Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 34 (1961)

Heft: I

Artikel: Über quantenmechanische Systeme mit einem stochastischen Hamiltonoperator

Autor: Primas, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113169

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 18.01.2026

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

Über quantenmechanische Systeme mit einem stochastischen Hamiltonoperator*)

von **H. Primas**
(Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich)

(15. VIII. 1960)

Summary. This paper deals with the theory of quantum mechanical systems with a stochastic Hamiltonian which are of importance in the theory of dissipative systems and in experimental investigations of the response of physical systems by means of electronic devices. A new formal development of quantum mechanical density matrices is given that is valid even for strong stochastic perturbations. If the stochastic part of the Hamiltonian has a Gaussian distribution and an almost constant spectral density the given solution reduces to an expansion in terms of Hermite functionals which are othonormal respective to the Wiener measure (Cameron-Martin development). This expansion is operationally meaningful and characterized by good convergence and simple properties. As an example of the application of the theory a new foundation of Bloch's relaxation theory is sketched.

1. Einleitung

Diese Arbeit ist ein Beitrag zur Theorie von quantenmechanischen Systemen, die durch einen Hamiltonoperator mit einem expliziten stochastischen Anteil beschrieben werden.

Solche Systeme sind als Modelle für viele physikalische, chemische und biologische Phänomene von Bedeutung. Dabei treten stochastische Hamiltonoperatoren in zwei grundsätzlich verschiedenen Zusammenhängen auf:

a) Systeme, in denen gewisse äussere Parameter absichtlich stochastisch variiert werden.
b) Zur Beschreibung dissipativer Systeme kann man das Modell der Ankopplung eines quantenmechanischen Systems an eine makroskopische Umgebung benützen. Dieses Problem kann reduziert werden auf eine Beschreibung des Systems allein, wobei ein modifizierter Hamiltonoperator benützt werden muss, der einen explizit stochastischen Anteil aufweist.

*) Die Arbeit ist im wesentlichen identisch mit einer im November 1959 der Eidgenössischen Technischen Hochschule eingereichten Habilitationsschrift.

Für den ersten Fall werden wir in folgenden Arbeiten Anwendungsbeispiele aus dem Gebiet der Kernresonanzspektroskopie geben[2]). Die Anwendung der Theorie auf die Beschreibung dissipativer Systeme ist im Anhang 3 kurz skizziert.

2. Das Response-Funktional quantenmechanischer Systeme

Die zu der Observablen A (A = hermitescher, zeitunabhängiger Operator) gehörige, makroskopisch beobachtbare Grösse sei $a(t)$. Nach der Quantenmechanik ist $a(t)$ gegeben durch

$$a(t) = Sp\{A\,\varrho(t)\} \tag{2–1}$$

wobei die Dichtematrix $\varrho(t)$ der Differentialgleichung

$$i\,\dot{\varrho}(t) = [H, \varrho(t)] \quad (+\text{ Anfangsbedingung}) \tag{2–2}$$

genügt. Der Hamiltonoperator H des Systems darf explizite zeitabhängig sein. Hat der Hamiltonoperator H die Form

$$H(t) = H_0(t) + s(t) \cdot V \tag{2–3}$$

V = explizite zeit*un*abhängig
$s(t)$ = äusserer Parameter (c-Zahlfunktion)

so ist die beobachtbare Grösse $a(t)$ ein Funktional des Parameters $s(t)$. Wir können die klassischen Grössen $s(t)$ als Input und $a(t)$ als Output des Systems betrachten und bezeichnen dann R

$$a(t) = R\{s(t)\} \tag{2–4}$$

als das Response-Funktional des Systems.

Begnügt man sich mit einer Näherung, in der der Output $a(t)$ linear von dem Input $s(t)$ abhängt, so kann man leicht eine vollständige Übersicht über alle auftretenden Probleme erreichen. Eine solche lineare Theorie wurde vor allem von R. Kubo[3]),[4]),[27]),[28]) im Detail ausgearbeitet. Die höheren Terme dieser Entwicklung können leicht angegeben werden; man erhält dann eine Volterra-Entwicklung[5]) des Response-Funktionals R nach Potenzen von V. Diese Volterra-Darstellung des Responsefunktionals ist aber oft von nur geringem praktischem Wert. Bei wesentlichen Nichtlinearitäten des Systems ist die Volterra-Entwicklung nur langsam oder gar nicht konvergent. Ist der Input $s(t)$ eine stochastische Funktion, so stösst die Berechnung der stochastischen Invarianten des Outputs $a(t)$ aus denjenigen des Inputs bei einer Volterra-Entwicklung im allgemeinen auf ernsthafte Schwierigkeiten.

Im folgenden geben wir für den Fall eines stochastischen Inputs eine Darstellung des Responsefunktionals, welche die erwähnten Nachteile nicht besitzt. Es handelt sich um eine Entwicklung, die mit den asymptotischen Methoden von BOGOLIUBOV und MITROPOLSKII[6]) eine gewisse Verwandtschaft besitzt. Wählt man als Inputfunktion eine stochastische Funktion mit Gausscher Wahrscheinlichkeitsdichte und weissem Spektrum, so erhält man eine besonders einfache und konvergente Entwicklung nach stochastisch orthogonalen Funktionalen (vgl. Kap. 4). Wie N. WIENER[7]) eindrücklich zeigte, ist die Methode «white noise input» das angemessene mathematische *und* experimentelle Hilfsmittel zur Untersuchung nichtlinearer Systeme. In diesem Zusammenhang dürften die folgenden Resultate auch eine allgemeinere Bedeutung für die Untersuchung quantenmechanischer Systeme haben.

3. Asymptotische Entwicklung des Response-Funktional

31. Einleitung

Basierend auf dem Lemma 1 des Anhangs geben wir im folgenden eine asymptotische Entwicklung der gewöhnlichen Dichtematrix $\varrho(t)$ und der Karplus-Schwinger Dichtematrix $P(t)$. Diese Dichtematrizen sind durch Operatoren-Differentialgleichungen definiert; für die gewöhnliche Dichtematrix gilt bekanntlich

$$\dot{\varrho}(t) = -i\,[H(t), \varrho(t)] \tag{31–1}$$

+ Anfangsbedingung,

während für die Dichtematrix $P(t)$ nach KARPLUS und SCHWINGER[1]) gilt:

$$P(t) = -i\,[H(t), P(t)] - \omega\,\{P(t) - P_0(t)\} \tag{31–2}$$

mit

$$P_0(t) = \exp\{-\beta\,H(t)\}/Sp\,\exp\{-\beta\,H(t)\} \tag{31–3}$$

$$\beta = 1/kT \tag{31–4}$$

Der Formalismus von KARPLUS und SCHWINGER berücksichtigt auf einfachste Weise eine Relaxation des Systems mit der Umgebung; ω ist eine reziproke Relaxationszeit. Die Benützung der KARPLUS-SCHWINGER-Dichtematrix $P(t)$ anstelle der gewöhnlichen Dichtematrix $\varrho(t)$ ist immer dann angebracht, wenn für das betreffende Problem das detaillierte Relaxationsverhalten nicht von Interesse ist, aber trotzdem eine Relaxation in grosso modo berücksichtigt werden muss. Z. B. darf man bei Systemen, die ein Sättigungsverhalten zeigen, die Dissipation mit der Umgebung nie vernachlässigen; andererseits ist in diesen Fällen eine

globale Erfassung der Relaxation nach KARPLUS und SCHWINGER oft hinreichend.

