

Mehrteilchen-Dichteoperatoren als multilineare Objekte

[Christian W. Müller](#)

Dissertation
der Universität Konstanz
Fakultät für Chemie

Referenten:	Prof. Dr. F. W. Metz
	Prof. Dr. R. Klein

Konstanz 1996

Volltext im Format PDF(804 KB)

Diese Arbeit ist auch als Verlagspublikation erschienen
[C.-Müller-Verlag](#) Konstanz. ISBN 3-931421-06-6

Christian W. Müller

Mehrteilchen-Dichteoperatoren als multilineare Objekte

Dissertation

Dissertation der Universität Konstanz
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 1996
Referent: Prof. Dr. F. W. Metz
Referent: Prof. Dr. R. Klein

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek:

Müller, Christian W.:

Mehrteilchen-Dichteoperatoren als multilineare Objekte /

Christian W. Müller. - Konstanz : Müller, 1996

Zugl.: Konstanz, Univ., Diss., 1996

ISBN 3-931421-06-6

ISBN 3-931421-06-6

Alle Rechte beim Autor.

Copyright 1996 by Christian Müller Verlag, Konstanz

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1992 bis Februar 1996 unter Betreuung von Prof. Dr. Fritz W. Metz an der Fakultät für Chemie der Universität Konstanz durchgeführt. Die Aufgabenstellung bestand in der Anwendung von multilinearen Operatoralgebren in der theoretischen Chemie, insbesondere der Untersuchung des N-Darstellungproblems.

Meinem Lehrer, Prof. Dr. Fritz W. Metz, danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, und für die stets anregenden wissenschaftlichen Diskussionen, die bei der vorliegenden Arbeit maßgeblich waren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinen Freunden, meinen Kolleginnen und Kollegen für all ihre freundschaftlichen Aufmunterungen, ihre praktische Hilfe und ihre Geduld bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Konstanz, Februar 1996

C. W. Müller

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	iii
Einleitung	1
1 Mehrelektronensysteme	5
1.1 Einteilchenzustände und Spinorbitale	5
1.2 Permutationssymmetrie	6
1.3 Fockraum und zweite Quantisierung	8
1.4 Äußere Algebra von Zustandsvektoren	10
1.5 Zustände in der Binärdarstellung	13
1.6 Mehrelektronenoperatoren	14
1.7 Erwartungswerte mit Ein- und Zweielektronenoperatoren	16
1.8 N-Darstellbarkeitsproblem	17
2 Multilineare Operatoralgebra	19
2.1 Gemischte äußere Algebra	19
2.2 Superoperatoren	21
2.3 Erwartungswerte und reduzierte Dichteoperatoren	24
2.4 Eine orthogonale Zerlegung von Operatorräumen	25
2.5 Projektoren auf einzelne Konfigurationen	26
3 Kontraktion und Expansion	28
3.1 Abstandsgeometrie von Übergangselementen	28
3.2 Superoperatoren B_k und \bar{B}_k	31
3.3 Struktur der Superoperatoren B_k und \bar{B}_k	33
3.4 Pseudoinverse von Kontraktionsoperatoren $i(\bar{t}^k)$	36

3.5	Kontraktion und Expansion in der Binärdarstellung	43
3.6	Darstellung der Abstandsgeometrie durch Graphen	47
4	Spinoperatoren	49
4.1	Spinorbitalbasis	49
4.2	Spinoperatoren	50
4.3	Projektoren auf Zuständen mit definierter Multiplizität	54
5	Quasispin	57
5.1	Quasispin von Diagonalelementen	57
5.2	Quasispin von Außerdiagonalelemente	58
5.3	Quasispinangepaßte Basis	60
6	Darstellbarkeit von Dichteoperatoren	63
6.1	Q-Bedingungen	65
6.2	Operatoremorphismen	67
6.3	N-Darstellbarkeit von 1-Dichteoperatoren	68
6.4	Geometrie von Dichteoperatoren	69
6.5	Die Entropie als Maß für Reinheit	71
6.6	Hinreichende Bedingungen für Vektordarstellbarkeit	72
6.7	Kriterien für die Positivität von Operatoren	74
7	Direkte Variationsverfahren	76
7.1	Näherung mit einer einzigen Konfiguration	76
7.2	Variation von darstellbaren 1-Operatoren	78
8	Dichteoperatoren von kohärenten Zuständen	83
8.1	Thouless-Zustände	84
9	Symmetrische Algebra	89
9.1	Symmetrische Algebra von Zustandsvektoren	89
9.2	Kohärente Bosonenzustände	91
9.3	Symmetrische Operatoralgebra	91
10	Zusammenfassung	93

A	Formeln für die multilineare Operatoralgebra	96
A.1	Rechnen mit μ -Potenzen	96
A.2	Formeln für Einheitsoperatoren	96
A.3	Die Poincaré-Dualität	97
A.4	Skalarprodukte	97
A.5	Formeln für Kompositionsprodukte	98
A.6	Formeln für die Kontraktion	98
A.7	Zerlegung von Operatoren in orthogonalen Anteile	100
A.8	Vertauschung des Kompositions- und μ -Produkts	101
A.9	Allgemeine Kontraktionen	102
B	Singularwertzerlegung	104
C	Graphen	108
C.1	Abstandstransitive Graphen	108
C.2	Johnson-Graphen	111
C.3	Die Johnson-Graphen $J(n, 1)$ und $J(n, 2)$	116
	Literaturverzeichnis	118
	Symbolverzeichnis	122
	Sachverzeichnis	124

Einleitung

In der Quantenchemie und Molekülphysik ist es häufig nötig, den energetisch niedrigsten Zustand eines Moleküls oder Atoms, den sogenannten Grundzustand, zu berechnen. Dieser Grundzustand kann für Mehrelektronensysteme nur näherungsweise bestimmt werden. Prominente Näherungen vernachlässigen relativistische Effekte oder Anteile der Bewegung der Kerne. Mit diesen Näherungen kann ein Molekül als eine Anzahl von gegenseitig Coulomb-wechselwirkenden Elektronen im statischen Feld der Kerne geschrieben werden. Alle elektronischen Eigenschaften eines Moleküls lassen sich dann als Erwartungswerte von Ein- und Zweielektronen-Operatoren berechnen.

Um die Antisymmetrie der Elektronen entsprechend dem Pauli-Prinzip zu berücksichtigen, werden in der Quantenchemie Zustandsfunktionen traditionell als Linearkombination von Slaterdeterminanten angesetzt. Eine kompaktere Darstellung erlaubt die zweite Quantisierung, bei der eine Algebra von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren die Antisymmetrie garantiert. Es stellt sich die Frage, ob die Antisymmetrie der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren nicht direkt auf die Zustände übertragen werden kann. Als Alternative zu den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren kann dann gleich mit den Mehrelektronenzuständen gerechnet werden.

Wenn der Zustand eines Moleküls durch die experimentellen Bedingungen nicht eindeutig festgelegt ist, benötigt man einen Dichteoperator ρ zur Beschreibung. Erwartungswerte von Observablen A erhält man als Spur des Produkts $A\rho$. Für N Elektronen und Ein- und Zweielektronen-Wechselwirkungen hat man $N - 2$ nicht relevante Elektronenkoordinaten, über die vorab gespurt werden kann. Die Menge der vorgespurten Dichteoperatoren, der sogenannten reduzierten Dichteoperatoren Γ , besitzt eine komplizierte Topologie. Wenn sie bekannt wäre, ließen sich Grundzustände deutlich einfacher berechnen. Mit einem Hamiltonoperator H wäre hierfür die Spur von $H\Gamma$ durch Variation von Γ über die Menge der reduzierten Dichteoperatoren zu minimieren. Die Schwierigkeit, die Menge der reduzierten Dichteoperatoren einfach zu charakterisieren wird als N -Darstellbarkeitsproblem bezeichnet. Bislang konnte das Problem nicht befriedigend gelöst werden.

Mit Mehrteilchenoperatoren wurde bisher am einfachsten im Formalismus der zweiten Quantisierung gerechnet. Solche Rechnungen werden mit wachsender Teilchenzahl rasch unübersichtlich, da immer Paare von Produkten von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beachtet werden müssen. Hinzu kommt, daß bei Elektronen die Reihen-

folge der Operatoren zu beachten ist. Es soll der Frage nachgegangen werden, ob die Antisymmetrie der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auf Mehrelektronenoperatoren übertragen werden kann. Greub und Vanstone zeigten, wie lineare Abbildungen auf äußeren Algebren selbst als multilineare Objekte zu verstehen sind und wie mit ihnen gerechnet werden kann. Erste Überlegungen zeigen, daß unter anderem das komplizierte Vorspuren von Dichteoperatoren in diesem Formalismus als gemischtes inneres Produkt mit Einheitsoperatoren geschrieben werden kann. In dieser Dissertation soll die multilineare Algebra von Greub auf Probleme der Quantenchemie angewendet werden.

Im ersten Kapitel wird zunächst eine Übersicht über grundlegende Konzepte gegeben und diese in Beziehung zu den traditionellen Verfahren gesetzt. Es wird gezeigt, wie mit Mehrelektronenzuständen gerechnet werden kann. Im zweiten Kapitel werden die wesentlichen Rechenregeln für die gemischte äußere Algebra, zu der alle Mehrelektronenoperatoren gehören, behandelt. Bei den Operatoren gibt es zwei verschiedene Verknüpfungen. Die eine ist die Komposition, die Aufeinanderfolge von Operatoren, die andere wird durch das Grassmann-Produkt der Zustandsvektoren induziert. Die Kontraktion von Operatoren und ihre duale Operation, die Expansion, sind lineare Abbildungen von Operatoren auf Operatoren, sogenannte Superoperatoren. Ein weiterer wichtiger Superoperator ist die Poincaré-Abbildung, bei der Elektronensysteme auf Systeme von Lochzuständen abgebildet werden. Durch Kombination dieser drei Typen von Superoperatoren können interessante Rechenregeln gefunden werden, die unter anderem auch für das N -Darstellbarkeitsproblem von Nutzen sind.

Als Anwendung der multilinearen Operatoralgebra wird die Kontraktion und Expansion von Dichteoperatoren im Detail untersucht. Einige hiermit verknüpfte Fragen sollen beantwortet werden:

- Welche Vorteile bringt die gegenüber der zweiten Quantisierung kompaktere Darstellung von Mehrteilchenoperatoren im Hinblick auf die Kontraktion und Expansion von Dichteoperatoren?
- Kann die Kontraktion und Expansion umgekehrt werden?
- Kann der Raum der N -Elektronenoperatoren mit seinen $\binom{r}{N}^2$ Basiselementen, wenn r die Dimension des Einelektronenraums ist, geeignet zerlegt werden?

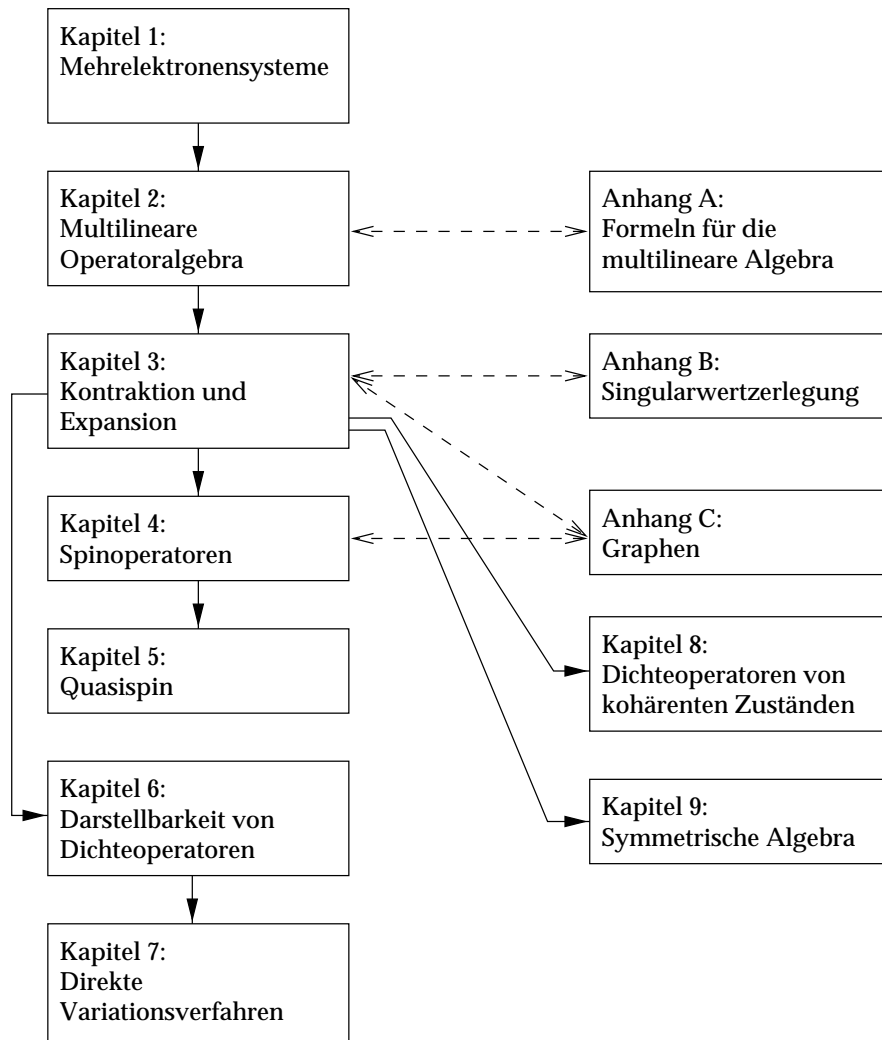
Die Beantwortung dieser Fragen wurde auf mehrere Kapitel verteilt. Das dritte Kapitel befaßt sich mit der Kontraktion und Expansion und der Berechnung ihrer Inversen. Im vierten Kapitel wird mit den Methoden der multilinearen Algebra ein einfaches Verfahren zur Konstruktion von Zuständen mit definierter Multiplizität vorgestellt.

In den Mehrelektronendichteoperatoren liegen zwei weitere, spin-analoge Strukturen verborgen, die bei der Kontraktion und Expansion eine wichtige Rolle spielen. Dieser Zusammenhang mit Spinzuständen für mehrere Elektronen wird im fünften Kapitel aus der Sicht der multilinearen Algebra betrachtet.

Ein weiterer Teil der Arbeit ist dem N -Darstellbarkeitsproblem und Rechnungen mit reduzierten Dichteoperatoren gewidmet. Hier stellen sich einige Fragen, deren Beantwortung in den Kapiteln sechs bis neun erfolgt:

- Ergeben sich aus der Multilinearität von Mehrelektronenoperatoren neue notwendige oder hinreichende Bedingungen für N -Darstellbarkeit?
- Bislang sind selbst für N -darstellbare Eielektronenoperatoren kaum brauchbare Variationsverfahren bekannt. Erlauben die kompakten Rechnungen mit der multilinearen Operatoralgebra hier neue Einsichten? Wie ist der Variationsansatz von Valdemoro (1992) in diesem Zusammenhang zu sehen?
- Bei Verwendung von kohärenten Zuständen läßt sich die Zeitentwicklung von Systemen besonders einfach behandeln. Öffnen die kohärenten Zustände von Mehrelektronensystemen einen neuen Zugang zum N -Darstellbarkeitsproblem?
- Moleküle sind niemals wirklich isoliert. Die Wechselwirkung mit äußeren, elektromagnetischen Feldern kann nicht abgeschaltet werden. Wie kann das äußere elektromagnetische Feld und die Bewegung der Kerne konsistent in der Sprache der multilinearen Algebra mit einbezogen werden?

Da die einzelnen Kapitel dieser Dissertation das Studium der vorhergehenden teilweise voraussetzen, zeigt nachstehender Kapitelbaum die gegenseitigen Abhängigkeiten zum besseren Verständnis der Mehrteilchendichteoperatoren als multilineare Objekte.



1. Mehrelektronensysteme

1.1 Einteilchenzustände und Spinorbitale

In der Quantenmechanik werden gewöhnlich die Zustände eines einzelnen Teilchens durch normierte Vektoren $|\phi\rangle$ im Hilbertraum \mathcal{H} , den *Zustandsvektoren*, dargestellt.¹ Je nach Wahl einer Basis vom Hilbertraum \mathcal{H} gelangt man zu bestimmten Darstellungen, in denen praktische Rechnungen durchgeführt werden. Am bekanntesten ist die *Ortsdarstellung* für spinlose Teilchen, in der eine Basis von \mathcal{H} durch dreidimensionale Ortsvektoren $|r\rangle$ mit $r \in \mathbb{R}^3$ gekennzeichnet wird.² Die Zuordnung $r \mapsto \langle r | \phi \rangle = \phi(r) \in \mathbb{C}$ definiert eine *Zustandsfunktion* oder *Orbital*, sie ist eine komplexwertige, quadratintegrale Funktion auf \mathbb{R}^3 .

Für Teilchen mit Spin s ist die Kennzeichnung durch Ortskoordinaten r nicht ausreichend, man nimmt eine Richtung $n: S^2 \mapsto \mathbb{R}^3$ hinzu. Die sogenannten *Spinorbitale* können in diesem Fall in eine *Ortsfunktion* $\phi(r)$ und eine *Spinfunktion* $\chi(n)$ zerlegt werden:

$$\langle r, n | \psi \rangle = \psi(r, n) = \phi(r) \chi(n), \quad r = (x, y, z) \in \mathbb{R}^3, \quad n: S^2 \mapsto \mathbb{R}^3. \quad (1.1)$$

Die Spinfunktion $\chi(n)$ ist für Teilchen mit Spin s komplexe, $(2s+1)$ -dimensionale vektorwertige Funktionen der Richtung n . Für ein Elektron mit Spin $s = 1/2$ ist $\chi(n)$ ein zweidimensionaler komplexer Vektor, der durch seine Koordinaten in einer konventionellen Basis

$$\chi(\mathbf{e}_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi(-\mathbf{e}_z) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

eindeutig bestimmt ist. Das führt auf zweidimensionale, komplexe Koordinatenvektoren

$$\chi(n) = \begin{pmatrix} \alpha(n) \\ \beta(n) \end{pmatrix}, \quad |\alpha| + |\beta| = 1, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}. \quad (1.3)$$

¹P. A. M. Dirac führte das *Ket*-Symbol $|\phi_i\rangle$ und das *Bra*-Symbol $\langle\phi_i|$ für duale Vektoren ein. Mit ihnen werden Skalarprodukte $\langle\phi_i|\phi_j\rangle$ gebildet.

²Die überabzählbare Menge der Indexvektoren muß dabei geeignet eingeschränkt werden. Das kann mittels einer Gitterung des \mathbb{R}^3 mit verschwindender Intervalllänge geschehen oder durch eine Einschränkung des Raums der Zustandsvektoren auf besonders schnell abfallende normierte Testfunktionen. Anstelle vom Hilbertraum muß dann ein Gel'fand-Tripel $\mathcal{S}(\mathbb{R}^3) \subset L_2(\mathbb{R}^3) \subset \mathcal{S}^*(\mathbb{R}^3)$ betrachtet werden. $L_2(\mathbb{R}^3)$, der Raum der quadratintegralen Funktionen auf \mathbb{R}^3 , ist der Zustandsraum. $\mathcal{S}(\mathbb{R}^3)$ ist der Schwarzraum der schnell-abfallenden, glatten Funktionen und $\mathcal{S}^*(\mathbb{R}^3)$ der Raum der temperierten Distributionen. (Gel'fand und Vilenkin 1964)

Weitere prominente Darstellungen von \mathcal{H} sind die Impulsdarstellung oder die Phasenraumdarstellung. Durch Festlegen einer Basis von \mathcal{H} entstehen Zahldarstellungen und Binärdarstellungen, von denen in dieser Arbeit noch die Rede sein wird.

