelbar, so ist doch, wie man leicht zeigen kann, die Auswertung von (18) der Lösung eines endlichen Matrizenproblems äquivalent. (Der Grund für diese Unterschiede ist, daß Plus-Vertauschungsrelationen im Gegensatz zu Minus-Vertauschungsrelationen endliche Matrixdarstellungen besitzen.)

Die andere Methode zur näherungsweisen Auswertung von Hilbert-Raum-Integralen ist die Sattelpunktmethode, die der Sattelpunktmethode (in unterster Näherung) bei gewöhnlichen Integralen analog ist, nur keine so einfache Fehlerabschätzung mehr zuläßt. Sie ist in Teil 3 des Textes angewandt.

# Zur Definition der Bindungsordnung und der freien Valenz in der Quantenchemie

Von W. Bingel

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **9a**, 824—827 [1954]; eingegangen am 26. Juli 1954)

Die in einer früheren Arbeit[1] gegebene Definition der Bindungsordnung wird auf den Fall ungerader Elektronenzahl erweitert und eine Reihe von Identitäten hergeleitet, die bei der Berechnung von Bindungsordnungen von Nutzen sein können. Der Begriff der freien Valenz wird diskutiert und im Hinblick auf die Bindungsordnungsdefinition neu definiert.

In einer früheren Arbeit[1] wurden die beiden Definitionen der Bindungsordnung $p$ für konjugierte und aromatische Kohlenwasserstoffe in der „Methode der Valenzstrukturen" (valence bond method) nach Pauling, Brockway und Beach[2] $p_{rs}^{\mathrm{P.B.B.}}$ (I, 8) und nach Penney[3] $p_{rs}^{\mathrm{Penney}}$ (I, 12) diskutiert. Es wurde gezeigt, daß die Paulingsche Definition — *auch* bei Verwendung der in der Methode der Valenzstrukturen üblichen Näherungen — inkonsequent ist und durch eine andere ersetzt werden muß. Diese neue Definition (I, 15) konnte so gewählt werden, daß die mit ihr berechneten Bindungsordnungen $p_{rs}$ der $\pi$-Elektronen mit $p_{rs}^{\mathrm{Penney}}$ identisch sind. Sie hat daher alle die Vorteile gegenüber der Paulingschen Definition, die die Penneysche auch hat, insbesondere deren Invarianz gegenüber der Auswahl des Systems linear unabhängiger Strukturen des betrachteten Moleküls. Ferner lassen sich mit ihr die Bindungsordnungen einfacher berechnen als nach der Penneyschen Formel (I, 12), wenn man — wie dies im allgemeinen geschieht — allen einfachen Austauschintegralen zwischen nächsten Nachbaratomen im Molekül den gleichen Wert $J$ gibt und alle Austauschintegrale zwischen nichtbenachbarten Atomen gleich Null setzt.

Die in I durchgeführten Überlegungen gelten zunächst nur bei gerader Zahl von $\pi$-Elektronen. Wir wollen im folgenden sehen, wie diese sich bei ungerader $\pi$-Elektronenzahl, also bei freien Radikalen, gestalten. Anschließend werden wir die in der Literatur gegebenen Definitionen der *freien Valenz* in beiden Fällen kritisch diskutieren.

Aus (I, 13) läßt sich zunächst eine für das Folgende wichtige Formel ableiten. Summiert man dort über alle $s \neq r$, so wird

[1] W. Bingel, Z. Naturforschg. **9a**, 436 [1954], im folgenden mit I bezeichnet.

[2] L. Pauling, L. O. Brockway u. J. Y. Beach, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2705 [1935].

[3] W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. A **158**, 306 [1937].