Obwohl die Differentialgleichung (31–1) formal ein Spezialfall der Differentialgleichung (31–2) ist, erweist es sich als zweckmässig, diese beiden Fälle separat zu diskutieren. In Kap. 32 geben wir die Entwicklung der gewöhnlichen Dichtematrix $\varrho(t)$ und in Kap. 33 die Entwicklung der Karplus-Schwinger-Dichtematrix $P(t)$.

Über die Struktur des Hamiltonoperators $H(t)$ machen wir folgende Annahmen. Der Hamiltonoperator soll sich in zwei hermitesche Operatoren $H_0(t)$ und $V(t)$ aufspalten lassen.

$$H(t) = H_0(t) + \sigma V(t) \tag{31–5}$$

wobei $H_0(t)$ immer ein *nicht*-stochastischer Operator sein soll; σ ist eine reelle Zahl. In praktisch allen physikalischen Anwendungen kann $V(t)$ zerlegt werden:

$$V(t) = \sum_n s_n(t) \cdot V_n \tag{31–6}$$

wobei die V_n zeit*un*abhängige hermitesche Operatoren sein sollen. Die $s_n(t)$ seien stationäre stochastische c-Zahlfunktionen, von denen wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen dürfen, dass ihr stochastischer Mittelwert verschwinde. *Als Mittelwert einer stochastischen Funktion wählen wir immer den Ensemblemittelwert* (im Gegensatz zum Zeitmittelwert). Somit ist

$$\langle s_n(t) \rangle = 0 \tag{31–7}$$

$$\langle \cdots \rangle = \text{Ensemblemittelwert} \tag{31–8}$$

Um die Formeln etwas einfacher schreiben zu können, werden wir im Verlaufe der Rechnung eine Spezialisierung vornehmen, nämlich dass $V(t)$ die etwas einfachere Struktur

$$V(t) = s(t) \cdot V \tag{31–9}$$

habe. Solange die $s_n(t)$ nicht korreliert sind ($\langle s_n s_m \rangle = 0$ für $n \neq m$), bedeutet dies keine Einschränkung der Allgemeinheit; der allgemeine Fall kann mit genau den gleichen Methoden erledigt werden.*)

Alle folgenden Beziehungen sollen nur formale Relationen sein; Konverg nzfragen müssten von Fall zu Fall erledigt werden. Deshalb machen wir keine weiteren Konvergenzvoraussetzungen über die Operatoren und über die stochastischen Zeitfunktionen.

*) Im allgemeinen Fall transformiert man vorteilhafterweise auf stochastisch unabhängige Variable, vergleiche dazu z. B. das Referat von LAX[28]).

32. *Entwicklung der gewöhnlichen Dichtematrix*

Zur Behandlung der Differentialgleichung (31–1) mit dem Hamiltonoperator (31–5) transformieren wir zunächst mit dem Operator H_0 in die Wechselwirkungsdarstellung. Wir definieren einen unitären Operator $S(t)$ durch die Differentialgleichung

$$S(t) = i\, S(t)\, H_0(t); \;\; S(0) = 1 \tag{32–1}$$

Falls H_0 explizite zeitunabhängig ist, gilt natürlich

$$S(t) = \exp\{i\, H_0\, t\} \tag{32–2}$$

Mit den transformierten Grössen

$$\bar{\varrho}(t) = S(t)\, \varrho(t)\, S^\dagger(t) \tag{32–3}$$

$$\bar{V}(t) = S(t)\, V(t)\, S^\dagger(t) \tag{32–4}$$

reduziert sich dann die Differentialgleichung (31–1) auf die folgende:

$$i\, \dot{\varrho}(t) = [\bar{V}(t), \bar{\varrho}(t)] \tag{32–5}$$

Den Ensemblemittelwert von $\varrho(t)$ bezeichnen wir mit $\varphi(t)$,

$$\langle \varrho(t) \rangle = \varphi(t) \tag{32–6}$$

und analog in der Wechselwirkungsdarstellung

$$\bar{\varphi}(t) = \langle \bar{\varrho}(t) \rangle = S(t)\, \varphi(t)\, S^\dagger(t) \tag{32–7}$$

Auf Gleichung (32–5) können wir nun das Lemma 1 des Anhangs anwenden und erhalten dann folgende Entwicklung (setze $\bar{\varrho}(t) = R(t)$, $\bar{V}(t) = V(t)$, $Q(t) = 0$):

$$\bar{\varrho}(t) = \bar{\varphi}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n F_n(t) \tag{32–8}$$

wobei der Mittelwert $\bar{\varphi}(t)$ Lösung folgender nicht-stochastischer Integro-Differentialgleichung ist:

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = -i \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n \langle [\bar{V}(t), F_{n-1}(t)] \rangle \tag{32–9}$$

Die F_n sind rekursiv gegeben durch

$$F_1(t) = -i \int_{-\infty}^{t} [\bar{V}(\tau), \bar{\varphi}(\tau)]\, d\tau \tag{32–10}$$

$$F_n(t) = -i \int_{-\infty}^{t} \{[\overline{V}(\tau), F_{n-1}(\tau) - \langle[\overline{V}(\tau), F_{n-1}(\tau)]\rangle\}\, d\tau \tag{32–11}$$

$$\text{für } n > 1$$

Dies ist die allgemeine Lösung des Problems. Für den Spezialfall, dass $V(t)$ die einfache Struktur

$$V(t) = s(t) \cdot V \tag{32–12}$$

$$\text{mit } \langle s(t)\rangle = 0$$

aufweist, folgt aus (32–8) bis (32–11) sofort folgende Darstellung für die ersten Terme:

$$\boxed{\overline{\varrho}(t) = \overline{\varphi}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n (-i)^n \int_{-\infty}^{t_1} dt_1 \int_{-\infty}^{t_2} dt_2 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \cdot f_n(t_1, \ldots, t_n) \cdot W_n(t_1, \ldots, t_n) \qquad (32–13)}$$

Dabei ist $\overline{\varphi}(t)$ die Lösung folgender nicht-stochastischer Integro-Differentialgleichung:

$$\boxed{\dot{\overline{\varphi}}(t) = \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n (-i)^n \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \cdot g_n(t, t_1, \ldots, t_{n-1}) \cdot W_n(t, t_1, \ldots, t_{n-1}) \qquad (32–14)}$$