Der Mittelwert von Messungen einer zum hermiteschen Operator A gehörenden physikalischen Größe an einem spinlosen Teilchen im Zustand $|\phi\rangle$ ist der *Erwartungswert*

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_\phi &= \langle \phi | A | \phi \rangle = \int_{\mathbb{R}^6} \langle \phi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | A | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \phi \rangle \, d^3 r \, d^3 r' \\ &= \int_{\mathbb{R}^6} \phi^*(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') \, d^3 r \, d^3 r'.\end{aligned}\quad (1.4)$$

Statistische Gemische, deren Mikrozustand durch die experimentellen Bedingungen nicht eindeutig festgelegt ist, lassen sich *nicht* durch einen einzelnen Zustandsvektor $|\phi\rangle$ repräsentieren. Es muß zusätzlich über Wahrscheinlichkeiten p_k gemittelt werden:

$$\langle A \rangle = \sum_k p_k \langle A \rangle_{\phi_k} = \sum_k p_k \int_{\mathbb{R}^6} \phi_k^*(\mathbf{r}') \mathbf{A}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \, d^3 r \, d^3 r', \quad p_k \geq 0, \quad \sum_k p_k = 1. \quad (1.5)$$

Von Neumann (1927, 1932) führte für diesen Fall die *Dichtematrix* ρ ein:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_k p_k \langle \mathbf{r} | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \mathbf{r}' \rangle = \sum_k p_k \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}'). \quad (1.6)$$

Damit ergibt sich für die Erwartungswerte in Gleichung (1.5)

$$\langle A \rangle_\rho = \int_{\mathbb{R}^6} \mathbf{A}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \, d^3 r \, d^3 r'. \quad (1.7)$$

Die Dichtematrix (1.6) ist die Ortsdarstellung des *Dichteoperators*

$$\rho = \sum_k p_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|. \quad (1.8)$$

Im Gegensatz zu den Zustandsfunktionen ist der Dichteoperator ρ phasenfrei: Jedem Zustand kann eindeutig genau ein Dichteoperator zugeordnet werden. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, daß sowohl Meßvorschriften als auch Zustände mit der gleichen Sorte von Objekten, den Operatoren, gekennzeichnet werden können. Quantenmechanische Rechnungen können so ausschließlich mit Operatoren durchgeführt werden.

1.2 Permutationssymmetrie

Ein einzelnes Elementarteilchen ist durch seine Masse, seinen Spin und seine elektromagnetischen Momente, wie elektrische Ladung, magnetisches Dipolmoment usw. vollständig charakterisiert. Teilchen mit gleicher Masse, gleichem Spin und gleichen elektromagnetischen Momenten sind ununterscheidbar. In der Quantenmechanik sind deshalb gleichartige Teilchen wie etwa Elektronen, Protonen, Photonen strikt identisch. Für ein System von N Teilchen wird als Zustandsraum das Tensorprodukt

$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N$ angesetzt, wobei \mathcal{H}_k der Zustandsraum des einzelnen k -ten Teilchens ist. Für N identische Teilchen wird entsprechend das N -fache Tensorprodukt \mathcal{H}^N des Einteilchenraumes \mathcal{H} angesetzt.³ Wenn sich das k -te Teilchen im Zustand $|\phi_k\rangle$ befindet, wird der Zustandsvektor des gesamten Systems mit

$$|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle = |\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle$$

bezeichnet. Symmetrien zwischen den Teilchen bleiben zunächst unberücksichtigt.

Es gibt genau zwei Klassen der Permutationsgruppe S_N , bei denen sich alle Teilchenkoordinaten von Zustandsvektoren gleich verhalten: die symmetrische und die antisymmetrische. Zustandsvektoren von *Bosonen*, Teilchen mit ganzzahligem Spin (z.B. Photonen, Deuteronen, ...), verhalten sich symmetrisch:

$$|\phi_1, \dots, \phi_k, \dots, \phi_l, \dots, \phi_N\rangle = |\phi_1, \dots, \phi_l, \dots, \phi_k, \dots, \phi_N\rangle, \quad 1 \leq k < l \leq N.$$

Bei den *Fermionen*, den Teilchen mit halbzahligem Spin (Elektronen, Neutronen, ...), verhalten sich die Zustandsvektoren antisymmetrisch beim Vertauschen von je zwei Teilchenkoordinaten:

$$|\phi_1, \dots, \phi_k, \dots, \phi_l, \dots, \phi_N\rangle = -|\phi_1, \dots, \phi_l, \dots, \phi_k, \dots, \phi_N\rangle, \quad 1 \leq k < l \leq N.$$

Die Verknüpfung von Spin und Permutationssymmetrie, das *Pauli-Prinzips*, wurde von Pauli (1940) gefunden und feldtheoretisch begründet.

Ausgehend von einem beliebigen Multivektor kann der antisymmetrische Anteil mit dem *Antisymmetrisierer* A_N herausprojiziert werden, und so ein garantiert antisymmetrischer Zustandsvektor für N Elektronen konstruiert werden:

$$|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle \mapsto \sqrt{N!} A_N \left(|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle \right) \quad (1.9)$$

mit

$$A_N \left(|\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle \right) := \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} \text{sign}(\sigma) |\phi_{\sigma(1)}\rangle \otimes |\phi_{\sigma(2)}\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_{\sigma(N)}\rangle. \quad (1.10)$$

Die Summe läuft hier über alle $N!$ Elemente σ der auf N Objekte wirkenden Permutationsgruppe S_N . Die Signatur $\text{sign}(\sigma)$ beträgt $+1$ bei gerader und -1 bei ungerader Permutation. A_N ist ein Projektor, d.h. $A_N A_N = (A_N)^\dagger = A_N$. Um nach der Projektion

³Elemente aus \mathcal{H}^N sind linear in jeder Komponente $|\phi_i\rangle$, also *multilinear*:

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle \otimes \cdots \otimes \alpha |\phi_k\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle &= \alpha (|\phi_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_k\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle), \quad \alpha \in \mathbb{C} \\ |\phi_1\rangle \otimes \cdots \otimes (|\phi_k\rangle + |\phi'_k\rangle) \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle &= |\phi_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_k\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle \\ &\quad + |\phi_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi'_k\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle. \end{aligned}$$

Tensorprodukte $\mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N$ sind zunächst als Kroneckerprodukte $\mathcal{H}_1 \times \cdots \times \mathcal{H}_N$ zu verstehen. Der Kreis um das „ \times “-Zeichen soll daran erinnern, daß diese Produkte einen Vektorraum aufspannen.

durch A_N wieder einen normierten Zustandsvektor zu erhalten, wird in Gleichung (1.9) zusätzlich mit $\sqrt{N!}$ multipliziert.

Die Ortsdarstellung von einer Mehrelektronenkonfiguration $|\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle$ ist die *Slaterdeterminante*:

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left(\langle x_\nu | \phi_\mu \rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_p) & \phi_2(\mathbf{x}_p) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_p) \end{vmatrix}. \quad (1.11)$$

Die Koordinaten x_ν bestehen jeweils aus einem Orts- und einem Spinanteil: $x_\nu = (r_\nu, n_\nu)$.

Analog zur antisymmetrischen Projektion (1.9) erhält man *symmetrische* Zustandsvektoren für N Bosonen:

$$|\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle \mapsto \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} |\phi_{\sigma(1)}\rangle \otimes |\phi_{\sigma(2)}\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_{\sigma(N)}\rangle. \quad (1.12)$$

Anstelle der Slaterdeterminante (1.11) steht eine *Permutante*:

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \text{perm} \left(\langle r_\nu | \phi_\mu \rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} \phi_1(r_{\sigma(1)}) \phi_2(r_{\sigma(2)}) \cdots \phi_N(r_{\sigma(N)}) \quad (1.13)$$

Anders als mit Slaterdeterminanten sind Rechnungen mit Permutanten ungebrauchlich.

1.3 Fockraum und zweite Quantisierung

Für das praktische Rechnen sind Slaterdeterminanten (1.11) zu umständlich, da $N!$ Summanden von N Produkten auftreten. Eine Methode, die (Anti-)Symmetrie der Zustandsvektoren mit Hilfe einer algebraischen Struktur zu berücksichtigen, ist die *zweite Quantisierung* (Jordan und Klein 1927, Jordan und Wigner 1928, Dirac 1927).⁴ Die richtige Symmetrie wird hier mit einer Algebra von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren berücksichtigt.

Ausgangspunkt ist die direkte Summe⁵ von N -Teilchenräumen $\mathcal{H}_N = \mathcal{H}^{\otimes N}$, dem *Fockraum*

$$\mathcal{F} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \cdots \oplus \mathcal{H}_N \oplus \cdots, \quad \mathcal{H}_0 := \mathbb{C} \quad (1.14)$$

Seine Elemente sind *Multivektoren*. \mathcal{H}_0 enthält nur einen einzigen Zustand, den *Vakuumzustand*. Er beschreibt ein System, welches kein Teilchen enthält und wird mit einem

⁴In der ursprünglichen Formulierung der Quantenmechanik, der *ersten Quantisierung*, werden Observable als Operatoren und Zustände als Wellenfunktionen dargestellt. In der zweiten Quantisierung werden die Zustände ebenfalls durch Operatoren dargestellt. Ursprünglich wurde die zweite Quantisierung zur Lösung von Problemen in der Quantenelektrodynamik eingesetzt. Eine gute Übersicht über Anwendungen in der theoretischen Chemie geben Surján (1989) und Avery (1976).

⁵Die *direkte Summe* von Räumen wird mit dem Symbol \oplus bezeichnet.

leeren Ket $|\rangle$ bezeichnet. Durch symmetrische bzw. antisymmetrische Projektion vom Fockraum entstehen Zustandsräume für mehrere Bosonen bzw. Fermionen.

Auf dem Fockraum \mathcal{F} lassen sich Operatoren definieren, die die Teilchenzahl verändern. Der *Erzeuger* c_i^\dagger ist solch ein Operator, er erzeugt ein Teilchen im Zustand $|\phi_i\rangle$:

$$c_i^\dagger \left(|\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle \right) = |\phi_i\rangle \otimes |\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\phi_N\rangle. \quad (1.15)$$

Formal kann man $c_i^\dagger \equiv |\phi_i\rangle \otimes$ schreiben.

Um Erzeuger für Fermionen oder Elektronen zu erhalten, müssen die antisymmetrischen Anteile mit dem Antisymmetrisierer (1.10) herausprojiziert werden:

$$b_i^\dagger = A c_i^\dagger A \quad \text{mit } A = \sum_N A_N. \quad (1.16)$$

Elektronenerzeuger wirken auf N -Elektronenzustände (1.9) wie

$$b_i^\dagger |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle = \begin{cases} |\phi_i, \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle & \text{wenn } i > N, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.17)$$

Bei Vertauschung von Elektronenerzeugern b_i^\dagger und b_j^\dagger von zwei verschiedenen Elektronenzuständen $|\phi_i\rangle$ und $|\phi_j\rangle$ wechselt das Vorzeichen:

$$b_i^\dagger b_j^\dagger = -b_j^\dagger b_i^\dagger. \quad (1.18)$$

Die Reihenfolge von Elektronenerzeugern ist deshalb zu beachten. Aus (1.18) folgt unmittelbar, daß der gleiche Elektronenzustand nicht doppelt erzeugt werden kann: $(b_i^\dagger)^2 = 0$. Mehrelektronenzustände werden durch geordnete Produkte von Erzeugern repräsentiert, die Antisymmetrie ist dabei immer garantiert. Der zu b_i^\dagger duale Operator b_i heißt *Vernichter*, er annihiliert den Elektronenzustand $|\phi_i\rangle$:

$$b_i |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle = \begin{cases} (-1)^{i-1} |\phi_1, \dots, \phi_{i-1}, \phi_{i+1}, \dots, \phi_N\rangle & \text{wenn } 1 \leq i \leq N, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.19)$$

Auf duale Zustandsvektoren wirken Erzeuger und Vernichter von rechts genau umgekehrt:

$$\langle \phi_i | b_i^\dagger = \langle |, \quad (1.20)$$

$$\langle | b_i = \langle \phi_i |. \quad (1.21)$$

Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren bilden eine Algebra, die durch Antikommutatoren festgelegt ist:⁶

$$\{b_i^\dagger, b_j\} := b_i^\dagger b_j + b_j b_i^\dagger = \delta_{ij} \quad (1.22)$$

$$\{b_i^\dagger, b_j^\dagger\} = \{b_i, b_j\} = 0. \quad (1.23)$$

⁶ δ_{ij} ist das *Kronecker-Symbol* mit $\delta_{ij} = 1$, wenn $i = j$ und 0 sonst.

Jeder Mehrelektronenzustand kann durch ein Produkt von Erzeugungsoperatoren dargestellt werden.

Analog zu den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Elektronenzuständen erhält man solche für Bosonenzustände durch symmetrische Projektion. Die Erzeuger a_i^\dagger und Vernichter a_j von Bosonenzuständen bilden eine Algebra, die durch folgende Vertauschungsrelation festgelegt ist:

$$\left[a_i^\dagger, a_j \right] = \delta_{ij}. \quad (1.24)$$

1.4 Äußere Algebra von Zustandsvektoren

Die Methode der zweiten Quantisierung stellt eine wesentliche Vereinfachung gegenüber dem Rechnen mit Slaterdeterminanten dar. Die Antisymmetrie von Mehrelektronenzuständen wird durch die Algebra von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren gewährleistet. Die Erzeuger und Vernichter sind jedoch überflüssig, denn die Mehrelektronenzustände bilden zusammen mit einem geeigneten Produkt ebenfalls eine Algebra, und zwar eine *äußere Algebra*. Durch antisymmetrische Projektion (1.9) des p -Teilchenraums \mathcal{H}_p entsteht der Unterraum

$$\Lambda^p \mathcal{H} := A_p(\mathcal{H}_p). \quad (1.25)$$

Seine Elemente heißen *p-Vektoren* und sind Multivektoren vom Grad⁷ p . Zusammen mit der Vereinbarung $\Lambda^0 \mathcal{H} := \mathbb{C}$ und $\Lambda^1 \mathcal{H} \equiv \mathcal{H}$ kann die direkte Summe von solchen antisymmetrischen p -Vektorräumen gebildet werden:

$$\Lambda \mathcal{H} := \bigoplus_{p=0}^r \Lambda^p \mathcal{H} = \bigoplus_{p=0}^r A_p(\mathcal{H}_p), \quad r = \dim \mathcal{H}. \quad (1.26)$$

Sie entspricht der normierten antisymmetrischen Projektion des Fockraums (1.14). Elemente aus $\Lambda \mathcal{H}$ sind Multivektoren, sie können aus Komponenten verschiedenen Grades bestehen. Zusammen mit dem *äußeren Produkt*

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{y} := (\mathbf{x} \otimes \mathbf{y} - \mathbf{y} \otimes \mathbf{x})/2, \quad \mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathcal{H} \quad (1.27)$$

bildet der Multivektorraum $\Lambda \mathcal{H}$ eine *äußere Algebra*.⁸ Sie wird ebenfalls mit dem Symbol $\Lambda \mathcal{H}$ bezeichnet. Das äußere Produkt „ \wedge “ heißt auch *Grassmann-Produkt* oder *Keilprodukt*. Es ist antikommutativ und assoziativ:

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{y} = -\mathbf{y} \wedge \mathbf{x} \quad (1.28)$$

$$\mathbf{x} \wedge (\mathbf{y} \wedge \mathbf{z}) = (\mathbf{x} \wedge \mathbf{y}) \wedge \mathbf{z}, \quad \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z} \in \mathcal{H}. \quad (1.29)$$

⁷Wegen seiner Einsilbigkeit und Unverwechselbarkeit mit anderen Begriffen wie Dimension oder Rang wurde von Hestenes (1986) der Ausdruck *Grad* für die ganze Zahl p gewählt. Um von einer konkreten Teilchenzahl N zu unterscheiden, wird der Grad von Vektoren in diesem Abschnitt mit p bezeichnet.

⁸Um eine äußere Algebra zu bilden muß der zugrundeliegende Vektorraum nicht notwendig ein Hilbertraum sein. Jeder endliche Vektorraum \mathbb{K}^n über einem Zahlenkörper \mathbb{K} würde ausreichen.

Für Multivektoren höheren Grades gilt bei Vertauschung

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{y} = (-1)^{pq} \mathbf{y} \wedge \mathbf{x}, \quad \mathbf{x} \in \Lambda^p \mathcal{H}, \quad \mathbf{y} \in \Lambda^q \mathcal{H}. \quad (1.30)$$

Das äußere Produkt von linear abhängigen Vektoren verschwindet wegen der Antikommutativität (1.28): $\mathbf{x} \wedge \mathbf{x} = \mathbf{0}$, $\mathbf{x} \in \mathcal{H}$. Ein Multivektor, der sich in ein äußeres Produkt von p linear unabhängigen 1-Vektoren zerlegen läßt, heißt p -Blatt. Solche p -Blätter werden in der theoretischen Chemie als *Konfiguration* bezeichnet:

$$|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p\rangle := |\phi_1\rangle \wedge |\phi_2\rangle \wedge \dots \wedge |\phi_p\rangle, \quad \phi_i \in \mathcal{H}. \quad (1.31)$$

Rechnungen an Molekülen werden meistens mit endlichen Orthonormalbasen durchgeführt. Sei $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_n\rangle\}$ eine solche Orthonormalbasis vom Zustandsraum \mathcal{H} eines einzelnen Elektrons mit der Dimension $r = \dim \mathcal{H}$. Die Konfigurationen

$$|\phi_K\rangle \equiv |\phi_{k_1}, \phi_{k_2}, \dots, \phi_{k_p}\rangle, \quad 1 \leq k_1 < k_2 < \dots < k_p \leq r \quad (1.32)$$

mit den geordneten Zahlentupeln⁹ $K \equiv (k_1, k_2, \dots, k_p)$ bilden eine Orthonormalbasis von $\Lambda^p \mathcal{H}$. Jeder p -Elektronenzustand (p -Vektor) $|\psi\rangle \in \Lambda^p \mathcal{H}$ kann in eine Linearkombination von p -Blättern (Konfigurationen) zerlegt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_K c_K |\phi_K\rangle. \quad (1.33)$$

Die komplexen Konstanten c_K heißen *CI-Koeffizienten*.¹⁰

Mit einer endlichen Basis von \mathcal{H} der Dimension r ist auch die Dimension der Basis von $\Lambda^p \mathcal{H}$ endlich:

$$\dim \Lambda^p \mathcal{H} = \binom{r}{p} = \frac{r!}{(r-p)! p!}, \quad 0 \leq p \leq r, \quad r = \dim \mathcal{H}. \quad (1.34)$$

Die äußere Algebra $\Lambda \mathcal{H}$ hat somit die Dimension

$$\dim \Lambda \mathcal{H} = \sum_{p=0}^r \binom{r}{p} = 2^r, \quad r = \dim \mathcal{H}. \quad (1.35)$$

Das Skalarprodukt vom Hilbertraum \mathcal{H} induziert ein Skalarprodukt auf $\Lambda^p \mathcal{H}$:

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_p | \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_p \rangle \\ &= \frac{1}{p!^2} \left(\sum_{\sigma \in \mathcal{S}_p} \text{sign}(\sigma) \langle \mathbf{x}_{\sigma(1)} | \otimes \dots \otimes \langle \mathbf{x}_{\sigma(p)} | \right) \\ & \quad \cdot \left(\sum_{\pi \in \mathcal{S}_p} \text{sign}(\pi) | \mathbf{y}_{\pi(1)} \rangle \otimes \dots \otimes | \mathbf{y}_{\pi(p)} \rangle \right) \\ &= \frac{1}{p!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_p} \text{sign}(\sigma) \langle \mathbf{x}_1 | \mathbf{y}_{\sigma(1)} \rangle \dots \langle \mathbf{x}_p | \mathbf{y}_{\sigma(p)} \rangle = \det \left(\langle \mathbf{x}_\mu | \mathbf{y}_\nu \rangle \right) \end{aligned} \quad (1.36)$$

⁹Zur Unterscheidung von anderen Indizes werden geordnete Zahlentupel durchwegs mit großen Buchstaben bezeichnet: $K \equiv (k_1, k_2, \dots, k_p)$ mit $k_1 < k_2 < \dots < k_p$.

¹⁰„CI“ steht für *configuration interaction*, weil verschiedene Konfigurationen linear kombiniert werden.

Es ist die Determinante der „Überlappmatrix“ mit den Elementen $\langle x_\mu | y_\nu \rangle$. Es ist das übliche Skalarprodukt zwischen Bra- und Ket-Vektoren von antisymmetrischen Zustandsvektoren. Für das Skalarprodukt zwischen zwei Konfigurationen gilt

$$\langle \phi_K | \phi_L \rangle = \delta_{KL} = \begin{cases} 1 & \text{für } K = L, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.37)$$

Durch Integration über den gesamten Ortsraum \mathbb{R}^{3p} kann der Einheitsoperator gebildet und so die Ortsdarstellung von Mehrelektronenkonfigurationen $|\phi_K\rangle$ berechnet werden:

$$\begin{aligned} |\phi_K\rangle &= \int |r_I\rangle \langle r_I | \phi_K \rangle d^3 r_I \\ &= \int_{r_1 < r_2 < \dots < r_p} |r_1, \dots, r_p\rangle \langle r_1, \dots, r_p | \phi_K \rangle d^3 r_1 \dots d^3 r_p \\ &= \frac{1}{p!} \int_{\mathbb{R}^{3p}} |r_1, \dots, r_p\rangle \langle r_1, \dots, r_p | \phi_K \rangle d^3 r_1 \dots d^3 r_p \\ &= \frac{1}{p!} \int_{\mathbb{R}^{3p}} |r_1, \dots, r_p\rangle \det \left(\langle r_{i_\nu} | \phi_{k_\mu} \rangle \right) d^3 r_1 \dots d^3 r_p \end{aligned} \quad (1.38)$$

Der Faktor $1/p!$ in der dritten Zeile berücksichtigt den Wechsel von geordneten Koordinaten $r_1 < \dots < r_p$ zu ungeordneten Koordinaten. Die Determinante $\det(\langle r_{i_\nu} | \phi_{k_\mu} \rangle)$ ist bis auf eine Normierungskonstante die Slaterdeterminante (1.11).

Das Skalarprodukt (1.36) läßt sich für Multivektoren verschiedenen Grades verallgemeinern. Dazu wird ein zum Keilprodukt duales *inneres Produkt* „ \lrcorner “ definiert:

$$\langle x | z \wedge y \rangle = \langle z \lrcorner x | y \rangle, \quad x, y, z \in \Lambda \mathcal{H}. \quad (1.39)$$

Auf der antisymmetrischen Algebra $\Lambda \mathcal{H}$ wirkt das innere Produkt mit Vektoren als Antiderivation:

$$z \lrcorner (x \wedge y) = (z \lrcorner x) \wedge y + (-1)^p x \wedge (z \lrcorner y), \quad (1.40)$$

$$z \in \Lambda^1 \mathcal{H}, \quad x \in \Lambda^p \mathcal{H}, \quad y \in \Lambda \mathcal{H}.$$

Es ist linear:

$$x \lrcorner (y + z) = x \lrcorner y + x \lrcorner z \quad (1.41)$$

$$(x + y) \lrcorner z = x \lrcorner z + y \lrcorner z$$

Das innere Produkt ist, anders als das Keilprodukt, nicht assoziativ:

$$x \lrcorner (y \lrcorner z) \neq (x \lrcorner y) \lrcorner z \quad (1.42)$$

Korrekte Klammerung ist immer dann besonders wichtig, wenn in Ausdrücken das innere und äußere Produkt gemeinsam vorkommen:

$$(x \wedge y) \lrcorner z = x \lrcorner (y \lrcorner z) = (-1)^{pq} y \lrcorner (x \lrcorner z), \quad (1.43)$$

$$x \in \Lambda \mathcal{H}, \quad y \in \Lambda^p \mathcal{H}, \quad z \in \Lambda^q \mathcal{H}.$$

Das innere Produkt von Multivektoren gleichen Grades entspricht dem Skalarprodukt (1.36):

$$x \lrcorner y = \langle x | y \rangle, \quad x, y \in \Lambda^p \mathcal{H}. \quad (1.44)$$

Das Vernichten eines Elektronenzustands $|\phi_i\rangle$ in einer Konfiguration $|\phi_{1\dots p}\rangle$ kann mit Hilfe des inneren Produkts wie folgt ausgedrückt werden:

$$|\phi_i \lrcorner \phi_{1\dots p}\rangle = (-1)^{i-1} |\phi_1, \dots, \phi_{i-1}, \phi_{i+1}, \dots, \phi_p\rangle. \quad (1.45)$$

Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren (1.16) und (1.19) der zweiten Quantisierung können so in der Sprache der äußeren Algebra formuliert werden:

$$b_i^\dagger \equiv \phi_i \wedge, \quad b_i \equiv \phi_i \lrcorner. \quad (1.46)$$

Die äußere Algebra von Zustandsvektoren ist deshalb äquivalent zum traditionellen Formalismus der zweiten Quantisierung. Gemeinsam haben beide den Vorteil gegenüber den Slaterdeterminanten, Mehrelektronenzustände kompakt zu beschreiben.

1.5 Zustände in der Binärdarstellung

Sei $\{|\phi_i\rangle, i = 1, \dots, r\}$ eine Orthonormalbasis von Einelektronenzuständen. Wenn sie einmal festgelegt ist, dann besitzen die Konfigurationen für N Elektronen $\{|\phi_K\rangle\}$ mit $K = (k_1, k_2, \dots, k_N)$ eine einfache Darstellung: die Binärdarstellung. Jede Konfiguration $|\phi_K\rangle$ kann bezüglich der Einelektronenbasis mit einer Binärzahl der Länge r bezeichnet werden, da die Besetzungszahlen nur 0 oder 1 betragen können. Das μ -te Bit ist 1, wenn $|\phi_\mu\rangle$ in der Konfiguration $|\phi_K\rangle$ enthalten ist und andernfalls null. Die Binärdarstellung liefert die kompaktesten Etiketten für Konfigurationen.

Beispiel: Die Konfiguration $|\phi_1, \phi_3, \phi_4, \phi_6\rangle$ hat mit einer Einelektronenbasis der Dimension $r = 8$ die Binärdarstellung $|00101101\rangle$.

Ganz analog besitzen auch die Basiselemente vom Raum der linearen Operatoren auf $\Lambda \mathcal{H}$ eine Darstellung als binäre Doppelworte.

Beispiel: Das folgende Übergangselement besitzt die Binärdarstellung

$$|\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_8\rangle \langle \phi_1, \phi_3, \phi_4, \phi_6| \equiv |10000111\rangle \langle 00101101|$$

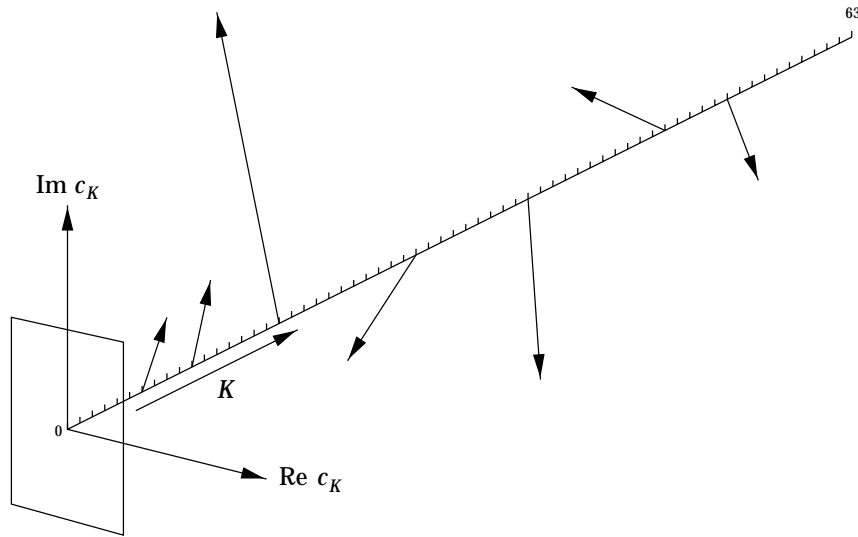


Abbildung 1.1: Jeder Multivektor aus $\Lambda \mathcal{H}$ kann bildlich einfach dargestellt werden. Für eine Eielektronenbasis \mathcal{H} der Dimension $r = 6$ ist hier ein Beispiel gezeichnet. Die einzelnen Konfigurationen können in der Binärdarstellung mit Zahlen 000000...111111 oder dezimal 0...63 bezeichnet werden. Die Koeffizienten c_K jeder Konfiguration $|\phi_K\rangle$ sind als Pfeil in der komplexen Ebene gezeichnet.

1.6 Mehrelektronenoperatoren

Sei $\{|\phi_K\rangle\}$ mit $K = (k_1, k_2, \dots, k_N)$ eine Orthonormalbasis für den Zustandsraum von N Elektronen. Ein linearer Operator A besitzt dann die Matrixdarstellung

$$A = \sum_K \sum_L |\phi_K\rangle \langle \phi_K| A |\phi_L\rangle \langle \phi_L| = \sum_K \sum_L |\phi_K\rangle \mathbf{A}_{KL} \langle \phi_L|. \quad (1.47)$$

Die Summen laufen über alle geordneten Zahlentupel K und L . Für den zum N -Elektronenzustand $|\Psi\rangle = \sum_K c_K |\phi_K\rangle$ zugehörigen Dichteoperator ρ_Ψ findet man die Matrixdarstellung

$$\rho_\Psi = |\Psi\rangle \langle \Psi| = \sum_{K,L} c_K c_L^* |\phi_K\rangle \langle \phi_L|. \quad (1.48)$$

Die Koeffizienten $c_K c_L^*$ sind die Elemente der Dichtematrix ρ_Ψ . Dichteoperatoren von Gemischen von N -Elektronenzuständen besitzen die Matrixdarstellung

$$\rho = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| = \sum_i p_i \sum_{K,L} c_{i,K} c_{i,L}^* |\phi_K\rangle \langle \phi_L| = \sum_{K,L} \rho_{KL} |\phi_K\rangle \langle \phi_L| \quad (1.49)$$

mit den Matrixelementen $\rho_{KL} = \sum_i p_i c_{i,K} c_{i,L}^*$. Da die Koeffizienten p_i Wahrscheinlichkeitswerte sein sollen, besitzen Dichteoperatoren ρ Einheitsspur. Jeder positiv semidefinite, hermitesche N -Elektronenoperator mit Einheitsspur ist als Dichteoperator interpretierbar. Die Menge der Dichteoperatoren für N Elektronen (kurz: *N-Dichteoperatoren*) wird

mit \mathcal{E}^N bezeichnet:¹¹

$$\mathcal{E}^N := \{ \rho : \Lambda^N \mathcal{H} \mapsto \Lambda^N \mathcal{H} : \rho \geq 0, \text{tr} \rho = 1 \} \quad (1.50)$$

Dichteoperatoren auf reine Zustände sind vom Rang eins, d.h. sie haben genau einen nichtverschwindenden Eigenwert $p_i = 1$. Die Dichteoperatoren von reinen N -Elektronenzuständen bilden deshalb die Untermenge \mathcal{P}^N der idempotenten p -Dichteoperatoren:

$$\mathcal{P}^N := \{ \rho_\psi : \Lambda^N \mathcal{H} \mapsto \Lambda^N \mathcal{H} : \rho_\psi^2 = \rho_\psi, \text{tr} \rho_\psi = 1 \} \quad (1.51)$$

Die Ortsdarstellung eines N -Dichteoperators ρ ist die N -Dichtematrix

$$\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N) = \langle \mathbf{r}_I | \rho | \mathbf{r}'_I \rangle = \sum_{K,L} \rho_{KL} \det \left(\phi_{k_\mu}(\mathbf{r}_\nu) \right) \det \left(\phi_{l_\mu}^*(\mathbf{r}'_\nu) \right) \quad (1.52)$$

$$\mathbf{r}_1 < \dots < \mathbf{r}_N, \quad \mathbf{r}'_1 < \dots < \mathbf{r}'_N.$$

Sie verhält sich unter Permutation antisymmetrisch, sowohl in den ungestrichenen als auch in den gestrichenen Koordinaten r_i und r'_i .

Eine wichtige Klasse von Operatoren sind lineare Transformationen der Einelektronenbasis. Unitäre Basistransformationen gehören hierzu. Zu jedem Operator $L: \mathcal{H} \mapsto \mathcal{H}$ gehört ein linearer Operator auf $\Lambda^N \mathcal{H}$, der mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet wird. Er verändert alle N -Vektorkomponenten gleichzeitig:

$$L: |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle \mapsto |L\phi_1, L\phi_2, \dots, L\phi_N\rangle. \quad (1.53)$$

Solche Transformationen können in den N -Vektorkomponenten linear approximiert werden:

$$\delta L: |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle \mapsto |\delta L\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle + |\phi_1, \delta L\phi_2, \dots, \phi_N\rangle + \dots \quad (1.54)$$

$$\dots + |\phi_1, \phi_2, \dots, \delta L\phi_N\rangle.$$

In Analogie zu Ableitungen von Produkten von Funktionen werden Transformationen (1.54) als *Derivation* bezeichnet. Bei Approximationen quadratischer und höherer Ordnung kommen Terme vor, in denen δL jeweils auf Paare bzw. Tupel wirkt:

$$\delta^2 L: |\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N\rangle \mapsto |\delta L\phi_1, \delta L\phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N\rangle \quad (1.55)$$

$$+ |\delta L\phi_1, \phi_2, \delta L\phi_3, \dots, \phi_N\rangle + \dots + |\phi_1, \phi_2, \dots, \delta L\phi_{N-1}, \delta L\phi_N\rangle.$$

Transformationen (1.55) können als *verallgemeinerte Derivationen* bezeichnet werden. Die Wirkung von p -Elektronenoperatoren $L: \Lambda^p \mathcal{H} \mapsto \Lambda^p \mathcal{H}$ auf N -Elektronenzustände wird mit einem Dach gekennzeichnet:

$$\hat{L} |\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N\rangle = |L(\phi_1 \wedge \dots \wedge \phi_p), \phi_{p+1}, \dots, \phi_N\rangle + \dots \quad (1.56)$$

$$\dots + |\phi_1, \dots, \phi_{N-p}, L(\phi_{N-p+1} \wedge \dots \wedge \phi_N)\rangle$$

¹¹Für positiv definite bzw. positiv semidefinite Operatoren wird die Notation $\rho > 0$ bzw. $\rho \geq 0$ verwendet. Analog bezeichnen $\rho < 0$ und $\rho \leq 0$ negativ definite bzw. semidefinite Operatoren.

1.7 Erwartungswerte mit Ein- und Zweielektronenoperatoren

Der molekulare Hamiltonoperator¹² H besteht aus Ein- und Zweielektronentermen. Die Einelektronenterme beinhalten die kinetische Energie der Elektronen und die Wechselwirkung mit äußeren Feldern als Potential. Die Zweielektronenterme berücksichtigen die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander. Zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung wird die lineare Approximation vom Zeitentwicklungsoperator $\exp(-iHt)$ verwendet. Der Einelektronenteil h wirkt als Derivation auf Mehrelektronenzustände:

$$\hat{h}|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle = |h\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle + |\phi_1, h\phi_2, \dots, \phi_N\rangle + \dots \\ \dots + |\phi_1, \phi_2, \dots, h\phi_N\rangle \quad (1.57)$$

mit

$$h|\phi_i\rangle = \sum_k h_{ki} |\phi_k\rangle. \quad (1.58)$$

Die Matrixelemente h_{ki} werden gewöhnlich in der Ortsdarstellung berechnet. In atomaren Einheiten¹³ findet man

$$h_{ki} = \int_{\mathbb{R}^6} \langle \phi_i | r \rangle \langle r | h | r' \rangle \langle r' | \phi_i \rangle d^3r d^3r' \\ = \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i(r) \left(\frac{\nabla^2}{2} + U(r) \right) \phi_i(r) d^3r. \quad (1.59)$$

$U(r)$ ist ein äußeres Potential, welches das durch die feststehenden Kerne hervorgerufene Coulombpotential enthält. Die Wirkung der Coulombterme ist komplizierter:

$$\hat{v}|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle = |v(\phi_1 \wedge \phi_2), \phi_3, \dots, \phi_N\rangle \mp \dots \\ \dots + |\phi_1, \dots, v(\phi_{N-1} \wedge \phi_N)\rangle \quad (1.60)$$

Die Summe läuft über alle Paare $(\phi_i \wedge \phi_j)$. Die Matrixelemente von v können als Integrale in der Ortsdarstellung berechnet werden:

$$v_{ij,kl} = \langle \phi_i, \phi_j | v | \phi_k, \phi_l \rangle = \int_{\mathbb{R}^6} \phi_i(r) \phi_j(r') \frac{1}{|r-r'|} \phi_k(r) \phi_l(r') d^3r d^3r' \\ - \int_{\mathbb{R}^6} \phi_i(r) \phi_j(r') \frac{1}{|r-r'|} \phi_l(r) \phi_k(r') d^3r d^3r'. \quad (1.61)$$

¹²Hier ist der Hamiltonoperator bei Vernachlässigung relativistischer Effekte und in der Born-Oppenheimer-Karikatur, d.h. mit klassischen, feststehenden Kernpositionen gemeint. Die Elektronen bewegen sich dann im statischen Coulombfeld der Kerne. Außerdem ist der Hamiltonoperator wegen der Vernachlässigung der Spin-Bahn- und der Spin-Spin-Kopplung *spinfrei*.

¹³Bei Rechnungen an Atomen oder Molekülen werden vorteilhaft *atomare Einheiten* verwendet (Hartree 1928). In atomaren Einheiten wird die Elektronenmasse m_0 als Einheit der Masse, die Elektronenladung e_0 als Einheit der Ladung, und \hbar als Einheit der Wirkung festgelegt. Um ein in sich konsistentes Einheitensystem zu bilden wird gewöhnlich $4\pi\epsilon_0$ als vierte Referenzgröße gewählt. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Die Energie von Mehrelektronenzuständen kann in Analogie zu (1.7) mit der N -Dichtematrix (1.52) berechnet werden:

$$E = \int_{\mathbb{R}^{6N}} H(r'_1, \dots, r'_N; r_1, \dots, r_N) \rho(r_1, \dots, r_N; r'_1, \dots, r'_N) \cdot d^3 r_1 \cdots d^3 r_N d^3 r'_1 \cdots d^3 r'_N. \quad (1.62)$$

Wird die Integration über die Koordinaten $r_3, \dots, r_N, r'_3, \dots, r'_N$ vorweggenommen, kann die Energie durch Integration über die restlichen zwei Teilchenkoordinaten berechnet werden:

$$E = \int_{\mathbb{R}^6} d^3 r_1 d^3 r_2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3 r'_1 d^3 r'_2 \left[\frac{1}{N-1} h(r'_1; r_1) + v(r'_1, r'_2; r_1, r_2) \right] \Gamma(r_1, r_2; r'_1, r'_2) \quad (1.63)$$

mit der *reduzierten 2-Dichtematrix* (Husimi 1940)

$$\Gamma(r_1, r_2; r'_1, r'_2) = \int_{\mathbb{R}^{6N-12}} \rho(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N; r'_1, r'_2, r'_3, \dots, r'_N) \cdot \delta(r_3 - r'_3) \cdots \delta(r_N - r'_N) d^3 r_3 \cdots d^3 r_N d^3 r'_3 \cdots d^3 r'_N. \quad (1.64)$$

Es ist die Ortsdarstellung vom zugehörigen reduzierten 2-Dichteoperator Γ . Allgemein werden N -Dichteoperatoren durch Integration über $N - k$ Koordinaten auf reduzierte k -Dichteoperatoren abgebildet. Solche reduzierten k -Dichteoperatoren repräsentieren Ensembles von k -Elektronenzuständen, die die gleichen Erwartungswerte wie die zugehörigen N -Dichteoperatoren besitzen. In Kapitel 6 wird begründet, warum die Menge der reduzierten k -Dichteoperatoren \mathcal{E}_N^k bis auf einen Faktor eine Untermenge der k -Dichteoperatoren \mathcal{E}^k darstellt.

1.8 N -Darstellbarkeitsproblem

Das Spektrum des molekularen Hamiltonoperators ist nach unten beschränkt, d.h. der Energieerwartungswert eines beliebigen Zustandes $|\Psi\rangle \in \Lambda^N \mathcal{H}$ wird stets größer oder höchstens gleich einer unteren Schranke E_0 sein. Die Grundzustandsenergie kann deshalb durch Variation über den gesamten N -Elektronen-Zustandsraum gefunden werden¹⁴:

$$E_0 = \inf_{|\Psi\rangle \in \Lambda^N \mathcal{H}} \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (1.65)$$

Wird $|\Psi\rangle$ als Linearkombination von Konfigurationen $|\phi_K\rangle$ angesetzt, so kann die Variation über die CI-Koeffizienten c_K erfolgen. Die Stationaritätsbedingungen $\partial E_0 / \partial c_K = 0$ führen auf das Eigenwertproblem

$$\mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{c} \quad (1.66)$$

¹⁴Die größte untere Schranke einer Zahlenmenge $\{x_i\}$ heißt *Infimum* und wird mit $\inf\{x_i\}$ bezeichnet.

mit der Hamiltonmatrix \mathbf{H} , die aus den Elementen $\mathbf{H}_{KL} = \langle \phi_K | \hat{H} | \phi_L \rangle$ besteht. Der Vektor c besteht aus den CI-Koeffizienten c_K . Die Dimension des Konfigurationsraumes steigt rasch sowohl mit der Elektronenzahl N als auch mit der Dimension r der Einelektronenbasis an, und zwar mit $\binom{r}{N}$. Das Eigenwertproblem wird so schon für kleine Moleküle in der Praxis unbehandelbar und es müssen weitere Näherungen gemacht werden. Eine solche Näherung ist die *Hartree-Fock-Näherung*, bei der nur eine einzige Konfiguration durch unitäre Transformation der Einelektronenbasis variiert wird. Der Rechenaufwand wächst hierbei mit r^2 . Die Hartree-Fock-Näherung versagt bei stark korrelierten Elektronensystemen, weshalb viel Mühe bei der Suche nach alternativen Verfahren zur Berechnung der Grundzustände unternommen wurde.