Es wurden folgende Abkürzungen benützt:

$$W_n(t_1, \ldots, t_n) = [\overline{V}(t_1), [\overline{V}(t_2), [\ldots [\overline{V}(t_n), \overline{\varphi}(t_n)] \ldots]] \tag{32–15}$$

$$f_1(t_1) = s(t_1) \tag{32–16}$$

$$f_2(t_1, t_2) = s(t_1)\, s(t_2) - \langle s(t_1)\, s(t_2)\rangle$$

$$f_3(t_1, t_2, t_3) = s(t_1)\, s(t_2)\, s(t_3) - s(t_1)\, \langle s(t_2)\, s(t_3)\rangle - \langle s(t_1)\, s(t_2)\, s(t_3)\rangle$$

$$f_4(t_1, t_2, t_3, t_4) = s(t_1)\, s(t_2)\, s(t_3)\, s(t_4) - s(t_1)\, s(t_2)\, \langle s(t_3)\, s(t_4)\rangle - s(t_1)\, \langle s(t_2)\, s(t_3)\, s(t_4)\rangle + \langle s(t_1)\, s(t_2)\rangle\, \langle s(t_3)\, s(t_4)\rangle \text{ etc.}$$

$$g_2(t_1, t_2) = \langle s(t_1)\, s(t_2)\rangle \tag{32–17}$$

$$g_3(t_1, t_2, t_3) = \langle s(t_1)\, s(t_2)\, s(t_3) \rangle$$

$$g_4(t_1, t_2, t_3, t_4) = \langle s(t_1)\, s(t_2)\, s(t_3)\, s(t_4) \rangle - \langle s(t_1)\, s(t_2) \rangle \langle s(t_3)\, s(t_4) \rangle$$

$$g_5(t_1, t_2, t_3, t_4, t_5) = \langle s(t_1)\, s(t_2)\, s(t_3)\, s(t_4)\, s(t_5) \rangle - \langle s(t_1)\, s(t_2)\, s(t_3) \rangle \langle s(t_4)\, s(t_5) \rangle - \langle s(t_1)\, s(t_2) \rangle \langle s(t_3)\, s(t_4)\, s(t_5) \rangle \quad \text{etc.}$$

Mit der Relation (2–1)

$$a(t) = Sp\,\{A\, \varrho(t)\} = Sp\,\{\bar{A}(t)\, \bar{\varrho}(t)\}$$

ergibt dies die gewünschte Darstellung des Reponsefunktionals.

33. Entwicklung der Karplus-Schwinger-Dichtematrix

Durch die Substitution

$$R(t) = e^{\omega t}\, P(t) \tag{33–1}$$

$$Q(t) = e^{\omega t}\, P_0(t) \tag{33–2}$$

vereinfacht sich die Karplus-Schwinger-Differentialgleichung (31–2) wie folgt:

$$\dot{R}(t) = -i\, [H(t), R(t)] + \omega\, Q(t) \tag{33–3}$$

Analog wie in Kap. 32 gehen wir mit dem unitären Operator S von Gl. (32–1) zur Wechselwirkungsdarstellung über und bezeichnen die transformierten Grössen mit einem Querstrich.

$$\bar{X} = S(t)\, X S^{\dagger}(t),\ \bar{X}(0) = X(0) \tag{33–4}$$

$$\text{für } X = V, P, P_0, R, Q, \varphi$$

Mit (31–5) folgt dann aus (33–3):

$$\dot{\bar{R}}(t) = -\, i\, \sigma\, [\bar{V}(t), \bar{R}(t)] + \omega\, \bar{Q}(t) \tag{33–5}$$

Diese Gleichung hat genau die Form der Operatorengleichung von Lemma 1 des Anhangs, also folgt die Entwicklung:

$$\bar{\varphi}(t) = \langle \bar{R}(t) \rangle \tag{33–6}$$

$$\bar{R}(t) = \bar{\varphi}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n F_n(t) \tag{33–7}$$

Der Mittelwert $\bar{\varphi}(t)$ ist die Lösung folgender nicht-stochastischer Integro-Differentialgleichung

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = \omega \langle Q(t) \rangle - i \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n \langle [\bar{V}(t), F_{n-1}(t)] \rangle \tag{33–8}$$

Die F_n sind rekursiv gegeben durch

$$F_n(t) = -i \int_{-\infty}^{t} \{[\bar{V}(\tau), F_{n-1}(\tau)] - \langle [\bar{V}(\tau), F_{n-1}(\tau)] \rangle\} \, d\tau +$$

$$+ \int_{-\infty}^{t} \{\bar{Q}_n(\tau) - \langle \bar{Q}_n(\tau) \rangle\} \, d\tau \text{ für } n > 1 \tag{33–9}$$

$$F_1(t) = -i \int_{-\infty}^{t} [\bar{V}(\tau), \bar{\varphi}(\tau)] \, d\tau + \omega \int_{-\infty}^{t} \{\bar{Q}_1(\tau) - \langle \bar{Q}_1(\tau) \rangle\} \, d\tau \tag{33–10}$$

$$\text{mit } \bar{Q}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n \, Q_n(t) \tag{33–11}$$

Dies ist die exakte Lösung des Problems. Für den praktisch oft eintreten Fall «hoher Temperaturen» lassen sich wesentliche Vereinfachungen erreichen. Dazu entwickeln wir nach Potenzen von $\beta = 1/kT$ und brechen nach dem linearen Term ab. Praktisch verschwindet oft die Spur des Operators V; machen wir auch diese unwesentliche Annahme,

$$Sp \{V(t)\} = 0 \tag{33–12}$$

so ergibt die Entwicklung von P_0 (Glg. 31–3):

$$P_0 = \varkappa \{1 - \beta \, H_0 - \sigma \, \beta \, V + O(\beta^2)\} \tag{33–13}$$

mit

$$\varkappa = 1/Sp \{1 - \beta \, H_0\} \tag{33–14}$$

mit (33–2) und (33–11) folgt dann

$$\bar{Q}(t) = \varkappa \, e^{\omega t} \{1 - \beta \, H_0 - \sigma \, \beta \, \bar{V}(t)\} \tag{33–15}$$

also:

$$\bar{Q}_0 = \varkappa \, e^{\omega t} \, (1 - \beta \, H_0) \tag{33–16}$$

$$Q_1 = - \varkappa \, e^{\omega t} \, \bar{V}(t) \tag{33–17}$$

$$Q_n = 0 \text{ für } n > 1 \tag{33–18}$$

Damit folgt aus (33–8) bis (33–11):

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = \omega \, Q_0 - i \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n \langle [\bar{V}(t), F_{n-1}(t)] \rangle$$

$$F_1(t) = -i \int_{-\infty}^{t} [\overline{V}(\tau), \overline{\varphi}(\tau)]\, d\tau - \omega\, \varkappa\, \beta \int_{-\infty}^{t} e^{\tau\omega}\, \overline{V}(\tau)\, d\tau \tag{33–20}$$

$$F_n(t) = -i \int_{-\infty}^{t} \{[\overline{V}(\tau), F_{n-1}(\tau) - \langle[\overline{V}(\tau), F_{n-1}(\tau)]\rangle\}\, d\tau \tag{33–21}$$

4. Entwicklung des Responsefunktionals nach orthonormalen Funktionalen bezüglich dem Wienerschen Mass

41. Einleitung

In einer grundlegenden Arbeit führten CAMERON und MARTIN[8]) eine Orthogonalentwicklung von nicht-linearen Funktionalen bezüglich dem Wienerschen Mass*) ein. Die im vorhergehenden Kapitel hergeleitete Darstellung des Responsefunktionals enthält nun als Spezialfall eine solche Entwicklung nach Orthogonalfunktionalen und gewinnt damit eine wesentlich tieferliegende Bedeutung. Zur Darstellung dieses Zusammenhanges werden wir nun nicht den abstrakten mathematischen Apparat des Wienerschen Masses benutzen. Wir bevorzugen hier eine physikalisch anschaulichere Darstellungsweise, wie sie etwa in der Elektronik üblich ist und benützen auch die dort übliche Sprechweise. Es sei aber darauf hingewiesen, dass alle unsere Resultate mathematisch einwandfrei mit dem Wienerschen Mass hergeleitet werden können und mit diesen völlig identisch sind.

Für unsere Darstellungsart benötigen wir den aus der Elektronik entlehnten Begriff des «white noise». Darunter sei folgendes verstanden: $\sigma s(t)$ sei eine stationäre stochastische Funktion mit Gausscher Wahrscheinlichkeitsverteilung, die im Frequenzbereich $-B/2 < \omega < B/2$ eine konstante Spektraldichte von σ^2/B habe und ausserhalb dieses Bereiches verschwinde.

$$P(\omega) = \begin{cases} = \sigma^2/B \text{ für } -B/2 < \omega < B/2 \\ = 0 \text{ sonst} \end{cases}$$

Die Korrelationsfunktion $\sigma^2 K(t)$ ist die Fouriertransformierte der Spektraldichte $P(\omega)$, also

$$\sigma^2\, K(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega = \sigma^2 \cdot \frac{\sin(Bt/2)}{(Bt/2)}$$

*) Für eine Einführung in die Theorie des Wienerschen Masses vgl. etwa GELFAND, JAGLOM[9]), WIENER[7]), KAC[10]).

Für «weissen Noise» sollte man die Bandbreite B unendlich wählen, was aber auf Konvergenzschwierigkeiten führt, wenn man das Wienersche Mass vermeiden will. Wir wählen B endlich, aber sehr gross. Man kann in jedem spezifierten Anwendungsbeispiel die Bandbreite B so gross wählen, dass die Korrelationsfunktion $\sigma^2 K(t)$ beliebig genau durch eine Diracsche Deltafunktion approximiert wird, d. h.

$$\sigma^2 K(t) \approx 2\pi\sigma^2/B \cdot \delta(t)$$

Die physikalisch bedeutsame Grösse ist nicht die Streuung σ^2, sondern die Streuung pro Bandbreite, σ^2/B.

42. *Spezialisierung der früheren Resultate für weissen Noise als Inputfunktion*

Wir spezialisieren nun die früheren Resultate für den Fall, dass der Hamiltonoperator die einfache Struktur

$$H(t) = H_0 + s(t)\, V \tag{42–1}$$

hat. H_0 und V seien nun zeit*un*abhängige Operatoren (dies ist eine unwesentliche Einschränkung) und $s(t)$ sei Gausscher weisser Noise mit dem Mittelwert Null

$$\langle s(t) \rangle = 0 \tag{42–2}$$

Für weissen Noise ist es bequem die Normierung der stochastischen Funktion zu ändern; wir schreiben

$$H = H_0 + \lambda\, r(t)\, V$$

mit

$$\lambda = \sqrt{2\pi\sigma^2/B} \quad (\lambda^2 = \text{Streuung pro Bandbreite})$$

Dann gelten für $r(t)$ bekanntlich folgende Relationen:

$$\langle r(t_1)\, r(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2) \tag{42–3}$$

$$\langle r(t_1) \ldots r(t_{2n}) \rangle = \sum \prod_{(jk)} \delta(t_j - t_k) \tag{42–4}$$

$$\langle r(t_1) \ldots r(t_{2n+1}) \rangle = 0 \tag{42–5}$$

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

Die Summe in (42–4) erstreckt sich über alle Möglichkeiten, $2n$ Terme $t_1, t_2, \ldots, t_{2n}$ in n Paare zu teilen und das Produkt ist über alle Paare dieser Aufteilung.

Mit diesen Relationen vereinfachen sich nun die früheren Resultate ausserordentlich:

Entwicklung der gewöhnlichen Dichtematrix (vgl. Kap. 32). Mit Hilfe von Lemma 2 des Anhangs ist sofort zu sehen, dass im Integral (32–14) nur die Funktion g_2 (Gl. 32–17) einen nicht-verschwindenden Beitrag gibt. Somit erhalten wir das einfache Resultat:

$$\boxed{\dot{\bar{\varphi}}(t) = -\lambda^2 \, [\bar{V}(t), [\bar{V}(t), \bar{\varphi}(t)]]} \tag{42–6}$$

Entwicklung der Karplus-Schwinger-Dichtematrix (vgl. Kap. 33). Wir beschränken uns auf den Fall «hoher Temperaturen». Aus Gl. (39–19) folgt genau analog nach kurzer Rechnung:

$$\boxed{\dot{\bar{\varphi}}(t) = \omega \, Q_0 - \lambda^2 \, [\bar{V}(t), [\bar{V}(t), \bar{\varphi}(t)]]} \tag{42–7}$$

43. n-dimensionale Hermitesche Funktionalpolynome

In vielen Problemen mit weissem gausschen Noise erweist es sich als vorteilhaft, n-dimensionale Hermitesche Funktionalpolynome einzuführen (vgl. etwa ZADEH[11]), WIENER[7]). Wir benützen als Definition der n-dimensionalen Hermiteschen Polynome diejenige von GRAD[12]). In einer funktionalen Schreibweise lauten die ersten dieser Polynome

$$\begin{aligned}
H_0 &= 1 \qquad\qquad (43\text{–}1)\\
H_1(t_j) &= r(t_j)\\
H_2(t_j, t_k) &= r(t_j)\, r(t_k) - \delta(t_j - t_k)\\
H_3(t_j, t_k, t_m) &= r(t_j)\, r(t_k)\, r(t_m) -\\
&\quad - r(t_j)\, \delta(t_k - t_m) -\\
&\quad - r(t_k)\, \delta(t_j - t_m) -\\
&\quad - r(t_m)\, \delta(t_j - t_k) \qquad \text{etc.}
\end{aligned}$$

Dabei benützen wir die Abkürzung

$$H_n(t_1, \ldots, t_n) = H\{r(t_1), \ldots, r(t_n)\} \tag{43–2}$$

Mit den Relationen (42–3) bis (42–5) ergeben sich folgende *Orthonormalitätsrelationen:*

$$\langle H_n(t_1, \ldots, t_n) \cdot H_m(\tau_1, \ldots, \tau_m) \rangle = \delta_{nm} \sum \prod_{(jk)} \delta(t_j - \tau_k) \tag{43–3}$$

Die Summe erstreckt sich wiederum über alle Möglichkeiten, aus $t_1 \ldots, t_n$ und $\tau_1, \ldots, \tau_n$ Paare zu bilden und das Produkt geht über alle Paare einer solchen Aufteilung.

Im Gegensatz zu den Funktionalen von Gl. (32–16) ist in der Hermiteschen Funktionalpolynomen (43–1) keine Zeitrichtung ausgezeichnet. Es ist nun bemerkenswert, dass in der Entwicklung (32–13) die Funktionale f_n durch die Hermiteschen Funktionale H_n ersetzt werden können. Es gilt

$$\bar{\varrho}(t) = \bar{\varphi}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n (-i)^n \int_{-\infty}^{t} dt_1 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \, H_n(t_1, \ldots, t_n) \, W_n(t_1, \ldots, t_n) \tag{43–4}$$

Die Differenz zwischen dem Ausdruck (32–13) und demjenigen von (43–4) sind alles Integrale, die nach Lemma 2 des Anhangs verschwinden. *Diese Möglichkeit der Einführung orthogonaler Polynome ist typisch für den weissen Noise und kann nicht in einfacher Weise auf stochastische Funktionen mit einem anderen Powerspektrum verallgemeinert werden.* Diese Tatsache hängt mit der ausgezeichneten Stellung des Wienerschen Masses zusammen.