Prinzipiell kann die Grundzustandsenergie durch Variation über die Menge der reduzierten 2-Dichteoperatoren \mathcal{E}_N^2 berechnet werden:

$$E_0 = \inf_{\Gamma \in \mathcal{E}_N^2} \text{tr}(H_{\text{red}} \Gamma). \quad (1.67)$$

Der reduzierte Zweielektronen-Hamiltonoperator H_{red} besteht aus den richtig gewichteten Ein- und Zwei-Elektronenanteilen h und v aus Gleichung (1.57) und (1.60):

$$H_{\text{red}} = \frac{1}{N-1} h + v. \quad (1.68)$$

Ein auf Gleichung (1.67) basierendes Variationsverfahren würde nur mit der Dimension von \mathcal{E}_N^2 , also mit $\binom{n}{2}^2$ anwachsen¹⁵. Der große Reiz vom Variationsverfahren (1.67) wird allerdings dadurch gedämpft, daß die Menge \mathcal{E}_N^2 nicht einfach charakterisiert werden kann. Nicht alle 2-Dichtematrizen sind nämlich auch zugleich reduzierte 2-Dichtematrizen, also solche, die durch Integration (1.64) über $N-2$ Elektronenkoordinaten von N -Dichtematrizen erhalten werden können. Eine Variation über alle 2-Dichteoperatoren liefert deshalb zu kleine Grundzustandsenergien. Für die offenbar notwendige Zusatzbedingung wurde von Coleman (1961) der Begriff *N-Darstellbarkeit* geprägt. Die Formulierung einer solchen Zusatzbedingung stellte sich als ein schwierig zu lösendes Problem heraus, weshalb seither vom *N-Darstellbarkeitsproblem* die Rede ist.

Bezeichnung. *Das Problem, geeignete Nebenbedingungen zu formulieren, die ein Dichteoperator (oder eine Dichtematrix) erfüllen muß, um zugleich eine reduzierte Dichtematrix zu sein, ist als N-Darstellbarkeitsproblem bekannt geworden (Coleman 1963).*

Eine Charakterisierung der Menge \mathcal{E}_N^2 als Untermenge von \mathcal{E}^2 würde eine Lösung dieses Problems darstellen. Doch die Einfachheit der Fragestellung scheint offenbar im Gegensatz zur Komplexität ihrer Lösung zu stehen. Es ist entmutigend, daß seit der Formulierung des Darstellbarkeitsproblems vor über 30 Jahren kaum Fortschritte erzielt werden konnten. Eine der Schwierigkeiten beim Rechnen mit Mehrelektronenoperatoren stellen die vielen zu beachtenden Indizes dar. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, warum die Rechnungen einfacher werden, wenn Mehrelektronenoperatoren als multilineare Objekte verstanden werden.

¹⁵Die Dimension der Basis von $\Lambda^2 \mathcal{H}$ wächst mit $\binom{n}{2} = n(n-1)/2$, und die vom Raum der linearen Operatoren auf $\Lambda^2 \mathcal{H}$ mit dem Quadrat davon.

2. Multilineare Operatoralgebra

In diesem Kapitel steht r für die Dimension vom Zustandsraum \mathcal{H} von einem Elektron.

2.1 Gemischte äußere Algebra

Die Kontraktion von Dichteoperatoren ist eine lineare Abbildung von N -Elektronenoperatoren auf p -Elektronenoperatoren. Solche *Superoperatoren*,¹ also Abbildungen von Operatoren auf Operatoren, können im Formalismus der zweiten Quantisierung als Summe über Paare von Produkten von Erzeugern und Vernichtern geschrieben werden. Erzeuger und Vernichter, die von links auf den Ket-Anteil und solche, die von rechts auf den Bra-Anteil von Operatoren wirken müssen dabei stets getrennt behandelt werden, weshalb solche Rechnungen rasch unübersichtlich werden. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß eine multilineare Operatoralgebra eine wesentlich kompaktere Darstellung solcher Superoperatoren gestattet.

Ganz analog, wie die antisymmetrischen Zustandsvektoren zusammen mit dem äußeren Produkt die äußere Algebra² $\Lambda\mathcal{H}$ bilden, bilden auch die Elektronenoperatoren eine einfache Algebra, die *gemischte äußere Algebra*. Sie ist ebenfalls eine multilineare Algebra, und soll in diesem Kapitel vorgestellt werden.³

Der Raum der linearen Abbildungen $L(\Lambda\mathcal{H}, \Lambda\mathcal{H}): \Lambda\mathcal{H} \mapsto \Lambda\mathcal{H}$ von Elektronenzuständen auf Elektronenzustände (kurz: *Operatorraum*) ist isomorph zum Tensorraum $\Lambda\mathcal{H} \otimes \Lambda\mathcal{H}^*$. Auf ihm lassen sich *mehrere* wichtige Algebren konstruieren. Eine Algebra wird durch Hintereinanderausführen (Komposition) von Operatoren gebildet, es ist die gewöhnliche *Operatoralgebra*. Die zweite algebraische Struktur wird durch das äußere Produkt auf $\Lambda\mathcal{H}$ induziert. Die wichtigsten algebraischen Strukturen von $\Lambda\mathcal{H} \otimes \Lambda\mathcal{H}^*$ werden im folgenden kurz aufgeführt.

¹Lineare Abbildungen von Operatoren auf Operatoren werden hier als *Superoperator* bezeichnet, obwohl dieser Begriff auch in anderer Weise in Gebrauch ist.

²Die äußere Algebra $\Lambda\mathcal{H}$ wurde in Abschnitt 1.4 vorgestellt.

³Die Notation ist hier an die Arbeiten von Greub und Vanstone (1987) und Vanstone (1980, 1983, 1984a, 1984b) angelehnt. Weiterhin wird auf das Lehrbuch über multilineare Algebra von Greub (1978) verwiesen.

Skalarprodukt. Ausgehend vom Skalarprodukt $\langle \phi | \psi \rangle$ auf dem Zustandsraum $\Lambda \mathcal{H}$ läßt sich ein Skalarprodukt auf dem Operatorraum $\Lambda \mathcal{H} \otimes \Lambda \mathcal{H}^*$ definieren:

$$\begin{aligned} \langle \phi \otimes \phi', \psi \otimes \psi' \rangle &:= \langle \phi' | \psi \rangle \langle \psi' | \phi \rangle, \\ \phi, \psi \in \Lambda \mathcal{H}, \quad \phi', \psi' \in \Lambda \mathcal{H}^*. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Die Definition läßt sich linear auf alle Operatoren in $\Lambda \mathcal{H} \otimes \Lambda \mathcal{H}^*$ erweitern. Das Skalarprodukt (2.1) entspricht der *Spur* vom Produkt von zwei Operatoren $\phi \otimes \phi'$ und $\psi \otimes \psi'$.

Kompositionsprodukt. Operatoren aus $L(\Lambda \mathcal{H}, \Lambda \mathcal{H})$ bilden durch Hintereinanderausführen eine Algebra: die *Kompositionsalgebra*. Die Verkettung von zwei Operatoren, das *Kompositionsprodukt*, wird durch einen Kringel „ \circ “ gekennzeichnet:

$$\begin{aligned} (\phi \otimes \phi') \circ (\psi \otimes \psi') &:= \langle \phi' | \psi \rangle (\phi \otimes \psi'), \\ \phi, \psi \in \Lambda \mathcal{H}, \quad \phi', \psi' \in \Lambda \mathcal{H}^*. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Es ist das normale, nicht kommutative Produkt von zwei Operatoren.

Gemischtes äußeres Produkt. Eine weitere algebraische Struktur auf dem Operatorraum $L(\Lambda \mathcal{H}, \Lambda \mathcal{H})$ stammt vom äußeren Produkt auf $\Lambda \mathcal{H}$ bzw. $\Lambda \mathcal{H}^*$ her und wird als *gemischtes äußeres Produkt* bezeichnet. Es ist ein doppeltes Keil-Produkt:

$$\begin{aligned} (\phi \otimes \phi') (\psi \otimes \psi') &:= (\phi \wedge \psi) \otimes (\phi' \wedge \psi'), \\ \phi, \psi \in \Lambda \mathcal{H}, \quad \phi', \psi' \in \Lambda \mathcal{H}^*. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Es wird hier ohne Multiplikationspunkt geschrieben. Im Vorgriff auf Abschnitt 2.2 wird das gemischte äußere Produkt kurz μ -*Produkt* genannt. Aus (2.3) ist ersichtlich, daß das μ -Produkt im allgemeinen nicht kommutativ ist. Es formt eine Algebra mit Identität auf $L(\Lambda \mathcal{H}, \Lambda \mathcal{H})$. Die Identität ist der Skalar 1, er entspricht dem Projektor $|\chi\rangle\langle\chi|$ auf den Vakuumzustand.

μ -Potenzen. Zur Vereinfachung der Schreibweise seien μ -Potenzen von Operatoren $a \in L(\Lambda \mathcal{H}, \Lambda \mathcal{H})$ mit ganzzahligen Exponenten k wie folgt definiert:

$$x^k = \begin{cases} \frac{1}{k!} \underbrace{a \cdots a}_k & \text{wenn } k > 0, \\ 1 & \text{wenn } k = 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.4)$$

Der Vorfaktor $1/k!$ berücksichtigt die Anzahl der möglichen Ordnungen von k Produkten.

Diagonalalgebra. Der Unterraum von Operatoren aus $L(\Lambda \mathcal{H}, \Lambda \mathcal{H})$, die die Teilchenzahl unverändert lassen, bilden sowohl unter Komposition als auch dem gemischten äußeren Produkt eine Algebra: die *Diagonalalgebra*

$$\Delta \mathcal{H} := \bigoplus_{p=0}^r \Delta^p \mathcal{H}, \quad \text{mit} \quad \Delta^p \mathcal{H} := \Lambda^p \mathcal{H} \otimes \Lambda^p \mathcal{H}^*. \quad (2.5)$$

Die gemischte äußere Algebra, beschränkt auf den diagonalen Unterraum $\Delta\mathcal{H}$, bildet eine assoziative *und kommutative* Algebra mit Identität bezüglich des gemischten äußeren Produktes, d.h. μ -Produkte sind hier kommutativ.

Operatoren aus $\Delta^p\mathcal{H}$ werden als Operatoren vom reinen *Grad* p bezeichnet.

Identität der Komposition. Sei t der Einheitsoperator auf dem Einelektronenraum \mathcal{H} . Wird eine Orthonormalbasis $\{|\phi_i\rangle, i = 1, \dots, r\}$ festgelegt, kann t wie folgt zerlegt werden:

$$t := \sum_{i=1}^r |\phi_i\rangle\langle\phi_i|. \quad (2.6)$$

Die Einheitsoperatoren t^p vom Grad p sind die Identitäten bezüglich der Komposition auf den Diagonalalgebren $\Delta^p\mathcal{H}$:

$$t^p = \sum_I |\phi_I\rangle\langle\phi_I| = \sum_{1 < i_1 < \dots < i_p < r} |\phi_{i_1}, \dots, \phi_{i_p}\rangle\langle\phi_{i_1}, \dots, \phi_{i_p}|. \quad (2.7)$$

Die Identität der Kompositionsalgebra $\Delta\mathcal{H}$ ist die direkte Summe der Einheitsoperatoren t^p . Sie kann als gemischtes äußertes Exponential vom Einheitsoperator t geschrieben werden:

$$e^t := \sum_{p=0}^r t^p. \quad (2.8)$$

Kompositionspotenzen. Kompositionspotenzen von Operatoren a der Diagonalalgebra $\Delta\mathcal{H}$ werden mit einem in runden Klammern stehenden Exponenten gekennzeichnet:

$$a^{(k)} = \begin{cases} \underbrace{a \circ \dots \circ a}_k & \text{für } k = 1, 2, \dots, r, \\ t^p & \text{für } k = 0. \end{cases} \quad (2.9)$$

Auf diese Weise sind Potenzen der Kompositionsalgebra von solchen der gemischten äußeren Algebra unterscheidbar.

Bei Ausdrücken, in denen sowohl das μ -Produkt wie auch das Kompositionsprodukt vorkommt, muß auf richtige Klammerung geachtet werden. Zur Vereinfachung der Schreibweise wird festgelegt, daß das μ -Produkt stärker als das Kompositionsprodukt bindet:

$$ab \circ c := (ab) \circ c \neq a(b \circ c), \quad a, b, c \in \Delta\mathcal{H}. \quad (2.10)$$

2.2 Superoperatoren

Einige für das Rechnen mit Dichteoperatoren wichtige Superoperatoren werden im folgenden vorgestellt.

μ -Abbildung. Jeder Operator $a \in L(\Lambda\mathcal{H}, \Lambda\mathcal{H})$ bestimmt einen linearen Endomorphismus auf $L(\Lambda\mathcal{H}, \Lambda\mathcal{H})$:

$$\mu(a): x \mapsto \mu(a)x = ax, \quad a, x \in L(\Lambda\mathcal{H}, \Lambda\mathcal{H}). \quad (2.11)$$

Er ist die gemischte äußere Multiplikation mit a . Das gemischte äußere Produkt wird deshalb als μ -Produkt bezeichnet.

i -Abbildung. Über das Skalarprodukt (2.1) läßt sich ein zu $\mu(u)$ dualer Endomorphismus $i(u)$ definieren:

$$\langle x, \mu(a)y \rangle = \langle i(a)x, y \rangle, \quad a, x, y \in L(\Lambda\mathcal{H}, \Lambda\mathcal{H}). \quad (2.12)$$

Zur kürzeren Schreibweise wird folgendes vereinbart:

$$a \lrcorner x := i(a)x, \quad a, x \in L(\Lambda\mathcal{H}, \Lambda\mathcal{H}).$$

Das auf diese Weise definierte *gemischte innere Produkt* wird mit dem Haken „ \lrcorner “ gekennzeichnet. Es stellt eine Verallgemeinerung des Skalarprodukts (2.1) für Operatoren mit verschiedener Elektronenzahl dar. In Ausdrücken, in denen das gemischte innere und das gemischte äußere Produkt gemeinsam vorkommen gilt:

$$(ab) \lrcorner c = a \lrcorner (b \lrcorner c) = b \lrcorner (a \lrcorner c), \quad a, b, c \in \Delta\mathcal{H}. \quad (2.13)$$

Die Klammern können entfallen, wenn $a \lrcorner b \lrcorner c = a \lrcorner (b \lrcorner c) \neq (a \lrcorner b) \lrcorner c$ vereinbart wird. Die Wirkung vom gemischtem inneren Produkt $i(a)$ auf μ -Produkte kann mit Hilfe der Dualität zum μ -Produkt berechnet werden (Greub 1978):

$$\begin{aligned} a \lrcorner (x_1 \cdots x_p) &= \sum_{k=1}^p (x_1 \cdots x_{k-1} \cdot \langle a, x_k \rangle x_{k+1} \cdots x_p) \\ &- \sum_{1 \leq k < l \leq p} (x_k \circ a \circ x_l + x_l \circ a \circ x_k) (x_1 \cdots x_{k-1} x_{k+1} \cdots x_{l-1} x_{l+1} \cdots x_p) \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$a, x_1, \dots, x_p \in \Delta^1\mathcal{H}.$$

Der μ - und i -Abbildung entsprechen in der zweiten Quantisierung Paare von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren:

$$\mu(|\phi_i\rangle\langle\phi_j|): x \mapsto (b_i^\dagger | b_j) x = b_i^\dagger x b_j \quad (2.15)$$

$$i(|\phi_i\rangle\langle\phi_j|): x \mapsto (b_i | b_j^\dagger) x = b_i x b_j^\dagger \quad (2.16)$$

Die Symbolik $(a|b)$ (Casida und Harriman 1986) bedeutet, daß a von links auf den Ket-Teil und b von rechts auf den Bra-Teil eines Operators wirkt.

Derivationen. Zwei zueinander duale Endomorphismen λ_a und ρ_a auf $\Delta\mathcal{H}$ mit $a \in \Delta^1\mathcal{H}$ seien wie folgt definiert:

$$\lambda_a(x_1 \cdots x_p) = \sum_{k=1}^p x_1 \cdots (a \circ x_k) \cdots x_p \quad (2.17)$$

$$\rho_a(x_1 \cdots x_p) = \sum_{k=1}^p x_1 \cdots (x_k \circ a) \cdots x_p, \quad a, x_1, \dots, x_p \in \Delta^1\mathcal{H}. \quad (2.18)$$

λ_a und ρ_a sind Derivationen auf $\Delta\mathcal{H}$. Eine Erweiterung der Definition für Mehrelektro-
nenoperatoren a erscheint sinnvoll. Für allgemeine Operatoren a aus der Diagonalalgebra
ist folgende Definition von *verallgemeinerten Derivationen* kompatibel zu Gleichung (2.17):

$$\lambda_a(x) = u t^{p-q} \circ x \quad (2.19)$$

$$\rho_a(x) = x \circ a t^{p-q}, \quad a \in \Delta^q\mathcal{H}, \quad x \in \Delta^p\mathcal{H}. \quad (2.20)$$

Der Kommutator der i - und der μ -Abbildung kann mit Hilfe der Gleichung (2.14) in eine
Summe von Derivationen (2.17) zerlegt werden (Vanstone 1983):

$$\begin{aligned} [i(a), \mu(b)] &:= i(a)\mu(b) - \mu(b)i(a) \\ &= \langle a, b \rangle \text{Id} - \lambda_{b \circ a} - \rho_{a \circ b}, \quad a, b \in \Delta^1\mathcal{H}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Mit Gleichung (2.21) können Ausdrücke mit gemischten inneren und äußeren Produkten
sortiert werden.

Superoperator	zweite Quantisierung	Multilineare Algebra
Erzeuger	$(b_k^\dagger b_l)$	$\mu(k\rangle\langle l)$
Expansion	$\sum_{k=1}^n (b_k^\dagger b_k)$	$\mu(t)$
Vernichter	$(b_k b_l^\dagger)$	$i(k\rangle\langle l)$
Kontraktion	$\sum_{k=1}^n (b_k b_l^\dagger)$	$i(t)$
Zahloperator	$(N 1) = \sum_k (b_k^\dagger b_k 1)$	λ_t
Zahloperator	$(1 N) = \sum_k (1 b_k^\dagger b_k)$	ρ_t
Superoperator B	$\sum_{k,l} (b_l^\dagger b_k^\dagger b_k b_l)$	$B = i(t)\mu(t)$

Tabelle 2.1: Superoperatoren formuliert als Paare von Erzeugern und Vernichtern der zweiten
Quantisierung und in der Sprache der multilinearen Operatoralgebra sind hier gegenüberge-
stellt. Die Symbolik $(a|b)$ (Casida und Harriman 1986) bedeutet, daß a von links auf den Ket-
Teil und b von rechts auf den Bra-Teil eines Operators wirkt. Die Superoperatoren $i(t)$ und $\mu(t)$
werden im Vorgriff auf Abschnitt 2.3 Kontraktion und Expansion genannt. Der Superoperator
 $B = i(t)\mu(t)$ wird im Kapitel 3 näher besprochen.