44. Mittelwert und Spektrum für ein stationäres Responsefunktional

Bis jetzt benützen wir nicht, dass im Hamiltonoperator (42–1) die Operatoren H_0 und V explizite zeitunabhängig sind. Ist dies aber der Fall, so wird das Reponsefunktional stationär und die Berechnung der Spektraldichte der Response ist dann sinnvoll und in einfacher Weise möglich.

Vorteilhafterweise transformieren wir von der Wechselwirkungsdarstellung mit dem Operator S^+ (Gl. 32–2)

$$S^+ = \exp\{-iH_0 t\} \tag{44–1}$$

wieder in die Schrödingerdarstellung zurück. Wir formulieren im folgenden alle Resultate für die Karplus-Schwinger-Dichtematrix*). Die Schrödingerdarstellung von Glg. (42–7) lautet

$$\dot{\varphi}(t) = -i\,[H_0, \varphi(t)] - \lambda^2\,[[V, [V, \varphi(t)]] + \omega\, Q_0 \tag{44–2}$$

*) Wir benützen die Näherung der «hohen Temperatur» von Kap. 33 und lassen der Einfachheit halber auch den meistens verschwindend kleinen Kreuzterm zwischen Relaxation und Temperatureinfluss in Gl. (33–20) (letzter Term in der Gleichung für F_1 weg). Dies ist keine wesentliche Einschränkung; die exakte Theorie kann genau analog entwickelt werden. Wesentlich ist lediglich die Mitberücksichtigung der Relaxation in grosso modo; ohne Relaxation wäre die Existenz des Grenzwertes (44–4) nicht gesichert.

Macht man die Substitutionen (33–1) und (33–2) wieder rückgängig, so erhält man:

$$\frac{d}{dt}\langle P\rangle = -i\,[H_0, \langle P\rangle] - \lambda^2\,[V, [V, \langle P\rangle]] - \omega\{\langle P\rangle - \varkappa\,(1 - \beta\,H_0)\} \tag{44–3}$$

Da diese Differentialgleichung ein stationäres System beschreibt, muss $\langle P\rangle$ nach Abklingen des Einschwingvorganges asymptotisch zeitunabhängig werden; wir definieren

$$\Pi = \lim_{t\to\infty} \langle P\rangle \tag{44–4}$$

Da die Existenz dieses Limes aus physikalischen Gründen evident ist, können wir zu seiner Berechnung folgendes Abelsches Theorem der Laplacetransformation benützen,

$$\Pi = \lim_{p\to+0}\, p \int_0^\infty e^{-pt}\langle P(t)\rangle\, dt$$

Durch Laplacetransformation der Gleichung (44–3) folgt damit:

$$\boxed{i\,[H_0, \Pi] + \lambda^2\,[V, [V, \Pi]] = \omega\{\varkappa\,(1 - \beta\,H_0) - \Pi\}} \tag{44–3a}$$

Zur Berechnung des stationären Teils des Spektrums können wir $\langle P\rangle$ durch Π ersetzen. Unter den gemachten Annahmen sind die Gleichungen für die F_1 und F_n für die gewöhnliche und für die Karplus-Schwinger-Dichtematrix formal identisch sind (vgl. Gl. (32–10) und (32–11) mit Gl. (33–20) und (33–21)), können wir für das folgende direkt das Resultat (43–4) benützen. In der Schrödingerdarstellung lautet nun Gl. (43–4)*):

$$P(t) = \Pi + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n\,(-i)^n \int_{-\infty}^{t} dt_1 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \cdot H_n\,(t_1, \ldots, t_n)\,\cdot$$

$$\cdot\,[\overline{V}\,(t_1 - t), [\overline{V}\,(t_2 - t), \ldots, [\overline{V}\,(t_n - t), \overline{\Pi}\,(t_n - t)]\ldots]] \tag{44–5}$$

mit

$$\overline{\Pi}(t) = e^{iH_0 t}\,\Pi\,e^{iH_0 t} \tag{44–6}$$

Daraus folgt durch die Substitution $\tau_j = t - t_j$:

*) Den asymptotisch verschwindende Einschwingvorgang haben wir bereits weggelassen.

$$P(t) = \Pi + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n (-i)^n \int_0^{\infty} d\tau_1 \ldots \int_{\tau_{n-1}}^{\infty} d_n \cdot H_n (t - \tau_1, \ldots, t_j - \tau_n) \cdot$$

$$\cdot [\overline{V}(-\tau_1), [\overline{V}(-\tau_2), \ldots, [\overline{V}(-\tau_n), \overline{\Pi}(-\tau_n)] \ldots]] \qquad (44\text{–}7)$$

Zur Berechnung des quantenmechanischen Erwartungswertes $a(t)$ der Observablen A führen wir folgende Kerne ein:

$$K_0 = Sp\,\{A\,\Pi\} \qquad (44\text{–}8)$$

$$K_n(\tau_1, \ldots, \tau_n) = \lambda^n (-i)^n\, U(\tau_1)\, U(\tau_2 - \tau_1) \ldots U(\tau_n - \tau_{n-1}) \cdot$$

$$\cdot\, Sp\,\{[\overline{V}(-\tau_1), \ldots [\overline{V}(-\tau_n), \overline{\Pi}(-\tau_n)] \ldots]\, A\} \qquad (44\text{–}9)$$

wobei $U(t)$ die Einheitsstossfunktion ist,

$$U(t) = 1 \text{ für } t > 0 \qquad (44\text{–}10)$$

$$U(t) = 0 \text{ für } t < 0$$

Dann folgt für $a(t) = Sp\,\{A\,P(t)\}$ aus Gl. (44–7):

$$\boxed{a(t) = K_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \ldots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n\, K_n(\tau_1, \ldots, \tau_n)\, H_n(t - \tau_1, \ldots, t - \tau_n)} \qquad (44\text{–}12)$$

Dies ist die Entwicklung des Responsefunktionals nach stochastisch orthogonalen Polynomen.

Dank den Orthogonalitätsrelationen der Hermiteschen Orthogonalfunktionale ist nun die Berechnung des Powerspektrums von $a(t)$ sehr einfach. Wir berechnen zunächst die Korrelationsfunktion von $a(t)$ und können dann das Spektrum mit dem Wiener-Khintchineschen Satz erhalten.

Mit Hilfe der Orthogonaldarstellung (44–12) von $a(t)$, den Orthonormalitätsrelationen (43–3) und dem Lemma 2 des Anhangs erhält man nach kurzer elementarer Rechnung:

$$\langle a(t) \rangle = K_0 \qquad (44\text{–}13)$$

$$\langle a(x)\, a(y) \rangle = k(x - y) \quad \text{(Definition der Korrelationsfunktion)} \qquad (44\text{–}14)$$

$$k(\tau) = |K_0|^2 + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \ldots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n\, K_n(t_1, \ldots, t_n)\, K_n^*(t_1 + \tau, \ldots, t_n + \tau) \qquad (44\text{–}15)$$

Nach WIENER-KHINTCHINE ist das Powerspektrum $p(\Omega)$ die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion $k(\tau)$

$$p(\Omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} k(\tau)\, e^{-i\Omega\tau}\, d\tau = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(\Omega) \tag{44–16}$$

$$p_n(\Omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{-i\Omega\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \ldots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n\, K_n(t_1, \ldots, t_n)\, K_n^*(t_1 + \tau, \ldots, t_n + \tau) \tag{44–17}$$

Vorteilhaft führt man die n-dimensionale Fouriertransformierten der Kerne K_n ein:

$$L_n(\Omega_1, \ldots, \Omega_n) = (1/2\pi)^n \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \ldots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n\, K(t_1, \ldots, t_n)\, e^{i(\Omega_1 t_1 + \cdots + \Omega_n t_n)} \tag{44–18}$$

Damit findet man nach kurzer elementarer Rechnung für das Powerspektrum $p(\Omega)$

$$p(\Omega) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(\Omega) \tag{44–19}$$

$$p_n(\Omega) = (2\pi)^n \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \ldots \int_{-\infty}^{\infty} d\,\Omega_{n-1}\, |L_n(\Omega_1, \Omega_2, \ldots, \Omega_{n-1}, \Omega - \Omega_1 - \ldots - \Omega_{n-1})|^2 \tag{44–20}$$

In genau analoger Weise können aus der Orthogonalstellung (44–12) andere stochastische Invarianten berechnet werden.

5. Einige Bemerkungen über die Natur der Reihenentwicklungen dieser Arbeit

Im Gegensatz zu der üblichen Volterra-Entwicklung der Dichtematrix sind die Reihenentwicklungen dieser Arbeit weder Entwicklungen für kleine Zeiten noch Approximationen für kleine Störungen V.

Wir werden in einer folgenden Arbeit an einem Beispiel explizite zeigen, dass man die höheren Terme der Entwicklung immer dann vernachlässigen darf, wenn $\sigma T \ll 1$ ist, wobei T eine durch

$$\frac{1}{T} = \omega + \frac{1}{T_s}$$

definierte Relaxationszeit ist. T_s ist eine für die stochastische Funktion $s(t)$ charakteristische Korrelationszeit. *Es ist zu beachten, dass unsere Entwicklung nicht eine Potenzreihenentwicklung nach σ ist;* es werden bereits in den ersten Näherungen alle Ordnungen partiell mitberücksichtigt. Diese Entwicklung ist besonders zur Berechnung von Linienverbreiterungen und level-shifts geeignet, die bekanntlich mit einer Polynomapproximation in σ nicht erhalten werden können.

Der in Kapitel 4 diskutierte Spezialfall liegt deshalb besonders einfach, weil für weissen Noise die Korrelationszeit T_s und damit auch T null wird und damit die Entwicklung nach Potenzen von T abbricht. Bezüglich dem Wienerschen Mass reduzieren sich dann unsere Approximationen auf eine Orthonormalentwicklung nach Hermiteschen Orthogonalfunktionen. Eine solche Entwicklung hat gegenüber einer Volterra-Entwicklung die analogen Vorteile, die eine Entwicklung nach Hermiteschen Polynomen gegenüber einer Potenzreihenentwicklung hat. Eine Entwicklung nach Hermiteschen Funktionalen ist physikalisch sinnvoll, da die «Fourierkoeffizienten» dieser Entwicklung experimentell unabhängig voneinander bestimmt werden können. Solche Verfahren sind in der Elektronik wohlbekannt (man vgl. etwa WIENER[7]), ZADEH[11]) usw), und können auch auf allgemeinere Fälle ausgedehnt werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die experimentelle Bestimmung von Transferfunktionen mit weissem Noise als Input das ideale Hilfsmittel zur Untersuchung nicht-linearer Systeme ist.

Da die Koeffizienten einer hermiteschen Orthogonalentwicklung experimentell einen wohldefinierten Sinn haben, lässt sich die Konvergenz einer solchen Entwicklung oft physikalisch leicht diskutieren. In vielen physikalischen Systemen wird diese Entwicklung ausgezeichnet konvergent sein.

Anhang 1

Lemma über stochastische Operatorendifferentialgleichungen)*

In Verallgemeinerung einer Methode von KRYLOV und BOGOLIUBOV[13]) wurde von BOGOLIUBOV und MITROPOLSKII[6]) eine allgemeine Methode zur asymptotischen Entwicklung nichtlinearer Differentialgleichungen ausgearbeitet (man vgl. auch die Referate[14]) und [15])). Das folgende Lemma basiert auf diesen Arbeiten; jedoch benutzen wir als Mittelwertsbildung nicht den Zeitmittelwert, sondern den Ensemblemittelwert einer stochastischen Funktion.

---

*) Ein Resumé über neuere Ergebnisse bei der Behandlung stochastischer Differentialgleichungen gab U. GRENANDER in dem «HARALD CRAMER Volume»[29]).

Lemma 1

Es sei $V(t)$ ein zeitabhängiger stochastischer hermitescher Operator mit dem Ensemblemittelwert Null,

$$V(t) = 0 \tag{A–1}$$

$V(t)$ soll einen stationären stochastischen Prozess beschreiben und es sei vorausgesetzt, dass jedes Funktional von $V(t)$ wiederum einen *stationären* stochastischen Prozess darstellt. Es sei weiter σ eine reelle Zahl und $Q(t)$ eine Funktion des Operators $\sigma\, V(t)$. Der Operator $R(t)$ sei durch folgende Operatoren-Differentialgleichung definiert:

$$\dot{R}(t) = -i\,\sigma\,[V(t),\, R(t)] + Q(t)$$

$$R(T) = R_0 \tag{A–2}$$

Formal gilt dann für die Lösung diese Differentialgleichung:

$$R(t) = \varphi(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n F_n(t) \tag{A–3}$$

mit

$$\langle R(t) \rangle = \varphi(t);\ \langle F_n(t) \rangle = 0 \tag{A–4}$$

Dabei ist der Mittelwert $\varphi(t)$ die Lösung folgender nicht-stochastischer Integro-Differentialgleichung:

$$\dot{\varphi}(t) = \langle Q(t) \rangle - i \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n \langle [V(t), F_{n-1}(t) \rangle \tag{A–5}$$

$$\varphi(\mathrm{W}) = \mathrm{R}_0$$

Die F_u sind rekursiv gegeben durch

$$F_n(t) = -i \int_T^t \{[V(\tau), F_{n-1}(\tau)] - \langle [V(\tau), F_{n-1}(\tau)] \rangle\}\, d\tau +$$

$$+ \int_T^t \{Q_n(\tau) - \langle Q_n(\tau) \rangle\}\, d\tau \quad \text{für} \quad n > 1 \tag{A–6}$$

$$F_1(t) = -i \int_T^t [V(\tau), \varphi(\tau)]\, d\tau + \int_T^t \{Q_1(\tau) - \langle Q_1(\tau) \rangle\}\, d\tau \tag{A–7}$$

Dabei sind die Q_n aus der Potenzreihenentwicklung von $Q(t)$ nach Potenzen von σ definiert,

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n Q_n$$

Alle Relationen gelten nur formal; Konvergenzfragen müssen von Fall zu Fall abgeklärt werden. Gemäss der Stationaritätsvoraussetzung sind die stochastischen Invarianten von der Wahl des Anfangswertes T nur über den deterministischen Teil R_0 der Anfangsbedingung abhängig.