Poincaré-Abbildung. Die Poincaré-Abbildung ist der durch $D : x \mapsto x \lrcorner \mathbf{f}$, $x \in \Delta\mathcal{H}$
gegebenene Endomorphismus auf $\Delta\mathcal{H}$, wenn $r = \dim \mathcal{H}$ ist. Eine Interpretation der

Poincaré-Abbildung findet sich im Teilchen-Löcher-Formalismus, nach dem Systeme von p Elektronen in einem endlichen Zustandsraum \mathcal{H} der Dimension r als Systeme von $r - p$ Löchern modelliert werden können:

$$D(x_1 x_2 \cdots x_p) = x_{p+1} x_{p+2} \cdots x_r, \quad \langle x_i, x_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.22)$$

2.3 Erwartungswerte und reduzierte Dichteoperatoren

Der Energieerwartungswert des molekularen Hamiltonoperators H von einem N -Elektronenzustand ρ kann mit Hilfe der verallgemeinerten Derivationen wie folgt ausgedrückt werden:

$$E = \langle H \rangle_\rho = \text{tr } \lambda_H(\rho) = \langle h t^{N-1}, \rho \rangle + \langle v t^{N-2}, \rho \rangle \quad (2.23)$$

mit $H = h + v$, den 1- und 2-Elektronenanteilen h bzw. v aus Gleichung (1.57) und (1.60). Unter Ausnutzung der Dualität (2.12) vom μ -Produkt und vom inneren Produkt kann die rechte Seite von (2.23) wie folgt umgeformt werden:

$$E = \left\langle \frac{1}{N-1} h t + v, t^{N-2} \lrcorner \rho \right\rangle \quad (2.24)$$

oder zusammen mit dem *reduzierten 2-Dichteoperator* Γ

$$E = \left\langle \frac{1}{N-1} h t + v, \Gamma \right\rangle \quad \text{mit } \Gamma := t^{N-2} \lrcorner \rho \quad (2.25)$$

Die Abbildung $i(t^k)$ entspricht dem Spuren über k Indizes. Allgemein erhält man *reduzierte p -Dichteoperatoren* von N -Elektronenzuständen durch Bilden des gemischten inneren Produkt mit Einheitsoperatoren t^{N-p} :

$$\Gamma_p := t^{N-p} \lrcorner \Gamma, \quad 0 \leq p < N, \quad \Gamma \in \Delta^N \mathcal{H} \quad (2.26)$$

Die reduzierten Dichteoperatoren sind so normiert, daß

$$\text{tr } \Gamma_p = \binom{N}{p}. \quad (2.27)$$

Außer der hier gewählten Normierung sind in der Literatur auch verschiedene andere Normierungen in Gebrauch.⁴

⁴Reduzierte p -Dichteoperatoren mit Einheitsnorm haben den Vorteil, eine direkte Untermenge der p -Dichteoperatoren zu bilden. Die Teilchenstatistik muß in diesem Fall im Hamiltonoperator (oder anderen Operatoren) berücksichtigt werden. Die hier verwendete Normierung $\binom{N}{p}$ wurde ursprünglich mit der oberen Schranke für die Eigenwerte von N -darstellbaren 1-Dichteoperatoren begründet (Coleman 1963). Sie erscheint im Zusammenhang mit der multilinearen Operatoralgebra die natürlichste Normierung zu sein. Die richtige Teilchenstatistik wird automatisch berücksichtigt.

Definition: Die Abbildung $i(t^k): \Delta \mathcal{H} \mapsto \Delta \mathcal{H} : x \mapsto t^k \lrcorner x$ heißt *Kontraktion*.

Definition: Die Abbildung $\mu(t^k): \Delta \mathcal{H} \mapsto \Delta \mathcal{H} : x \mapsto t^k x$ heißt *Expansion*.

Diese beiden Definitionen verallgemeinern die Kontraktions- und Expansionsoperatoren von Kummer (1967). Er führte für die auf den Operatorraum $\Delta^N \mathcal{H}$ beschränkte Kontraktion und Expansion die Bezeichnungen $L_N^{N-k} \equiv i(t^k)$ bzw. $\Gamma_{N-k}^N \equiv \mu(t^k)$ ein.

Die Spur von p -Operatoren x bleibt bei der Kontraktion und Expansion zwar nicht erhalten, wird aber treu verändert:

$$\begin{aligned} \operatorname{tr}(t^k \lrcorner x) &= t^{p-k} \lrcorner (t^k \lrcorner x) = (t^{p-k} t^k) \lrcorner x \\ &= \binom{p}{k} t^p \lrcorner x = \binom{p}{k} \operatorname{tr} x, \quad x \in \Delta^p \mathcal{H}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{tr}(t^k x) &= (x t^k) \lrcorner t^{k+p} = x \lrcorner (t^k \lrcorner t^{k+p}) \\ &= \binom{r-p}{k} x \lrcorner t^p = \binom{r-p}{k} \operatorname{tr} x, \quad x \in \Delta^p \mathcal{H}, \quad r = \dim \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Den Erwartungswert eines beliebigen Operators $A \in \Delta^p \mathcal{H}$ bezüglich eines N -Elektronenzustands ρ kann mit Hilfe des reduzierten p -Dichteoperators $\Gamma_p = t^{N-p} \lrcorner \rho$ berechnet werden:

$$\langle A \rangle_\rho = \operatorname{tr}(\lambda_A(\rho)) = \langle A t^{N-p}, \rho \rangle = \langle A, t^{N-p} \lrcorner \rho \rangle = \langle A, \Gamma_p \rangle. \quad (2.30)$$

2.4 Eine orthogonale Zerlegung von Operatorräumen

Die Kontraktion $i(t)$ ist eine singuläre Abbildung auf $\Delta^p \mathcal{H}$, für $p \leq r/2$. Der Kern \mathcal{F}_p von $i(t)$ besteht aus den Operatoren x , die auf die Null abgebildet werden:

$$\mathcal{F}_p = \operatorname{kern} i(t) \cap \Delta^p \mathcal{H} = \{u: t \lrcorner u = 0, u \in \Delta^p \mathcal{H}\} \quad (2.31)$$

Analog ist die Expansion $\mu(t)$ eine singuläre Abbildung auf $\Delta^p \mathcal{H}$, für $p > r/2$. Der Kern $\bar{\mathcal{F}}_p$ ist entsprechend

$$\bar{\mathcal{F}}_p = \operatorname{kern} \mu(t) \cap \Delta^p \mathcal{H} = \{u: t u = 0, u \in \Delta^p \mathcal{H}\} \quad (2.32)$$

\mathcal{F}_p wird durch die Poincaré-Abbildung D isomorph auf $\bar{\mathcal{F}}_{r-p}$ abgebildet.

Der p -Operatorraum $\Delta^p \mathcal{H}$ kann nun folgendermaßen orthogonal zerlegt werden (Vanstone 1983):

$$\begin{aligned} \Delta^p \mathcal{H} &= \mu(t^p) \mathcal{F}_0 \oplus \mu(t^{p-1}) \mathcal{F}_1 \oplus \cdots \oplus \mathcal{F}_{\min(p, r-p)} \\ &= i(t^{r-p}) \bar{\mathcal{F}}_r \oplus i(t^{r-p-1}) \bar{\mathcal{F}}_{r-1} \oplus \cdots \oplus i(t^{r-2p}) \bar{\mathcal{F}}_{\max(p, r-p)}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Die Unterräume \mathcal{F}_p haben die Dimension (Vanstone 1980)

$$\dim \mathcal{F}_p = \dim \bar{\mathcal{F}}_{r-p} = \begin{cases} \binom{r}{p}^2 - \binom{r}{p-1}^2 & \text{für } 0 < p \leq r/2, \\ 1 & \text{für } p = 0. \end{cases} \quad (2.34)$$

Alle p -Operatoren x lassen sich somit in eine Summe von zueinander orthogonalen Anteilen x_k zerlegen:

$$x = \sum_{k=0}^p t^{p-k} x_k, \quad x \in \Delta^p \mathcal{H}, \quad x_k \in \mathcal{F}_k, \quad k = 0, \dots, p. \quad (2.35)$$

Die orthogonalen Anteile x_k können aus folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$t^q \lrcorner x = \sum_{k=0}^{p-q} \binom{r-p+q-k}{q} t^{p-q-k} x_k, \quad q = 0, \dots, p. \quad (2.36)$$

Aus diesem Gleichungssystem können die Projektoren $\pi_p: \Delta^p \mathcal{H} \mapsto \mathcal{F}_p$ für $p \leq r/2$ berechnet werden (Vanstone 1984a):

$$\pi_p = \sum_{k=0}^p (-1)^k \binom{m+k}{m}^{-1} \mu(t^k) i(t^k), \quad m = r - 2p + 1. \quad (2.37)$$

2.5 Projektoren auf einzelne Konfigurationen

In der *Hartree-Fock-Näherung* werden Mehrelektronenzustände durch eine einzige Konfiguration angenähert. Projektoren auf Konfigurationen besitzen im Formalismus der multilinearen Operatoralgebra eine triviale Darstellung. Zunächst werden die folgenden beiden Definitionen benötigt.

Definition: Als *Rang* eines Operators $x \in \Delta \mathcal{H}$ sei die Zahl der nichtverschwindenden Eigenwerte bezeichnet. Für 1-Operatoren x ist es die größte ganze Zahl $k = \text{rang } x$, für die die μ -Potenz x^k nicht verschwindet.

Definition: Operatoren $x \in \Delta \mathcal{H}$, für die eine Zerlegung $z = |\phi\rangle\langle\phi|$ existiert, heißen *zerlegbare* Operatoren.

Operatoren sind genau dann zerlegbar, wenn sie vom Rang 1 sind. Für Einelektronenoperatoren z gilt offensichtlich

$$zz = 0, \quad z \in \Delta^1 \mathcal{H}, \quad z \text{ zerlegbar.} \quad (2.38)$$

Ein ähnlich einfaches Kriterium für Mehrelektronenoperatoren existiert nicht. Das Kompositionsprodukt von einem zerlegbaren Operator mit sich selbst ist

$$z \circ z = \langle z, t \rangle z, \quad z \in \Delta \mathcal{H}, \quad z \text{ zerlegbar.} \quad (2.39)$$

Der Projektor ρ_K auf eine Konfiguration $|\phi_K\rangle = |\phi_{k_1}, \dots, \phi_{k_N}\rangle$ ist zerlegbar und kann als μ -Potenz eines 1-Elektronenoperators z_K vom Rang N ausgedrückt werden:

$$\rho_K = |\phi_K\rangle\langle\phi_K| = |\phi_{k_1}, \dots, \phi_{k_N}\rangle\langle\phi_{k_1}, \dots, \phi_{k_N}| = z_K^p \quad (2.40)$$

mit

$$z_K = \sum_{i=1}^N |\phi_{k_i}\rangle\langle\phi_{k_i}|. \quad (2.41)$$

Auf dem Unterraum $\{|\phi_{k_i}\rangle, i = 1, \dots, N\}$ von \mathcal{H} ist z_K der Einheitsoperator. Für die p -ten μ -Potenzen von den Projektoren z_K gelten besonders einfache Rechenregeln für die Kontraktion:

$$t^q \lrcorner z_K^N = z_K^q \lrcorner z_K^N = z_K^{N-q} \quad \text{für } q = 0, \dots, N. \quad (2.42)$$

Mit dem Hamiltonoperator H kann der Energieerwartungswert der Konfiguration $|\phi_K\rangle$ wie folgt berechnet werden:

$$E = \langle H \rangle_K = \langle t^N, \lambda_H(z_K^N) \rangle = \langle h, t^{N-1} \lrcorner z_K^N \rangle + \langle v, t^{N-2} \lrcorner z_K^N \rangle = \langle h, z_K \rangle + \langle v, z_K^2 \rangle. \quad (2.43)$$

z_K ist somit der reduzierte 1-Dichteoperator und z_K^2 der reduzierte 2-Dichteoperator der Konfiguration $|\phi_K\rangle$.

3. Kontraktion und Expansion

In diesem Kapitel steht r für die Dimension vom Zustandsraum \mathcal{H} von einem Elektron. Sofern es nicht anders angegeben ist, wird für die Elektronenzahl $N \leq r/2$ angenommen.

Die Kontraktion und Expansion sind lineare Abbildung des Operatorraums auf sich selbst, sogenannte Superoperatoren. Durch Kontraktion von N -Dichteoperatoren gelangt man zu reduzierten p -Dichteoperatoren. Deshalb ist eine genaue Untersuchung der Eigenschaften der Kontraktion vor allem für das N -Darstellbarkeitsproblem von Bedeutung.

Die Kontraktion ist eine lineare Abbildung des Operatorraums auf sich selbst, ein sogenannter Superoperator. In der Sprache der gemischten äußeren Algebra kann die Kontraktion als inneres Produkt mit der Identität ausgedrückt werden: $i(t^{N-p}): x \mapsto t^{N-p} \lrcorner x$.¹ In diesem Kapitel wird die Wirkung vom Kontraktions-Operator auf Dichteoperatoren analysiert. Außerdem wird der Frage nachgegangen, ob die Kontraktion rückgängig gemacht werden kann, also inwieweit ein zur Kontraktion inverser Operator konstruiert werden kann.

3.1 Abstandsgeometrie von Übergangselementen

Eine vollständige Basis der Diagonalalgebra $\Delta\mathcal{H}$ wird durch die Übergangselemente

$$\begin{aligned} |K\rangle\langle L| \equiv & |k_1, k_2, \dots, k_i\rangle\langle l_1, l_2, \dots, l_i|, & 1 \leq k_1 < \dots < k_i \leq r, \\ & 1 \leq l_1 < \dots < l_i \leq r, & i = 0, \dots, r, \quad r = \dim \mathcal{H} \end{aligned} \quad (3.1)$$

aufgespannt. Jedes Basiselement ist durch Paare (K, L) von Indextupeln gekennzeichnet.

Es ist zweckmäßig, eine geeignete Notation in Zusammenhang mit Indexmengen einzuführen (Harriman 1978a). Zwei Indexmengen K und L können gemeinsame Indizes besitzen, die mit $K \cap L$ bezeichnet werden. Die übrigen Indizes in K und L sind jeweils verschieden. Indizes in K , die nicht in L vorkommen werden mit $K \setminus L$ bezeichnet. Analog dazu bezeichnet $L \setminus K$ die Indizes in L , die nicht in K vorkommen. Für die Anzahl von Indizes in einer Indexmenge K wird mit $|K|$ bezeichnet. Für die Vereinigung von zwei Indexmengen K und L wird $K \cup L$ geschrieben.

¹Die Kontraktion $i(t^{N-p})$ und ihre duale Abbildung, die Expansion $\mu(t^{N-p})$, wurden in Abschnitt 2.3 definiert.

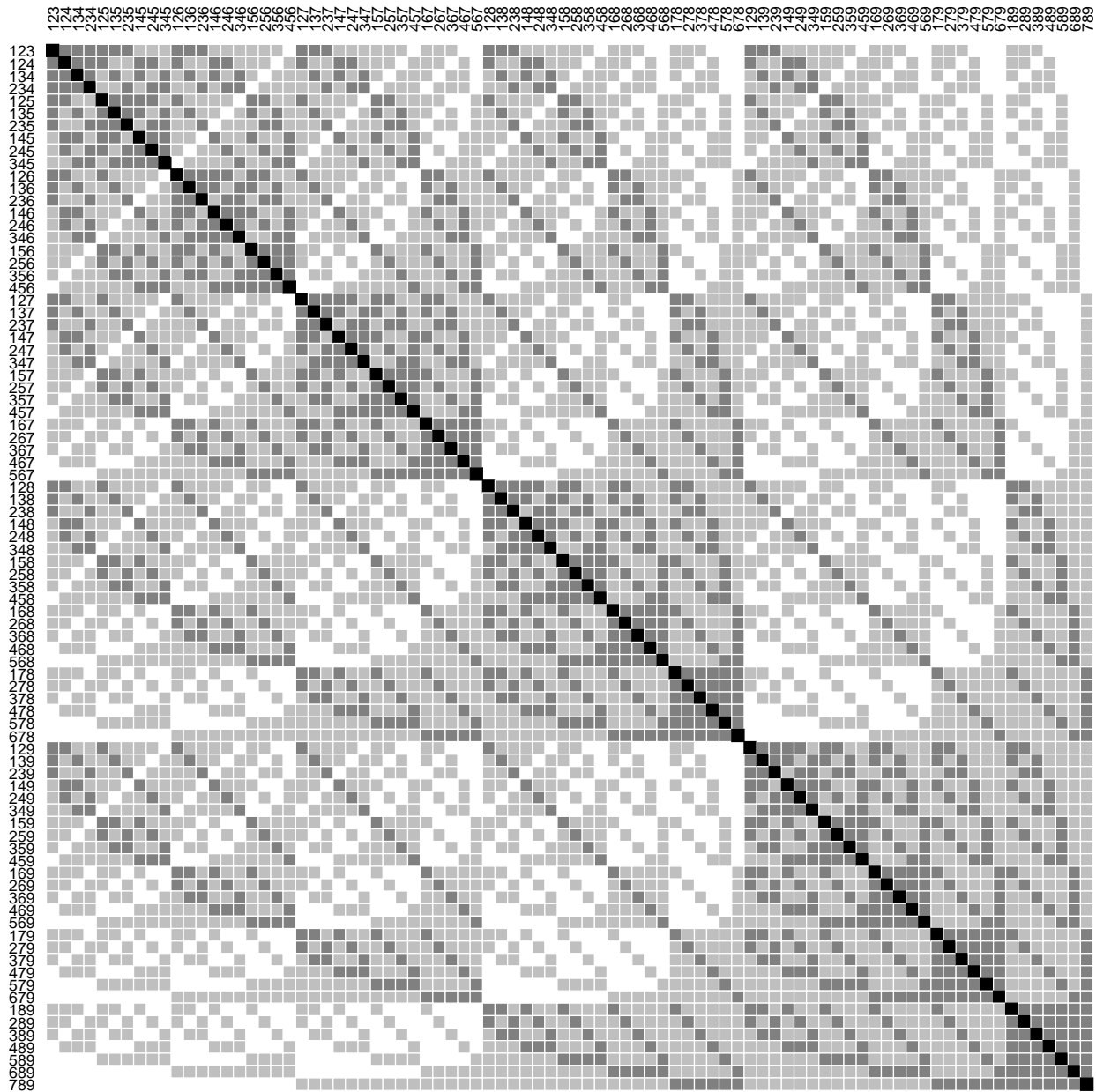


Abbildung 3.1: Die Abstandsgeometrie wird rasch kompliziert. Die Abstände von Indexmengen K (links) und L (rechts) sind in Grautönen dargestellt. Bei Indextripeln können nur die Abstände 0 (schwarz), 1 (dunkelgrau), 2 (hellgrau) und 3 (weiß) auftreten. Die Abbildung suggeriert eine fraktale (selbstähnliche) Struktur.

Übergangselemente $|K\rangle\langle L|$, die weniger als k gleiche Indizes im Ket- und Bra-Teil haben, verschwinden bei der Kontraktion $i(t^k)$. Offensichtlich spielt die Anzahl der unterschiedlichen Indizes zwischen Indexmengen bei der Kontraktion eine wesentliche Rolle. Diese Anzahl kann nur gerade Werte annehmen, da die Bra- und Ket-Worte gleich viele Indizes besitzen. Zweckmäßigerweise wird deshalb die durch zwei dividierte Anzahl als Abstand zwischen zwei Indexmengen bezeichnet.

Definition: Unter dem *Abstand* von zwei Indexmengen wird die Anzahl der in K und L jeweils verschiedenen Indizes verstanden:

$$\text{diff}(K, L) := |K \setminus L| = |L \setminus K|, \quad \text{wenn } |K| = |L|. \quad (3.2)$$

Aus der Definition geht klar hervor, daß der Abstand höchstens die Werte $q = 0, \dots, \min(N, r - N)$ annehmen kann.

Basiselemente $|K\rangle\langle L|$ vom N -Operatorraum $\Delta^N \mathcal{H}$, die gleichen Bra-Ket-Abstand q haben, spannen einen Unterraum \mathcal{G}_q von $\Delta^N \mathcal{H}$ auf:

$$\mathcal{G}_q := \{|K\rangle\langle L| \in \Delta^N \mathcal{H} : \text{diff}(K, L) = q\}, \quad 0 \leq q \leq \min(N, r - N). \quad (3.3)$$

Die Unterräume \mathcal{G}_q sind orthogonal, d.h. das Skalarprodukt von $\langle x, y \rangle$ zwei Operatoren verschwindet, sofern x und y verschiedenen Räumen \mathcal{G}_q angehören. Die Räume \mathcal{G}_q erlauben eine komplette Zerlegung von $\Delta^N \mathcal{H}$:

$$\Delta^N \mathcal{H} = \mathcal{G}_0 \oplus \mathcal{G}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{G}_{\min(N, r - N)}, \quad r = \dim \mathcal{H}. \quad (3.4)$$

Die Zerlegung (3.4) ist von der Zerlegung in die orthogonalen Räume \mathcal{F}_k , den Kernen der Kontraktion, zu unterscheiden.² Die Dimension der Räume \mathcal{G}_q läßt sich kombinatorisch begründen, es ist die Anzahl der Möglichkeiten, die Menge $K \cap L$ von $N - q$ Indizes aus r möglichen auszuwählen und diese in zwei gleich große Mengen aufzuteilen:

$$\dim \mathcal{G}_q = \binom{r}{N+q} \binom{N+q}{q} \binom{N}{N-q}, \quad r = \dim \mathcal{H}, \quad (3.5)$$

Bei der Kontraktion $i(t)$ verschwinden der Reihe nach die im Ket- und Bra-Teil gleichzeitig vorhandenen Indizes, z.B.

$$t \lrcorner (|1234\rangle\langle 1346| = |234\rangle\langle 346| - |124\rangle\langle 146| - |123\rangle\langle 136|. \quad (3.6)$$

Das Vorzeichen kann sich aufgrund der Antisymmetrie des Ket- und Bra-Teils ändern. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, daß eine einfache Basistransformation das Vorzeichenproblem löst: Ordnet man die in Ket- und Bra-Teil jeweils gleichen Indizes *vor* den ungleichen Indizes, ändert sich das Vorzeichen bei der Kontraktion nicht mehr. Die ungeordnete Basis hängt mit der geordneten Basis zusammen wie

$$|K\rangle\langle L| = \pm |I; M\rangle\langle I; N|, \quad K = I \cup M, \quad L = I \cup N. \quad (3.7)$$

Das Vorzeichen kann mit dem Algorithmus 3.5 ermittelt werden. Die geordneten Übergangselemente können in der multilinearen Operatoralgebra als μ -Produkt bzw. -Potenz geschrieben werden:

$$|I; M\rangle\langle I; N| = z_I^{N-q} x, \quad x = |M\rangle\langle N|, \quad z_I = \sum_{i \in I} |i\rangle\langle i|. \quad (3.8)$$

²Die Zerlegung vom Operatorraum $\Delta \mathcal{H}$ in die orthogonalen Unterräume \mathcal{F}_k , den Kernen der Kontraktion $i(t^k)$, wurde in Abschnitt 2.4 behandelt.

z_I projiziert auf den durch $\{|i\rangle, i \in I\}$ aufgespannten Teilraum von \mathcal{H} . Die im Ket- und Bra-Teil verschiedenen Indizes sind im q -Operator x zusammengefaßt.

Da die Kontraktion $i(t^k)$ nur auf im Ket- und Bra-Teil gleiche Indizes wirkt, wird der μ -Faktor x nicht verändert:

$$\begin{aligned} t^k \lrcorner z_I^{N-q} x &= (z_I + z_\perp)^k \lrcorner z_I^{N-q} x = \left(\sum_{i=0}^k z_I^{k-i} z_\perp^i \right) \lrcorner z_I^{N-q} x \\ &= z_I^k \lrcorner z_I^{N-q} x = \begin{cases} z_I^{N-q-k} x & \text{für } k \leq N - q, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.9)$$

In der ersten Zeile wurde das gemischte innere Produkt mit dem Einheitsoperator t mit Hilfe von folgendem Projektor zerlegt:

$$z_\perp := \sum_{i \notin I \cup M \cup N} |i\rangle\langle i| = t - z_I - z_M - z_N. \quad (3.10)$$

Übergangselemente mit Abstand q verschwinden bei Kontraktionen $i(t^k)$ für $k > N - q$. Der Raum \mathcal{G}_q kann deshalb keine Anteile aus \mathcal{F}_k mit $k < q$ besitzen:

$$\mathcal{G}_q \subset \mathcal{F}_q \oplus \cdots \oplus \mathcal{F}_{\min(N, r-N)}, \quad 0 \leq q \leq \min(N, r - N). \quad (3.11)$$

Andererseits gilt

$$\mathcal{F}_k \subset \mathcal{G}_0 \oplus \cdots \oplus \mathcal{G}_k, \quad 0 \leq k \leq \min(N, r - N). \quad (3.12)$$

In Kapitel 5 wird eine Basis vom N -Operatorraum $\Delta^N \mathcal{H}$ konstruiert, bei der alle Basiselemente sowohl nach ihrer Zugehörigkeit zu den Räumen \mathcal{G}_q als auch zu \mathcal{F}_k klassifiziert werden.

3.2 Superoperatoren B_k und \bar{B}_k

Die Dimension der Operatorräume $\Delta^N \mathcal{H}$ und $\Delta^{N-k} \mathcal{H}$ ist verschieden groß, sofern $2N \neq r + k$ ist. Für $N \leq r/2$ ist dann die Kontraktion $i(t^k) : \Delta^N \mathcal{H} \mapsto \Delta^{N-k} \mathcal{H}$ singulär und die inverse Abbildung i^{-1} existiert nicht. Anstatt der Inversen können höchstens die verallgemeinerten Inversen berechnet werden. Die verallgemeinerte Inverse, welche keinen Anteil vom Kern der Kontraktion enthält ist die Pseudoinverse \sharp von Moore (1920) und Penrose (1955). Anstatt der Inversen kann die Pseudoinverse \sharp berechnet werden.³ Das gleiche gilt für die Expansion: die Abbildung $\mu(t^k)$ ist singulär, wenn $N \geq r/2$. Zur Berechnung der Pseudoinversen \sharp bzw. μ^\sharp muß das Singularwertproblem vom Produkt von $i(t^k)$ mit seiner Adjungierten $\mu(t^k)$ gelöst werden. Zur Vereinfachung der Schreibweise dient folgende

³Die Bedeutung der Singularwertzerlegung und Berechnung der Pseudoinversen wird im Anhang B erläutert.

Definition: Der Superoperator $B_k: \Delta\mathcal{H} \mapsto \Delta\mathcal{H}$ ist die Expansion um k Indizes gefolgt von der Kontraktion von k Indizes:

$$B_k := i(t^k) \mu(t^k): x \mapsto t^k \lrcorner (t^k x), \quad x \in \Delta\mathcal{H}. \quad (3.13)$$

Der Superoperator $\bar{B}_k: \Delta\mathcal{H} \mapsto \Delta\mathcal{H}$ entsteht durch Vertauschen der Reihenfolge der Kontraktion und Expansion in B_k :

$$\bar{B}_k := \mu(t^k) i(t^k): x \mapsto t^k (t^k \lrcorner x), \quad x \in \Delta\mathcal{H}. \quad (3.14)$$

Die Operatoren B_k und \bar{B}_k sind hermitesch und positiv semidefinit.

Die Abbildungen $i(t^k)$ und $\mu(t^k)$ ergeben bei Vertauschung ein Vielfaches der identischen Abbildung, was ausgenutzt werden kann, um einfache Rekursionsformeln für B_k bzw. \bar{B}_k zu erhalten. Durch mehrfaches Anwenden der Gleichung

$$t \lrcorner (tx) = (r - 2N)x + t(t \lrcorner x), \quad x \in \Delta^N\mathcal{H}$$

erhält man folgende Rekursionsformel für B_k :

$$B_k x = \frac{(k-1)(r-2N-k) B_{k-1} x + B_1 B_{k-1} x}{k^2}, \quad (3.15)$$

$$x \in \Delta^N\mathcal{H}, \quad k = 2, \dots, r-N.$$

Jeder Superoperator B_k kann auf diese Weise als einfaches Polynom vom Grad k in B_1 dargestellt werden. Viele Eigenschaften der Kontraktion von k Indizes werden deshalb schon bei der Kontraktion von nur *einem* Index offensichtlich. Für diesen Superoperator wird zur Vereinfachung die Abkürzung

$$B \equiv B_1: x \mapsto t \lrcorner (tx), \quad x \in \Delta^N\mathcal{H} \quad (3.16)$$

verwendet.

Eine zu (3.15) analoge Rekursionsformel für die Superoperatoren \bar{B}_k ist

$$\bar{B}_k x = \frac{(k-1)(2N-r-k) \bar{B}_{k-1} x + \bar{B}_1 \bar{B}_{k-1} x}{k^2}, \quad (3.17)$$

$$x \in \Delta^N\mathcal{H}, \quad k = 2, \dots, N.$$

Zur Abkürzung wird $\bar{B} \equiv \bar{B}_1$ verwendet. \bar{B} verhält sich komplementär zu B :

$$Bx = (r-2N)x + \bar{B}x. \quad (3.18)$$

Ausdrücke, die \bar{B} enthalten, können so in Ausdrücke mit B umgewandelt werden und umgekehrt.

3.3 Struktur der Superoperatoren B_k und \bar{B}_k

Nur die im Ket- und Bra-Teil von Übergangselementen $|I; M\rangle\langle I; N|$ übereinstimmenden Indizes I werden durch die Superoperatoren $B_k = i(t^k)_\mu(t^k)$ verändert, d.h. die orthogonalen Unterräume \mathcal{G}_q werden durch B_k jeweils wieder auf sich selbst abgebildet. Ähnliches gilt für die Unterräume \mathcal{F}_k von $\Delta\mathcal{H}$: sie werden durch B_k jeweils wieder auf sich selbst oder auf die Null abgebildet. Die Matrixdarstellung von B ist deshalb von blockdiagonaler Gestalt bezüglich dieser orthogonalen Zerlegungen.⁴

Die Wirkung von B_k auf die geordneten Übergangselemente (3.8) läßt sich mit Hilfe der gemischten äußeren Algebra leicht berechnen. Zur Abkürzung wird $p = N - q$ und $n = r - 2q$ gesetzt:

$$\begin{aligned}
B_k z^p x &= t^k \lrcorner (t^k z^p x) = t^k \lrcorner [(z + z_\perp)^k z^p x] \\
&= t^k \lrcorner \left(\sum_{i=0}^k z^i z_\perp^{k-i} z^p x \right) = t^k \lrcorner (z_\perp^k z^p x) \\
&= \sum_{i=0}^k (t^{k-i} \lrcorner z_\perp^i) (t^i \lrcorner z^p) x = \sum_{i=0}^k \binom{n-p-i}{k-i} z_\perp^i z^{p-i} x
\end{aligned} \tag{3.19}$$

z ist der Projektor auf den durch $\{|i\rangle, i \in I\}$ aufgespannten Teilraum von \mathcal{H} und mit $x = |M\rangle\langle N|$ wird der Anteil mit den voneinander verschiedenen Indizes zusammengefaßt. Zur Zerlegung des gemischten inneren Produktes in der ersten Zeile von (3.19) wurde der Projektor z_\perp aus Gleichung (3.10) benutzt. In der zweiten Zeile entfallen alle Summanden für $i > 0$, da z^p schon vom Rang 1 ist und somit $z z^p$ verschwindet. In der dritten und vierten Zeile wurden die allgemeinen Regeln zum Rechnen mit μ -Potenzen verwendet, die im Anhang A aufgeführt sind.

Analog zu (3.19) wird die Wirkung der Superoperatoren \bar{B}_k berechnet:

$$\begin{aligned}
\bar{B}_k z^p x &= t^k [t^k \lrcorner (z^p x)] = t^k z^{p-k} x \\
&= \left(\sum_{i=0}^k z^{k-i} z_\perp^i \right) z^{p-k} x = \sum_{i=0}^k \binom{p-i}{k-i} z_\perp^i z^{p-i} x
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Die Produkte $z_\perp^i z^{p-i}$ in Gleichung (3.19) bzw. (3.20) können als Bild von neuen Superoperatoren G_i verstanden werden:

Definition: Die Superoperatoren $G_i: \Delta\mathcal{H} \mapsto \Delta\mathcal{H}$ wirken auf Übergangselemente $z^p x$ wie

$$G_i z^p x = z_\perp^i z^{p-i} x, \quad z^p = |I\rangle\langle I|, \quad x = |M\rangle\langle N|. \tag{3.21}$$

⁴Die blockdiagonale Gestalt bezüglich der Zerlegung in die Räume \mathcal{F}_k wurde schon von Harriman (1978a) und Casida und Harriman (1986) beschrieben.

Die Definition läßt sich linear auf den gesamten Raum $\Delta\mathcal{H}$ erweitern.

Die Matrixdarstellung von G_i ist blockdiagonal, da Übergangselemente $z^p x$ und $z^p y$ mit $x \neq y$ nie aufeinander abgebildet werden. Die einzelnen Blöcke können deshalb mit den Operatoren x , und diese wiederum mit den in Ket- und Bra-Teil verschiedenen Indizes M und L gekennzeichnet werden. Zu gleichen Bra-Ket-Abständen q gehörende Blöcke von G_i unterscheiden sich nicht, wenn die Reihenfolge der Indizes in Übergangselementen $z^p x$ richtig gewählt wird. Die einzelnen Blöcke sind also ausreichend durch Angabe von q und N , oder alternativ durch

$$p := N - q \quad \text{und} \quad n := r - 2q = r - 2N - 2p \quad (3.22)$$

charakterisiert.

Die Blöcke von G_i enthalten nur die Zahlen 0 oder 1, und zwar 1 genau dann, wenn die diagonalen Indizes von zwei Übergangselementen den Abstand i haben:

$$\langle z_1^p x, G_i z_j^p x \rangle = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \text{diff}(I, J) = i, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.23)$$

Aus Gleichung (3.21) ist ersichtlich, daß jede Komposition $G_i G_j$ in eine Linearkombination von Superoperatoren G_k zerlegt werden kann. Die Superoperatoren G_i bilden eine kommutative Algebra. Die einzelnen Blöcke \mathbf{G}_i von G_i bilden ebenfalls eine kommutative Algebra:

$$\mathbf{G}_k \mathbf{G}_j = \sum_{i=0}^d s_{kij} \mathbf{G}_i. \quad (3.24)$$

Die zu n und p gehörenden Blöcke bilden eine Algebra der Dimension $d = \min(p, n - p)$, sie wird als *Abstands algebra* $\mathcal{A}(n, p)$ bezeichnet. Es ist bemerkenswert, daß die Dimension von $\mathcal{A}(n, p)$ wesentlich kleiner als die Dimension der Matrizen \mathbf{G}_i ist. Diese haben nämlich die Dimension $\binom{n}{p}$. Die Matrizen \mathbf{G}_i stellen also die Abstands algebra $\mathcal{A}(n, p)$ reduzibel dar. Eine irreduzible Darstellung dagegen bilden die Strukturmatrizen \mathbf{S}_i mit den Elementen

$$(\mathbf{S}_k)_{ij} = s_{kij}. \quad (3.25)$$

Die Koeffizienten s_{kij} können entweder kombinatorisch oder graphentheoretisch begründet werden, was im Anhang C angeführt ist. Sie können mit Gleichung (C.19) geschlossen berechnet werden. Die Strukturmatrizen \mathbf{S}_i sind sozusagen die „Multiplikationstafeln“ für die Matrizen \mathbf{G}_i .

Die Berechnung der Singularwerte der Kontraktion $i(t^k)$ und der Pseudoinversen $i^\#(t^k)$ kann mit Hilfe der blockdiagonalen Struktur von \mathbf{B}_k einfach durchgeführt werden, denn die einzelnen Blöcke gehören jeweils zu den Abstands algebren $\mathcal{A}(n, p)$. Aus den Eigenwerten der Abstandsmatrizen \mathbf{G} ergeben sich die Eigenwerte des Superoperators B_k .

Die zur Abstandsalgebra $\mathcal{A}(n, p)$ gehörende Abstandsmatrix \mathbf{G} hat die $d + 1$ verschiedenen Eigenwerte

$$\begin{aligned}\lambda_k &= p(n - p) + k(k - n - 1), \\ k &= 0, \dots, d, \quad d = \min(p, n - p).\end{aligned}\tag{3.26}$$

Der Beweis ist im Anhang C aufgeführt. Die Eigenwerte haben die Multiplizität

$$m(\lambda_k) = \frac{n + 1 - 2k}{n + 1} \binom{n + 1}{k}.\tag{3.27}$$

Jedes Element \mathbf{X} der Abstandsalgebra $\mathcal{A}(n, p)$ kann als Polynom f in der Abstandsmatrix \mathbf{G} geschrieben werden. Der Grad des Polynoms ist höchstens $d = \min(p, n - p)$. Weil alle Abstandsmatrizen kommutieren sind die Eigenvektoren \mathbf{x}_k der Abstandsmatrix \mathbf{G} zugleich die Eigenvektoren von \mathbf{X} :

$$\mathbf{X}\mathbf{x}_k = f(\mathbf{G})\mathbf{x}_k = f(\lambda_k)\mathbf{x}_k.\tag{3.28}$$

Das Element \mathbf{X} hat also die Eigenwerte

$$\lambda_k^{\mathbf{X}} = f(\lambda_k^{\mathbf{G}}), \quad k = 0, \dots, d, \quad d = \min(p, n - p).\tag{3.29}$$

Die Projektoren auf die zugehörigen Eigenräume werden am einfachsten mit Hilfe der Eigenvektoren der zur Abstandsalgebra $\mathcal{A}(n, p)$ gehörenden Strukturmatrix \mathbf{S} berechnet.⁵

Mit der Eigenwertanalyse der Strukturmatrix \mathbf{S} ist man nun in der Lage, die Eigenwerte und -vektoren der einzelnen Blöcke von B zu berechnen:

$$\begin{aligned}\lambda_k^{\mathbf{B}} &= (p + 1)(n - p) + k(k - n - 1), \\ k &= 0, \dots, d, \quad d = \min(p, n - p).\end{aligned}\tag{3.30}$$

Im allgemeinen hat \mathbf{B} von null verschiedene Eigenwerte, in den physikalisch besonders interessanten Fällen $p = 1, 2$ sind sie für $n > 4$ sogar *immer* verschieden von null. Die Eigenwerte und Eigenvektoren der einzelnen Blöcke \mathbf{B}_k von B_k können aus denen von \mathbf{B} mit Hilfe der Rekursion (3.15) berechnet werden.

\mathbf{B} hat die gleichen Eigenräume wie \mathbf{G} . Die Projektoren P_k auf die Eigenräume lassen sich in eine Linearkombination von Abstandsmatrizen zerlegen:

$$\mathbf{P}_k = \sum_{i=0}^d v_{k,i} \mathbf{G}_i.\tag{3.31}$$

⁵Die Herleitung ist ausführlich im Anhang C beschrieben.

Die Koeffizienten $v_{k,i}$ werden am schnellsten rekursiv berechnet:

$$\begin{aligned}
v_{k,0} &= \frac{n+1-2k}{n+1} \binom{n+1}{k} \binom{n}{p}^{-1} \\
v_{k,1} &= \frac{\lambda_k}{p(n-p)} v_{k,0} \\
v_{k,j+1} &= \frac{[\lambda_k - j(n-2j)] v_{k,j} - j^2 v_{k,j-1}}{(n-p-j)(p-j)} \\
\lambda_k &= p(n-p) + k(k-n-1), \\
j &= 1, \dots, d-1, \quad d = \min(p, n-p).
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Die Koeffizienten $v_{k,i}$ sind identisch mit den *Sanibel-Koeffizienten*, die bei Spinprojektoren eine Rolle spielen.⁶

3.4 Pseudoinverse von Kontraktionsoperatoren $i(t^k)$

Als nächstes kann die Pseudoinverse $i^\#(t^k)$ der Kontraktion $i(t^k)$ mit Hilfe von Gleichung (B.8) berechnet werden:

$$i^\#(t^k) = \mu(t^k) [i(t^k) \mu(t^k)]^\# = \mu(t^k) B_k^\#. \tag{3.33}$$

Die Berechnung von $B_k^\#$ kann nach Gleichung (B.3) erfolgen:

$$B_k^\# = -c_m^{-1} [c_0 B_k^{m-1} + c_1 B_k^{m-2} + \dots + c_{m-1} B_k^0], \quad m = \begin{pmatrix} r \\ N \end{pmatrix} \tag{3.34}$$

mit dem charakteristischen Polynom von B_k

$$P_{B_k}(\lambda) = c_0 \lambda^m + c_1 \lambda^{m-1} + \dots + c_m \lambda^0. \tag{3.35}$$

Dabei treten Potenzen von B_k vom Grad m auf, weshalb P_{B_k} besser mit Hilfe der Strukturmatrizen berechnet wird.