Beweis von Lemma 1

Zur Lösung der Differentialgleichung (A-2) spalten wir zunächst von $R(t)$ den Mittelwert $\varphi(t) = \langle R(t) \rangle$ ab und definieren ein Funktional F durch folgende Relation

$$R(t) = \varphi(t) + F\{\varphi(t)\} \tag{A–8}$$

$F\{\varphi(t)\}$ ist ein zeitabhängiges stochastisches Operatorenfunktional, das definitionsgemäss den Ensemblemittelwert Null hat,

$$\langle F\{\varphi(t)\} \rangle = 0 \tag{A–9}$$

Setzt man Gl. (A-8) und (A-9) in die Differentialgleichung (A-2) ein, so folgt:

$$\dot{\varphi}(t) + \frac{\partial}{\partial t} F\{\varphi(t)\} = -i\sigma\,[V(t), \varphi(t)] - i\sigma\,[V(t), F\{\varphi(t)\}] + Q(t) \tag{A–10}$$

Da $\varphi(t)$ eine nichtstochastische Grösse ist, folgt durch Mittelwertbildung aus Gl. (A-10) unter Berücksichtigung von Gl. (A-1) und (A-9):

$$\dot{\varphi}(t) = -i\sigma\,\langle [V(t), F\{\varphi(t)\}] \rangle + \langle Q(t) \rangle \tag{A–11}$$

Durch Subtraktion dieser Gleichung von Gl. (A-10) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F\{\varphi(t)\} - i\sigma\,[V(t), \varphi(t)] - i\sigma\,[V(t), F\{\varphi(t)\}] + \\ + i\,\sigma\,\langle [V(t), F\{\varphi(t)\}] \rangle + Q(t) - \langle Q(t) \rangle \end{aligned} \tag{A–12}$$

Diese Funktionalgleichung in $\varphi(t)$ ist eine Identität und kann für eine beliebige, hinreichend reguläre Argumentfunktion $\Phi(t)$ gelöst werden. Gl. (A-12) mit $\Phi(t)$ als Argument lautet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F\{\Phi(t)\} = -i\sigma\,[V(t), \Phi(t)] - i\sigma\,[V(t), F\{\Phi(t)\}] + \\ + i\sigma\,\langle [V(t), F\{\Phi(t)\}] \rangle + Q(t) - \langle Q(t) \rangle \end{aligned} \tag{A–12a}$$

Zur Lösung dieser Funktionalgleichung entwickeln wir alle Grössen nach Potenzen von σ,

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n F_n \tag{A–13}$$

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n Q_n \tag{A–14}$$

Die Gl. (A-12a) ergibt dann durch Koeffizientenvergleich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_n\{\Phi(t)\} = -i\delta_{n1}\,[V(t), \Phi(t)] - i\,[V(t), F_{n-1}\{\Phi(t)\}] + i\,\langle [V(t), F_{n-1}\{\Phi(t)\}] \rangle + \\ + Q_n(t) - \langle Q_n(t) \rangle \end{aligned} \tag{A–15}$$

Wegen (A-1) ist $Q_0(t) = \langle Q_0(t) \rangle$, somit $F_0 = 0$. Die Integration von (A-15) ergibt für $n = 1$ (als Argument schreiben wir nun wieder φ)

$$F_1\{\varphi(t)\} = F_1\{\varphi(T)\} - i\int_T^t [V(\tau), \varphi(\tau)]\, d\tau + \int_T^t \{Q_1(\tau) - \langle Q_1(\tau)\rangle\}\, d\tau \tag{A–16}$$

und für $n > 1$

$$F_n\{\varphi(t)\} = F_n\{\varphi(T)\} - i\int_T^t [V(\tau), F_{n-1}\{\varphi(\tau)\}]\, d\tau +$$

$$+ i\int_T^t \langle [V(\tau), F_{n-1}\{\varphi(\tau)\}]\rangle\, d\tau + \int_T^t \{Q_n(\tau) - \langle Q_n(\tau)\rangle\}\, d\tau \tag{A–17}$$

Es ist wohlbekannt (vgl. [7]), [16]), dass die stochastischen Invarianten eines stationären stochastischen Prozesses unabhängig von einer speziellen Wahl von Anfangsbedingungen sind. Wir dürfen daher ohne Einschränkung der Allgemeinheit die Wahl $V(T) = 0$ und damit $F_n\{\varphi(T)\} = 0$ treffen. Damit sind alle Aussagen von Lemma 1 bewiesen.

Die Konvergenz dieser Entwicklung muss von Fall zu Fall geprüft werden; Lemma 1 gibt daher nur formal richtige Relationen. Oft wird es sich um Entwicklungen von asymptotischem Charakter handeln.

Anhang 2

Lemma 2)*

Es sei $F(t_1, t_2, \ldots, t_{2n})$ eine beschränkte Operatorfunktion und $\delta(t)$ sei die Diracsche Deltafunktion. Weiter sei $t_{j_1}, \ldots, t_{j_n}, t_{k_1}, \ldots, t_{k_n}$ irgend eine Permutation der Grössen $t_1, t_2, \ldots, t_{2n}$. Das Integral $I(t)$

$$I(t) = \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int_{-\infty}^{t_{2n-1}} dt_{2n} \cdot F(t_1, t_2, \ldots, t_{2n}) \prod_{s=1}^{n} \delta(t_{j_s} - t_{k_s})$$

hat dann den Wert

$$I(t) = \int_{-\infty}^{t} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \ldots \int_{-\infty}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \cdot F(\tau_1, \tau_1, \tau_2, \tau_2, \ldots, \tau_n, \tau_n)$$

falls $|j_s - k_s| = 1$ für alle s

und

$I(t) = 0$ für alle anderen Permutationen.

Beweisskizze:

Man beginne mit den Integrationen bei t_{2n}. Solange die Paare (j_s, k_s) die chronologische Reihenfolge $t_{2n} \leqq t_{2n-1} \leqq \ldots$ aufweisen, sind die betreffenden Integrationen sofort elementar ausführbar. Bei der ersten Abweichung von der chronologischen Reihenfolge ergibt das betreffende Integral Null.

---

*) Formulierung und Beweis dieses Lemmas verdanke ich Herrn Dipl. Ing. R. Ernst.

Anhang 3

Quantenstatistische Relaxationstheorie

Der in dieser Arbeit benützte Formalismus kann zu einer einheitlichen und strengen Begründung der verschiedenen quantenstatistischen Relaxationstheorien dienen (vgl. WANGSNESS und BLOCH[17]), ANDERSON[18]), KUBO und TOMITA[3]), AYANT[19]), FANO[20])[21])[22]), KUBO[4]), BLOCH[23])[24]), REDFIELD[25]), JAYNES[26]).

Wir betrachten ein quantenmechanisches System A (Hamiltonoperator H_A aus dem Operatorenbereich $\mathfrak{B}_A$ des Hilbertraums $\mathfrak{H}_A$, das durch die Wechselwirkung H_{AB} an ein makroskopisches System B (Hamiltonoperator H_B aus dem Operatorenbereich $\mathfrak{B}_B$ des Hilbertraums $\mathfrak{H}_B$) gekoppelt sei.