Die Pseudoinverse $B_k^\#$ besitzt die gleiche blockdiagonale Struktur wie B_k . Da jedes Element der Abstands algebra $\mathcal{A}(n, p)$ durch eine Linearkombination von Abstandsmatrizen \mathbf{G}_i dargestellt werden kann, kann für die einzelnen Blöcke von $B_k^\#$ folgender Ansatz gemacht werden:

$$\mathbf{B}_k^\# = \sum_{i=0}^d \beta_i \mathbf{G}_i, \quad d = \min(p, n-p). \tag{3.36}$$

Die Summe läuft über alle möglichen Abstände i . Sofern \mathbf{B}_k nicht singulär ist, können die Koeffizienten β_i aus folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\mathbf{B}_k [\beta_0 \mathbf{G}_0 + \beta_1 \mathbf{G}_1 + \dots + \beta_d \mathbf{G}_d] = \mathbf{B}_k \mathbf{B}_k^\# = \mathbf{G}_0. \tag{3.37}$$

p	k	Koeffizienten β_i
1	1	$\beta_0 = \frac{2n-3}{2(n-1)(n-2)}$ $\beta_1 = -\frac{1}{2(n-1)(n-2)}$
1	2	$\beta_0 = \frac{2(3n-5)}{3(n-1)(n-3)}$ $\beta_1 = -\frac{4}{3(n-1)(n-2)(n-3)}$
1	3	$\beta_0 = \frac{3(4n-7)}{2(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}$ $\beta_1 = -\frac{9}{2(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}$
2	1	$\beta_0 = \frac{3n^2 - 18n + 26}{3(n-4)(n-3)(n-2)}$ $\beta_1 = -\frac{3n-10}{6(n-4)(n-3)(n-2)}$ $\beta_2 = \frac{2}{3(n-4)(n-3)(n-2)}$
2	2	$\beta_0 = \frac{4(3n^2 - 19n + 29)}{3(n-2)(n-3)(n-4)^2(n-5)^2}$ $\beta_1 = -\frac{4(2n-7)}{3(n-2)(n-3)(n-4)^2(n-5)^2}$ $\beta_2 = \frac{4}{3(n-2)(n-3)(n-4)^2(n-5)^2}$
2	3	$\beta_0 = \frac{18(10n^2 - 65n + 102)}{5(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)^2(n-6)^2}$ $\beta_1 = -\frac{27(5n-18)}{5(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)^2(n-6)^2}$ $\beta_2 = \frac{216}{5(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)^2(n-6)^2}$

Tabelle 3.1: Blöcke vom Operator B_k^\sharp , die zu Basiselementen mit Abstand q gehören, können in eine Linearkombination von Abstandsmatrizen zerlegt werden: $\mathbf{B}_k = \sum_i \beta_i \mathbf{G}_i$. Die Koeffizienten β_i sind für kleine k in Abhängigkeit von n ausgerechnet. Zur Abkürzung wurde $n = r - 2q$ und $p = N - q$ gesetzt.

⁶Die Spinprojektoren werden in Kapitel 4 behandelt und auf den Zusammenhang der Sanibel-Koeffizienten mit den Eigenräumen vom B -Superoperator wird in Kapitel 5 eingegangen.

Gleichung (3.19) in Gleichung (3.37) eingesetzt, ergibt ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten β_i :

$$\mathbf{B}_k \mathbf{B}_k^\# = \left(\sum_{i=0}^{\min(k,d)} \alpha_i \mathbf{G}_i \right) [\beta_0 \mathbf{G}_0 + \beta_1 \mathbf{G}_1 + \cdots + \beta_d \mathbf{G}_d] = \mathbf{G}_0, \quad (3.38)$$

$$d = \min(p, n - p).$$

Diese Gleichungssysteme löst man am besten mit den $(d + 1)$ -dimensionalen Strukturmatrizen (C.9). Für die Blöcke von $\mathbf{B}_k^\#$, die zu Übergangselementen mit Bra-Ket-Abstand $q = N$ gehören, ist $\beta_0 = 1$. Alle anderen Koeffizienten β_i sind null.

Bei Blöcken, die zu $p = 1$ und festem n gehören, erhält man durch Auswerten von Gleichung (3.19) das zweidimensionale Gleichungssystem

$$[\alpha_0 \mathbf{S}^0 + \alpha_1 \mathbf{S}] \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & (n-1)\alpha_1 \\ \alpha_1 & \alpha_0 + (n-2)\alpha_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

mit $\alpha_i = \binom{n-i-1}{k-i}$. Es besitzt für $k = 1, \dots, n-2$ die eindeutigen Lösungen

$$\beta_0 = \binom{n-2}{k-1}^{-1} \frac{k[n(k+1) - 2k - 1]}{(k+1)(n-1)(n-k-1)} \quad (3.40)$$

$$\beta_1 = -\binom{n-2}{k-1}^{-1} \frac{k^2}{(k+1)(n-1)(n-k-1)} \quad (3.41)$$

Für Blöcke, zu $p = 2$ und festem n gehören, erhält man ein dreidimensionales Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = [\alpha_0 \mathbf{S}^0 + \alpha_1 \mathbf{S} + \alpha_2 \mathbf{S}_2] \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

mit

$$\alpha_i = \begin{cases} \binom{n-i-2}{k-2} & \text{für } k > 1, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Die einzelnen Zeilen ausgeschrieben lauten

$$\begin{aligned} \frac{(n-2)(n-3)}{k(k-1)}\beta_0 + \frac{2(n-2)(n-3)}{k-1}\beta_1 \\ + \frac{(n-2)(n-3)}{2}\beta_2 = \binom{n-4}{k}^{-1} \end{aligned} \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{n-3}{k-1}\beta_0 + \frac{(n-3)[n(k+1) + k(k-3) - 2]}{k(k-1)}\beta_1 \\ + \frac{(n-3)[n(k+1) - 4k - 2]}{2k-2}\beta_2 = 0 \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned} \beta_0 + \frac{2n(k+1) - 8k - 4}{k-1}\beta_1 \\ + \frac{n^2[k^2 + 3k + 2] - n(9k^2 + 19k + 10) + 20k^2 + 28k + 12}{2k(k-1)}\beta_2 = 0 \end{aligned} \quad (3.45)$$

Es besitzt für $k = 1, \dots, n-4$ die eindeutigen Lösungen

$$\beta_0 = \binom{n-2}{k}^{-1} \frac{k^2(n-3)(n-4) + k(3n^2 - 19n + 28) + 2(n-2)(n-3)}{(k+1)(k+2)(n-k-3)(n-k-2)} \quad (3.46)$$

$$\beta_1 = -\binom{n-2}{k}^{-1} \frac{k[n(k+2) - 4k + 6]}{(k+1)(k+2)(n-k-3)(n-k-2)} \quad (3.47)$$

$$\beta_2 = \binom{n-2}{k}^{-1} \frac{2k}{(k+2)(n-k-3)(n-k-2)} \quad (3.48)$$

Für andere p sind die zu lösenden Gleichungssysteme größer und neigen in der Praxis zu numerischer Instabilität. Die Koeffizienten β_i werden dann vorteilhafter mit Hilfe der Spektralzerlegung von B_k berechnet. Die Blöcke \mathbf{B}_k haben die gleichen Projektoren auf die Eigenräume wie die Abstandsmatrizen \mathbf{G} . Nach Gleichung (3.31) läßt sich die Zerlegung von $\mathbf{B}_k^\#$ in die Abstandsmatrizen \mathbf{G}_i auch für größere Zahlen p ermitteln:

$$\mathbf{B}_k^\# = \begin{cases} \sum_{i=0}^d \left(\lambda_i^{\mathbf{B}_k}\right)^{-1} \mathbf{P}_i & \text{wenn } \lambda_i^{\mathbf{B}_k} \neq 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.49)$$

Die Berechnung der Projektoren \mathbf{P}_k kann nach Gleichung (3.31) erfolgen. $\lambda_j^{\mathbf{B}_k}$ sind die Eigenwerte von \mathbf{B}_k .

Beispiel: Um das Rechnen mit der Pseudoinversen $\#(t)$ der Kontraktion $i(t)$ zu demonstrieren, wird das Urbild vom positiv semidefiniten Operator

$$\Gamma = \frac{1}{2} \left(|12\rangle\langle 12| + |13\rangle\langle 13| + |12\rangle\langle 13| + |13\rangle\langle 12| \right) \quad (3.50)$$

ausgerechnet. Es wird von einem Raum der Dimension $r = 6$ ausgegangen. Γ ist ein 2-Operator. Der Superoperator $B^\#$ wird dazu nach Gleichung (3.36) in eine Summe von Abstandsmatrizen zerlegt. Anhand der Lösungen in Tabelle 3.1 findet man:

Abstand q	n	p	Zerlegung
0	6	2	$\frac{13}{36} \mathbf{G}_0 - \frac{1}{18} \mathbf{G}_1 + \frac{1}{36} \mathbf{G}_2$
1	4	1	$\frac{5}{12} \mathbf{G}_0 - \frac{1}{12} \mathbf{G}_1$
2	2	0	\mathbf{G}_0

Der erste Summand von Γ hat Abstand $q = \text{diff}(12, 12) = 0$, die Wirkung von $B^\#$ ist somit

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} B^\# |12\rangle\langle 12| &= \left(\frac{13}{36} \mathbf{G}_0 - \frac{1}{18} \mathbf{G}_1 + \frac{1}{36} \mathbf{G}_2 \right) \frac{1}{2} |12\rangle\langle 12| \\ &= \frac{13}{72} |12\rangle\langle 12| - \frac{1}{36} \left(|13\rangle\langle 13| + |14\rangle\langle 14| + |15\rangle\langle 15| \right. \\ &\quad \left. + |16\rangle\langle 16| + |23\rangle\langle 23| + |24\rangle\langle 24| + |25\rangle\langle 25| + |26\rangle\langle 26| \right) \\ &\quad + \frac{1}{72} \left(|34\rangle\langle 34| + |35\rangle\langle 35| + |36\rangle\langle 36| + |45\rangle\langle 45| + |46\rangle\langle 46| + |56\rangle\langle 56| \right). \end{aligned}$$

Analog findet man

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} B^\# |13\rangle\langle 13| &= \left(\frac{13}{36} \mathbf{G}_0 - \frac{1}{18} \mathbf{G}_1 + \frac{1}{36} \mathbf{G}_2 \right) \frac{1}{2} |13\rangle\langle 13| \\ &= \frac{13}{72} |13\rangle\langle 13| - \frac{1}{36} \left(|12\rangle\langle 12| + |14\rangle\langle 14| + |15\rangle\langle 15| \right. \\ &\quad \left. + |16\rangle\langle 16| + |23\rangle\langle 23| + |34\rangle\langle 34| + |35\rangle\langle 35| + |36\rangle\langle 36| \right) \\ &\quad + \frac{1}{72} \left(|24\rangle\langle 24| + |25\rangle\langle 25| + |26\rangle\langle 26| + |45\rangle\langle 45| + |46\rangle\langle 46| + |56\rangle\langle 56| \right). \end{aligned}$$

Die außerdiagonalen Anteile haben Abstand $q = \text{diff}(13, 12) = 1$, es folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} B^\# |13\rangle\langle 12| &= \left(\frac{5}{12} \mathbf{G}_0 - \frac{1}{12} \mathbf{G}_1 \right) \frac{1}{2} |13\rangle\langle 12| \\ &= \frac{5}{24} |13\rangle\langle 12| - \frac{1}{24} \left(|34\rangle\langle 24| + |35\rangle\langle 25| + |36\rangle\langle 26| \right), \\ \frac{1}{2} B^\# |12\rangle\langle 13| &= \left(\frac{5}{12} \mathbf{G}_0 - \frac{1}{12} \mathbf{G}_1 \right) \frac{1}{2} |12\rangle\langle 13| \\ &= \frac{5}{24} |12\rangle\langle 13| - \frac{1}{24} \left(|24\rangle\langle 34| + |25\rangle\langle 35| + |26\rangle\langle 36| \right). \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist grafisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Positivität geht durch die Wirkung von $B^\#$ im allgemeinen verloren.

Mit der Pseudoinversen $I^\#(t) = \mu(t) B^\#$ kann nun ein Urbild von Γ berechnet werden:

$$\begin{aligned} I^\#(t) \Gamma = \mu(t) B^\# \Gamma &= \frac{1}{12} \text{diag} \left[3, \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}, -1, \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}, -1, -1, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \right. \\ &\quad \left. \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}, -1, -1, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, -1, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, 1 \right] \end{aligned}$$

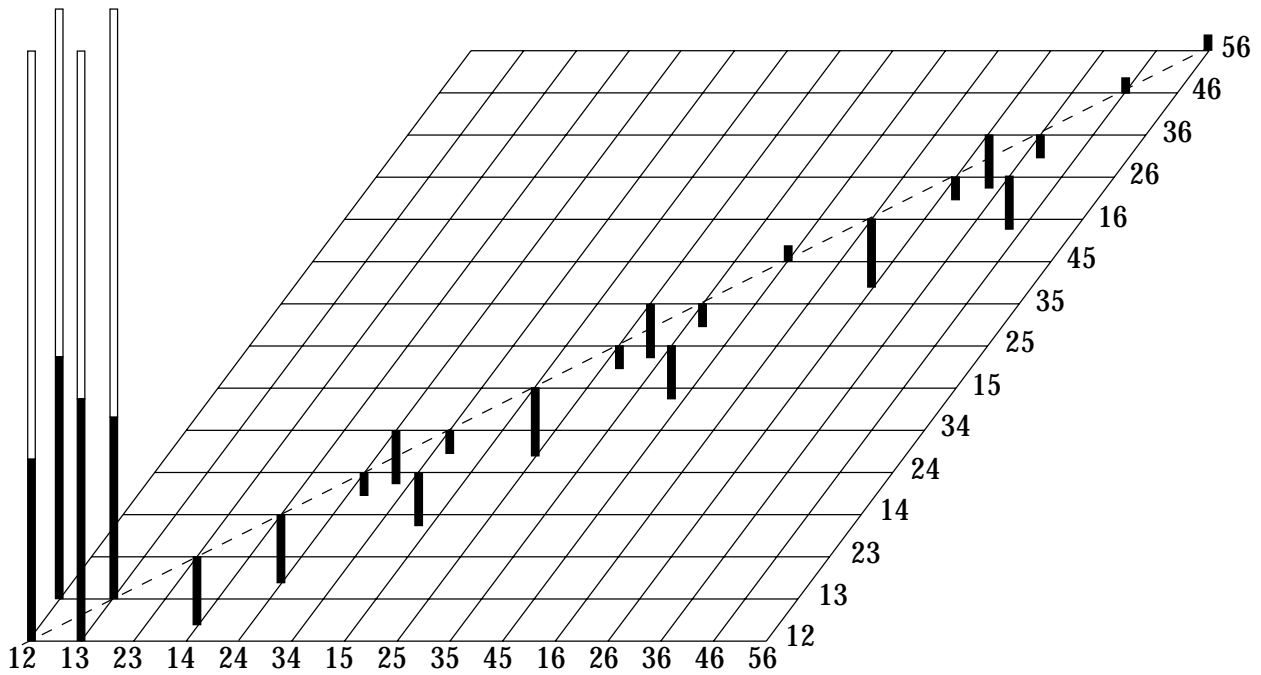


Abbildung 3.2: Die Wirkung von $B^\#$ auf den Dichteoperator Γ in Gleichung (3.50) ist hier grafisch dargestellt. Die Matrixelemente sind als Balken aufgetragen, positive Werte nach oben und negative nach unten. Die nicht ausgefüllten Balken gehören zu Γ , und die ausgefüllten zu $B^\# \Gamma$.

Das Urbild enthält keine Anteile vom Kern der Kontraktion $i(t)$. Die einzelnen Blöcke von $i^\#(t) \Gamma$ gehören der Reihe nach zu den Indextripeln 123, (124, 134), 234, (125, 135), 235, 145, (245, 345), (126, 136), 236, 146, (246, 346), 156, (256, 356), 456.

Das Ziel, die Berechnung der Pseudoinversen $i^\#(t^k)$ vom Kontraktions-Superoperator $i(t^k)$, ist erreicht. Sowohl i wie auch $i^\#$ sind lineare Abbildungen auf $\Delta^p \mathcal{H}$. Allgemein können deshalb lineare Abbildungen X auf dem p -Operatorraum $\Delta^p \mathcal{H}$ auf Abbildungen X' auf dem q -Operatorraum $\Delta^q \mathcal{H}$ zurückgeführt werden:

$$\begin{array}{ccc}
 \rho & \xrightarrow{X} & \rho' & \Delta^p \mathcal{H} \\
 \uparrow i^\#(t^{p-q}) & & \downarrow i(t^{p-q}) & \\
 \Gamma & \xrightarrow{X'} & \Gamma' & \Delta^q \mathcal{H}
 \end{array}$$

Mit der Pseudoinversen $i^\#$ lassen sich Bedingungen für N -Darstellbarkeit konstruieren, in Kapitel 6 wird darauf näher eingegangen.

Die Pseudoinverse wurde als Produkt $i^\#(t^k) = \mu(t^k) B_k^\#$ berechnet. Manchmal ist es jedoch nützlicher, zuerst zu expandieren. Nach dem im Anhang B angegebenen Verfahren

kann die Pseudoinverse auch wie folgt berechnet werden:

$$\mathbf{i}^\#(t^k) = [\mu(t^k) \mathbf{i}(t^k)]^\# \mu(t^k) = \bar{\mathbf{B}}_k^\# \quad (3.51)$$

Man erhält mit beiden Methoden das gleiche Ergebnis. Die Zerlegung von $\bar{\mathbf{B}}_k^\#$ in Abstandsmatrizen wird zweckmäßig mit Hilfe der Spektralzerlegung von $\bar{\mathbf{B}}_k$ berechnet.

Beispiel: Um die Pseudoinverse vom obenstehenden Beispiel zu berechnen, wird zuerst die Spektralzerlegung von $\bar{\mathbf{B}}$ ermittelt. Es wird wieder von einer Einelektronenbasis der Dimension $r = 6$ ausgegangen. Im Operatorraum $\Delta^3 \mathcal{H}$ können höchstens Bra-Ket-Abstände $q = 0, 1, 2, 3$ vorkommen. Bei der Expansion $\mu(t)$ entstehen allerdings höchstens Elemente aus den orthogonalen Räumen $\mathcal{F}_{0,1,2}$, weshalb die Pseudoinverse nur für Bra-Ket-Abstände $q = 0, 1, 2$ berechnet werden braucht. Aus den Tabellen auf Seite 114 bzw. mit Hilfe der Rekursion (3.32) gewinnt man die Projektoren \mathbf{P}_k auf die Eigenräume der Abstandsmatrizen \mathbf{G} . Die Eigenwerte $\lambda_k^{\bar{\mathbf{B}}}$ von $\bar{\mathbf{B}}$ werden aus der Zerlegung (3.20) berechnet:

q	n	p	λ_k	Projektor $\mathbf{P}_k = \sum_i \alpha_i \mathbf{G}_i$
0	6	3	21	(1/21, 1/21, 1/21, 1/21)
			9	(1/4, 1/12, -1/12, -1/4)
			1	(9/20, -1/20, -1/20, 9/20)
			-3	(-1/12, 1/36, -1/36, 1/12)
1	4	2	6	(1/6, 1/6, 1/6)
			2	(1/2, 0, -1/2)
			0	(1/3, -1/6, 1/3)
2	2	1	2	(1/2, 1/2)
			0	(1/2, -1/2)

Die Spektralzerlegung von $\bar{\mathbf{B}}$ erlaubt nun sofort, die Pseudoinverse $\bar{\mathbf{B}}^\#$ hinzuschreiben:

$$\bar{\mathbf{B}}^\# = \begin{cases} \sum_{k=0}^p (\lambda_k^{\bar{\mathbf{B}}})^{-1} \mathbf{P}_k & \text{wenn } \lambda_k^{\bar{\mathbf{B}}} \neq 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Man findet:

Abstand q	Koeffizienten α_i der Zerlegung $\bar{\mathbf{B}}^\# = \sum_i \alpha_i \mathbf{G}_i$
0	(25/63, -2/189, -16/189, 32/63)
1	(5/18, 1/36, -2/9)
2	(1/4, 1/4)

Um das Urbild von Γ (3.50) zu berechnen, welches keine Anteile vom Kern der Kontraktion $i(t)$ enthält, wird zuerst expandiert:

$$\begin{aligned}\mu(t) \Gamma &= t \frac{1}{2} \left(|12\rangle\langle 12| + |13\rangle\langle 13| + |12\rangle\langle 13| + |13\rangle\langle 12| \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{diag} \left[2, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, 0, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \right. \\ &\quad \left. 0, 0, 0, 0, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \right]\end{aligned}$$

Die einzelnen Blöcke von $\#(t)\Gamma$ gehören der Reihe nach zu den Indextripeln 123, (124, 134), 234, (125, 135), 235, 145, (245, 345), (126, 136), 236, 146, (246, 346), 156, (256, 356), 456. Ohne weitere Schwierigkeit kann nun $\bar{B}\#(t)\Gamma$ berechnet werden:

$$\begin{aligned}\#(t)\Gamma = \bar{B}\#(t)\Gamma &= \frac{1}{12} \text{diag} \left[3, \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}, -1, \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}, -1, -1, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \right. \\ &\quad \left. \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}, -1, -1, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, -1, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, 1 \right]\end{aligned}$$

Das Ergebnis entspricht selbstverständlich dem vom vorhergehenden Beispiel.

Der Aufwand zur Berechnung von Urbildern der Kontraktion wird durch die Abstands algebra erheblich reduziert. Es darf nicht vergessen werden, daß das oben beschriebene Verfahren für beliebige N -Elektronenoperatoren funktioniert. Da N -Operatoren in der Praxis oft eine sehr große Dimension haben, ist die Berechnung der Urbilder ohne weitere Kenntnis über die Struktur vom Kontraktionsoperator kaum möglich. Im obigen, kleinen Beispiel hat der Kontraktions-Superoperator immerhin schon die Dimension 36×400 . Im hier vorgeschlagenen Verfahren wird dagegen nur ein minimaler Speicherbedarf für die einzelnen Eigenvektoren und Eigenwerte der Abstandsmatrizen benötigt, die zudem mit einfach zu implementierenden Rekursionsformeln berechnet werden können.