Der Gesamt-Hamiltonoperator ist also

$$H = H_A + H_B + H_{AB} \tag{A–19}$$

$$H_A \in \mathfrak{B}_A, \; H_B \in \mathfrak{B}_B, \; H_{AB} \in \mathfrak{B}_A \times \mathfrak{B}_B \tag{A–20}$$

$E(X)$ bezeichne den quantenstatistischen Erwartungswert einer Observablen X. Da das System B makroskopisch ist, zeigt der quantenstatistische Erwartungswert einer Observablen X_B aus dem System B praktisch keine Streuung, d. h.

$$E\{X_B - E(X_B)\}^2 \approx 0, \text{ falls } X_B \in \mathfrak{B}_B \tag{A–21}$$

somit gilt also

$$E(\prod_n X_n) \approx \prod_n E(X_n), \text{ falls } X_n \in \mathfrak{B}_B \tag{A–22}$$

Der Wechselwirkungsoperator H_{AB} kann immer geschrieben werden als

$$H_{AB} = \sum_n V_n W_n \text{ mit } V_n \in \mathfrak{B}_A \text{ und } W_n \in \mathfrak{B}_B \tag{A–23}$$

Definitionsgemäss ist $\mathfrak{H}_A \cap \mathfrak{H}_B = 0$, somit ist $E(X) = E_A\{E_B(X)\}$, wobei für die Erwartungswertbildung E_A resp. E_B die Spurbildung nur über den Hilbertraum $\mathfrak{H}_A$ resp. $\mathfrak{H}_B$ zu erstrecken ist.

Die Gleichung der Dichtematrix des Gesamtsystems

$$i\,\dot{\varrho} = [H_A + H_B + \sum_n V_n W_n, \varrho] \tag{A–24}$$

lautet in der Wechselwirkungsdarstellung des Operators H_B:

$$i\,\dot{\tilde{\varrho}} = [H_A + \sum_n V_n \tilde{W}_n, \tilde{\varrho}] \tag{A–25}$$

mit

$$\tilde{\varrho} = e^{iH_B t}\,\varrho\, e^{-iH_B t}, \quad \tilde{W}_n = e^{iH_B t}\, W_n\, e^{-iH_B t} \tag{A–26}$$

Der Erwartungswert einer Observablen $X_B \in \mathfrak{B}_B$ des makroskopischen Systems B muss unabhängig von dem Zustand des «kleinen» Systems A sein. Dies ist nur möglich, wenn die Dichtematrix ϱ (approximativ) separabel ist

$$\varrho(t) = \varrho_A(t) \cdot \varrho_B(t), \quad \varrho_A \in \mathfrak{B}_A, \varrho_B \in \mathfrak{B}_B \tag{A–27}$$

Da die Spuren von Dichtematrizen auf eins normiert sind, folgt

$$\varrho_A(t) = Sp_B\{\varrho(t)\} \tag{A–28}$$

Durch Spurbildung über den Hilbertraum B folgt bei Berücksichtigung von (A–22) (A–27) und (A–28) aus Gl. (A–25):

$$\boxed{\begin{aligned} & i\,\dot{\varrho}_A(t) = [H_A + \sum_n s_n(t)\, V_n, \varrho_A(t)] && \text{(A–29)} \\ & \text{mit } s_n(t) = E_B\{e^{iH_B t}\, W_n\, e^{-iH_B t}\} && \text{(A–30)} \end{aligned}}$$

Eine Observable $X_A \in \mathfrak{B}_A$ ergibt somit den Erwartungswert

$$X_A = Sp\{X_A\, \varrho(t)\} = Sp_A\{X_A\, \varrho_A(t)\} \tag{A–31}$$

d. h. die Dichtematrix $\varrho_A(t)$ beschreibt das System A vollständig. Da über das makroskopische System B keine exakten Kenntnisse zugänglich sind, sind auch die c-Zahlfunktionen $s_n(t)$ nicht bekannt. Darüber, dass die Funktionen $s_n(t)$ ausgezeichnete Approximationen zu stochastischen Zeitfunktionen sind, kann wohl kein Zweifel bestehen. *Um in unserem Formalismus die Relaxation eines quantenmechanischen Systems mit einem makroskopischen System zu beschreiben, ist nur eine einzige Annahme nötig: die Interpretation der $s_n(t)$ als stochastische Funktionen.*

Die übrigen Relationen, wie Gl. (A–22), (A-27) sind nicht eigentlich als Voraussetzungen zu werten, sondern eher als Definitionen eines makroskopischen Systems.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit geben mit (A29) sofort eine Verallgemeinerung der «Boltzmann»-Gleichung von Wangsness und Bloch und erlauben eine Diskussion der Gültigkeitsgrenzen der Blochschen Relaxationstheorie.

Ich danke den Herren Professoren Hs. H. GÜNTHARD und R. JOST für die kritische Durchsicht und Diskussion dieser Arbeit. Die Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften und durch die Firma Hoffmann-La Roche u. Cie., AG, Basel, sei auch hier bestens verdankt.

Literaturverzeichnis

1) R. KARPLUS und J. SCHWINGER, Phys. Rev. *73*, 1020 (1948).
2) R. ERNST und H. PRIMAS, *Kernresonanzspektroskopie mit stochastischen Hochfrequenzfeldern*, in Vorbereitung.
3) R. KUBO und K. TOMITA, J. Phys. Soc. Japan *9*, 888 (1954).
4) R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan *9*, 935 (1954); *12*, 570 (1957).
5) V. VOLTERRA, *Theory of Functionals*, Dover Edition (New York 1959).
6) N. N. BOGOLIUBOV und YU. A. MITROPOLSKII, *Asymptotic methods in the theory of nonlinear oscillations* (Russisch), (Moscow 1955/1958).
7) N. WIENER, *Nonlinear Problems in Random Theory* (Wiley 1958).
8) R. N. CAMERON und W. T. MARTIN, Annals of Math. *48*, 385 (1947).
9) I. M. GELFAND und A. M. JAGLON, Fortschr. Physik *5*, 518 (1957).
10) M. KAC, *Probability and Related Topics in Physical Science*, (Interscience, 1959).
11) L. A. ZADEH, 1957, IRE Wescon Convention Record, Part 2, p. 105.
12) H. GRAD, Commun. Pure and Appl. Math. *2*, 325 (1949).
13) N. KRYLOV und N. BOGOLIUBOV, *Introduction to Non-Linear Mechanics* (Princeton 1943).
14) S. LEFSCHETZ, Math. Revs. *17*, 368 (1956).
15) N. MINORSKY, in *Surveys in Applied Mathematics*, Vol. 2, p. 147 (Wiley 1958).
16) J. L. DOOB, *Stochastic Processes* (Wiley 1953).
17) R. K. WANGSNESS und F. BLOCH, Phys. Rev. *89*, 728 (1953).
18) P. W. ANDERSON, J. Phys. Soc. Japan *9*, 316 (1954).
19) Y. AYANT, J. Physique et Radium *16*, 411 (1955).
20) U. FANO, Phys. Rev. *96*, 869 (1954).
21) U. FANO, Phys. Rev. *99*, 660 (1955).
22) U. FANO, Rev. Mod. Phys. *29*, 74 (1957).
23) F. BLOCH, Phys. Rev. *102*, 104 (1956).
24) F. BLOCH, Phys. Rev. *105*, 1206 (1957).
25) A. G. REDFIELD, IBM Journal *1*, 19 (1957).
26) E. T. JAYNES, Phys. Rev. *108*, 171 (1957).
27) W. BERNARD, H. B. CALLEN, Rev. Mod. Phys. *31*, 1017 (1959).
28) M. LAX, Rev. Mod. Phys. *32*, 25 (1960).
29) U. GRENANDER (Editor), *Probability and Statistics, (The Harald Cramer Volume)* (Almqvist & Wiksell, und Wiley, 1959), p. 108 ff.