3.5 Kontraktion und Expansion in der Binärdarstellung

Die Wirkung vom Kontraktions-Superoperator auf Dichteoperatoren kann in der Binärdarstellung⁷ besonders einfach beschrieben werden. Da die Kontraktion die Teilchenzahl von Operatoren verändert, wird zweckmäßig der gesamte Operatorraum $\Delta\mathcal{H}$ in der Binärdarstellung betrachtet. Die Übergangselemente (3.1) werden dafür mit binären Doppelworten der Länge r bezeichnet. In dieser Darstellung kann die Wirkung der Abbildung $i(t)$ leicht veranschaulicht werden: an solchen Bitpositionen, die im Ket- und Bra-Teil gleichzeitig eine Eins enthalten, entsteht dort je eine Null. Die Kontraktion kann deshalb auf einem Computer sehr einfach programmiert werden. Ein Beispiel ist in Abb. 3.3 dargestellt.

⁷Die Binärdarstellung wurde im Abschnitt 1.5 besprochen.

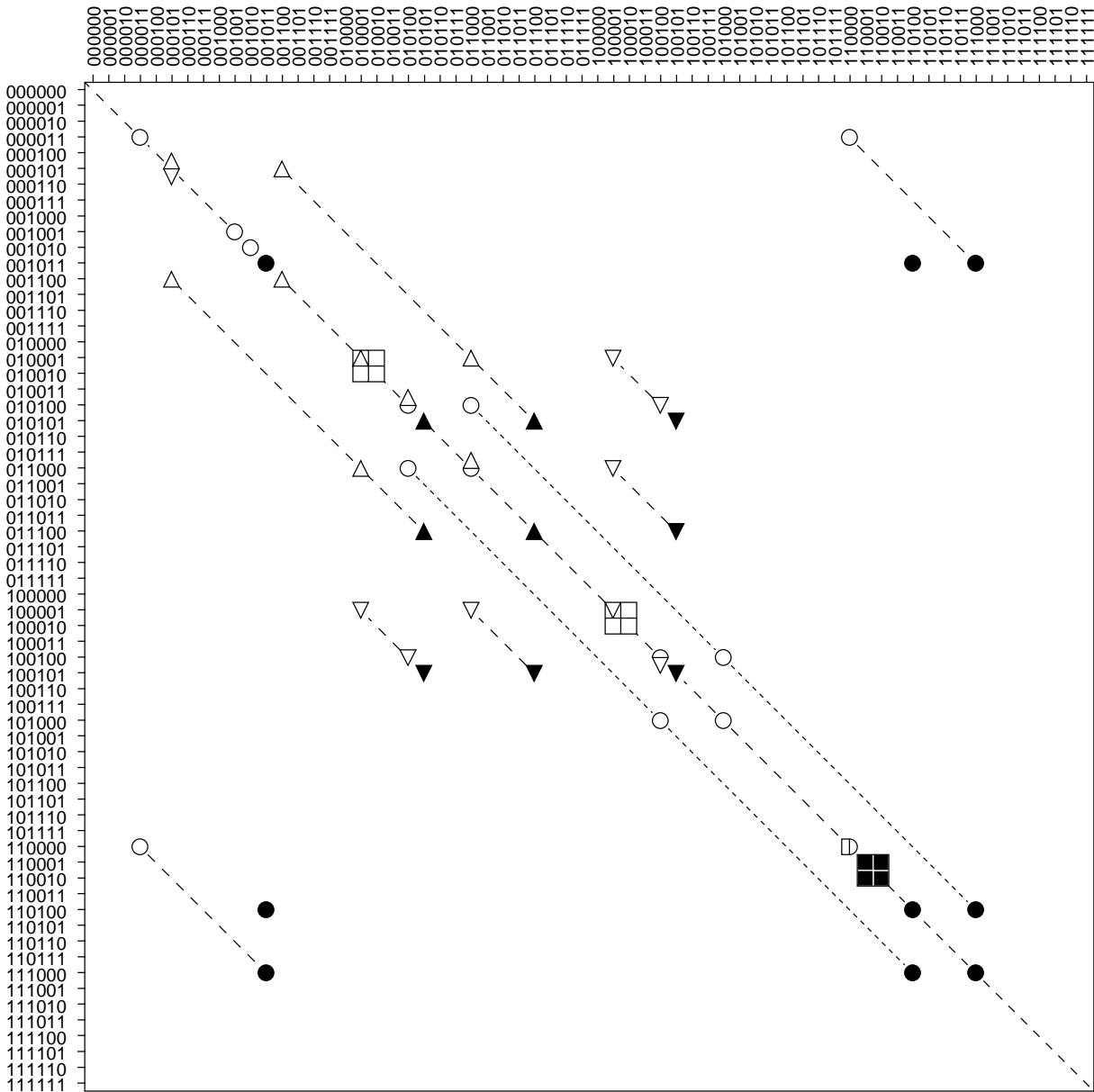


Abbildung 3.3: In der Binärdarstellung wirkt die Kontraktion von Dichteoperatoren als Kombination von Verschiebungen. Die ausgefüllten Symbole (●, ■, ▲, ▼) stellen von Null verschiedene Matrixelemente des ursprünglichen 3-Dichteoperators dar. Durch Kontraktion um ein Elektron entsteht ein 2-Dichteoperator. Seine von Null verschiedenen Elemente sind mit den nicht ausgefüllten Symbolen (○, □, △, ▽) dargestellt. In der Binärdarstellung entstehen sie, bis auf ein Vorzeichen, durch simples Verschieben bzw. Kopieren der Elemente des ursprünglichen 3-Dichteoperators, was durch die strichlierten Linien verdeutlicht wird.

Es stellt sich heraus, daß die Kontraktion in der Binärdarstellung wie eine mehrfache Verschiebung wirkt. Bei der Kontraktion $i(t)$ entsteht an solchen Bitpositionen, die sowohl im Ket- als auch im Bra-Teil eine Eins enthalten, eine Null. Basiselemente, die nicht wenigstens k Eins-Bits an gleicher Position im Ket- und Bra-Teil besitzen, verschwinden

deshalb bei der Kontraktion t^k . Andere Basiselemente, die genau k gleiche Eins-Bits besitzen, werden einfach verschoben. Basiselemente, die mehr als k gleiche Eins-Bits besitzen, werden mehrfach kopiert. Das Vorzeichen kann sich aufgrund der Antisymmetrie des Ket- und Bra-Teils beim Kopieren verändern. Meistens kommen dabei Kopien von verschiedenen Basiselementen auf die gleiche Position zu liegen, was in Abb. 3.3 auf der Spur sichtbar ist. Die ursprüngliche Information im N -Dichteoperator kann auf diese Weise irreversibel verloren gehen.

Eine ähnliche Situation ergibt sich bei der Expansion. Bitpositionen, die sowohl im Ket- als auch im Bra-Teil eine Null enthalten, werden bei Multiplikation mit t in eine Eins umgewandelt. Die Multiplikation wirkt deshalb wie ein mehrfaches Kopieren, wobei das Vorzeichen wechseln kann. Die Kopien können, wie bei der Kontraktion, auf gleiche Positionen zu liegen kommen. Dabei geht jedoch nie Information verloren, sofern die Einelektronenbasis genügend groß ist ($r \geq N + 2k$).

Basis:	87654321	Basis:	7531;8642
$x =$	10000111	$x =$	0011;1001
	00101101		0011;0110
$tx = -$	11000111	$tx = +$	1011;1001
	01101101		1011;0110
+	10010111	+	0111;1001
	00111101		0111;0110
$t_{\perp}(tx) = 2$	10000111	$t_{\perp}(tx) = 2$	0011;1001
	00101101		0011;0110
+	11000011	+	1001;1001
	01101001		1001;0110
-	11000110	+	1010;1001
	01101100		1010;0110
-	10010011	+	0101;1001
	00111001		0101;0110
+	10010110	+	0110;1001
	00111100		0110;0110

Abbildung 3.4: Die Wirkung der Abbildung $B: x \mapsto t_{\perp}(tx)$ auf ein beispielhaft gewähltes Basiselement $x = |1238\rangle\langle 1346|$ aus dem 4-Elektronenraum $\Delta^4\mathcal{H}$ mit $\dim\mathcal{H} = 8$ ist hier dargestellt. Im linken Teil der Abbildung wird eine ungeordnete Basis $|K\rangle\langle L|$ verwendet, im rechten Teil die geordnete Basis (3.7). In der Darstellung als Binärworte ist jeweils der Ket-Teil oben und der Bra-Teil unten gezeichnet. Die einzelnen Bits stehen für die in der obersten Zeile angegebenen Basisfunktionen $1, \dots, 8$. Die Abbildung $\mu(t)$ erzeugt und die Abbildung $i(t)$ vernichtet paarige Bits.

Die Wirkung der zusammengesetzten Abbildung $B: x \mapsto t_{\perp}(tx)$ wird in Abbildung 3.4 anhand eines Beispiels verdeutlicht. Die im Ket- und Bra-Teil verschiedenen Bits werden durch die Abbildung B nicht verändert, da $i(t)$ und $\mu(t)$ nur übereinstimmende Bits verändern. Sei r die Wortbreite und $2q$ die Anzahl der Bits, die im Ket- und Bra-Teil eines N -Elektronenzustands x differieren. Durch $\mu(t)$ können an $r - N - q$ Positionen neue Eins-Bits erzeugt und anschließend durch $i(t)$ wieder vernichtet werden, sodaß wieder das ursprüngliche Basiselement x entsteht. Der Faktor 2 im Beispiel von Abbildung 3.4 kann so kombinatorisch begründet werden. Alle anderen Doppelworte kommen ausschließlich mit einfachem Gewicht vor und unterscheiden sich in genau zwei Bits von x . Insbesondere werden *alle* Doppelworte, die sich in je zwei Bits von x unterscheiden, genau einmal durch B erzeugt.

Der Vorzeichenwechsel bei der Basistransformation (3.7) kann in der Binärdarstellung durch einfaches Abzählen der nicht an der richtigen Stelle stehenden Eins-Bits mit dem Algorithmus 3.5 ermittelt werden.

```

integer ket                ; Ket-Teil vom Basiselement
integer bra                ; Bra-Teil vom Basiselement
integer sign = 1          ; Vorzeichen beim Basiswechsel
integer parity = false    ; Zähler für verschiedene Bits
integer diff = ket  $\forall$  bra ; verschiedene Bits,  $\forall$  ist die
                           ; exklusiv-oder-Operation
integer onebits = ket  $\wedge$  bra ; gleiche Eins-Bits
                           ;  $\wedge$  ist die und-Operation

while onebits  $\neq$  0 do
  while diff  $\wedge$  (onebits - 1)  $\neq$  0 do
    diff = diff  $\wedge$  (diff - 1) ; rechtes 1-Bit löschen
    parity = not parity        ; und zählen
  end
  if parity then            ; bei ungerader Parität
    sign = -sign              ; Vorzeichenwechsel
  end
  onebits = onebits  $\wedge$  (onebits - 1) ; rechtes 1-Bit löschen
end
return sign

```

Abbildung 3.5: Algorithmus zur Bestimmung des Vorzeichens $sign$ von einem Basiselement mit Ket-Teil ket und Bra-Teil bra beim Wechsel von der ungeordneten Basis in die geordnete Basis.

3.6 Darstellung der Abstandsgeometrie durch Graphen

Zeichnet man Konfigurationen von p Elektronen $|K\rangle$ als Punkte und verbindet solche Konfigurationen, die sich jeweils in genau einem Index unterscheiden, d.h. Abstand eins haben, durch Linien, so entsteht ein *Graph*.⁸ Beispiele sind in Abbildung 3.6 gezeichnet. Die so gebildeten Graphen heißen *Johnson-Graphen*. Die Elektronenzahl p und die Dimension n vom Einelektronenraum charakterisieren die Johnson-Graphen $J(n, p)$.

Die Abbildung 3.6 zeigt, daß die Abstandsgeometrie bei Projektion auf die Papierebene unüberschaubar wird. Die Spiegelsymmetrie an der Senkrechten ist eine Folge der gewählten kreisförmigen Anordnung der Punkte. Johnson-Graphen sind invariant bei Permutation der Punkte.

Die Eigenschaften der Abstandsmatrizen G_i der Abstandsalgebra $\mathcal{A}(n, p)$, ihre Eigenwerte und zugehörigen Multiplizitäten und ihre Eigenvektoren, und ebenso die der Strukturmatrizen S_i , sind aus der Graphentheorie wohlbekannt. Die Ergebnisse sind im Anhang C zusammengefaßt.

⁸Eine kurze Einführung in die Theorie abstandstransitiver Graphen ist im Anhang C zu finden.

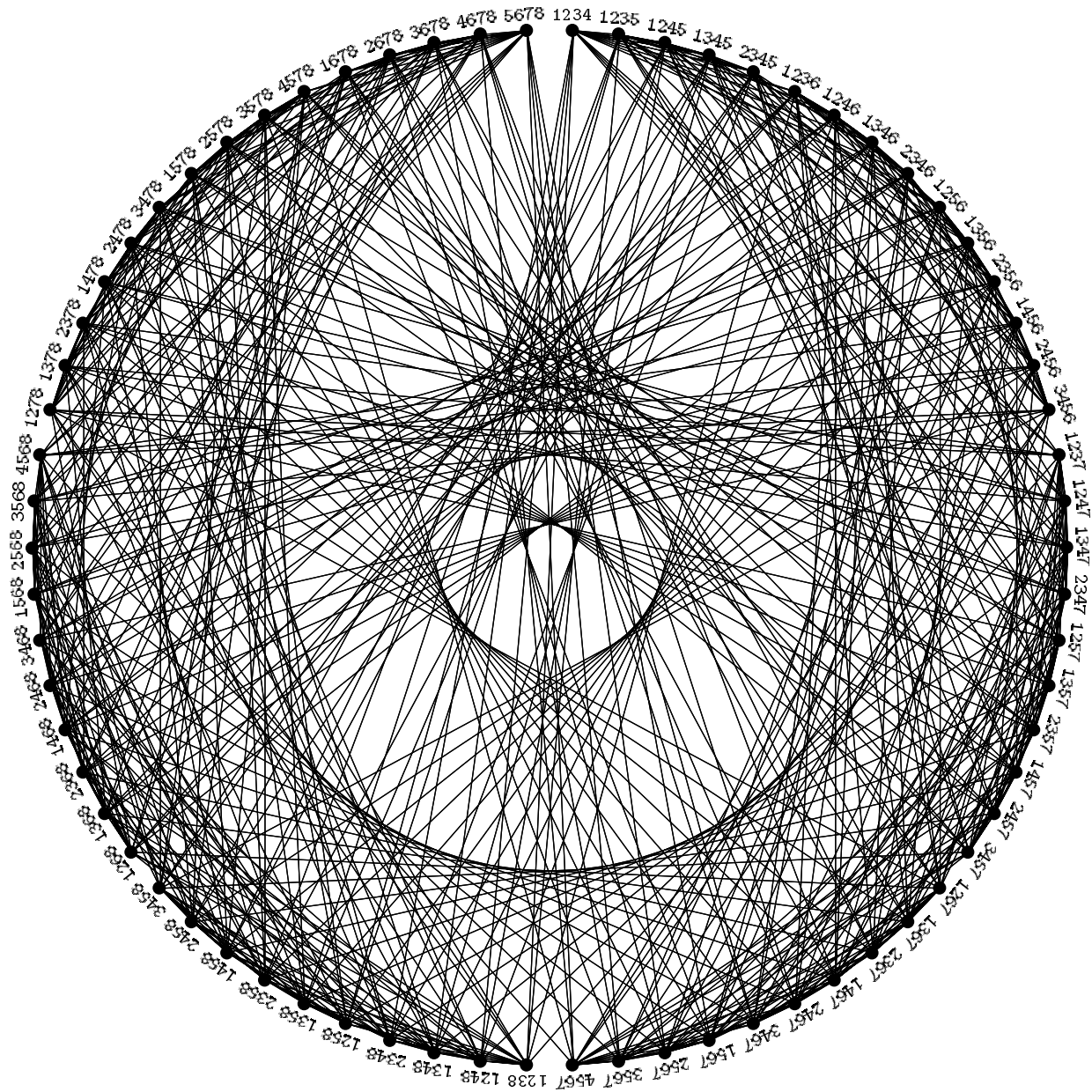


Abbildung 3.6: 4-Elektronenzustände sind benachbart, wenn sie sich in genau einem Index unterscheiden. Benachbarte Zustände sind durch Linien verbunden. Der oben gezeichnete Graph $J(8, 4)$ besteht aus den 70 Zuständen $|1234\rangle$ bis $|5678\rangle$.

4. Spinoperatoren

In diesem Kapitel steht r für die Dimension vom Zustandsraum \mathcal{H} von einem Elektron.

Im molekularen Hamiltonoperator aus Abschnitt 1.7 tritt der Elektronenspin nicht explizit auf¹. Damit ist die Multiplizität $(2S + 1)$ eine gute Quantenzahl. Stationäre Zustände mit wohldefinierter Multiplizität erhält man aus einer gemeinsamen Diagonalisierung vom Hamiltonoperator H und vom Spinoperator $S^{(2)}$. Bei festgelegter Raumrichtung e_z können die stationären Zustände zusätzlich Eigenzustände zum Spinoperator S_z sein.

4.1 Spinorbitalbasis

Mit den obigen Annahmen ist eine Verkleinerung der Spinorbitalbasis (1.1) möglich. Für ein einzelnes Elektron mit Spin $s = 1/2$ gibt es, bis auf eine zusätzliche Phase, nur die zwei Spineigenfunktionen $\chi_{1/2, \pm 1/2}$. Mit einer Orthonormalbasis $\{\phi_i\}$ von Ortsfunktionen können folgende Abkürzungen für Spinorbitale vereinbart werden:

$$\begin{aligned} \langle r, e_z | \bar{i} \rangle &= \phi_i(\mathbf{r}) \chi_{1/2, +1/2}(e_z) = \phi_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \langle r, e_z | i \rangle &= \phi_i(\mathbf{r}) \chi_{1/2, -1/2}(e_z) = \phi_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Die Spinfunktionen $(1, 0)$ und $(0, 1)$ werden als „spin up“ und „spin down“ bezeichnet. Der Index i im Ket $|\bar{i}\rangle$ bzw. $|i\rangle$ steht für den Orbitalteil ϕ_i . Der Strich über dem Index zeigt

¹Bei der quantenmechanischen Behandlung von Teilchen mit Ladung und Spin hat man die Wechselwirkung mit dem Lorentz-relativistischen Strahlungsfeld miteinzubeziehen. Wird von quantenelektrodynamischen Korrekturen abgesehen, gibt die Dirac-Gleichung eine korrekte Lorentz-relativistische Beschreibung eines Elektrons in einem beliebigen äußeren elektromagnetischen Feld an.

Die Verallgemeinerung der Dirac-Gleichung auf mehrere Elektronen ist problematisch und nur im Sinne einer Näherung möglich. Für Systeme mit zwei Elektronen wurde von Breit ein Modell-Hamiltonoperator angegeben, der die Lorentz-relativistischen Einteilcheneigenschaften korrekt und die Zweiteilcheneigenschaften näherungsweise wiedergibt. Bei der Diskussion molekularer Probleme reduziert man die Dirac-Breit-Gleichung auf eine näherungsweise äquivalente Schrödinger-Gleichung. Damit ist man wieder im Bereich der chemisch relevanten Galileikinematik, hat aber eine Beschreibung mit Lorentz-relativistischen Korrekturtermen. Diese sogenannte Pauli-Näherung läßt sich unmittelbar auf den Fall von mehr als zwei Elektronen verallgemeinern. Die Entartung von Elektronenzuständen, die sich nur im Spinteil unterscheiden, wird bei Anwesenheit von äußeren Magnetfeldern aufgehoben.

an, daß es sich um das Spinorbital mit Spinteil „spin down“, bei seinem Fehlen um „spin up“ handelt. Die Spinorbitale $|i\rangle$ und $|\bar{i}\rangle$ sind Eigenfunktionen zum Spinoperator S_z mit den Eigenwerten $\pm\hbar/2$.

Konfigurationen von N Elektronen $|K\rangle$ können in zwei verschiedene Anteile zerlegt werden: in $2c$ doppelt besetzte Orbitale („core“) und a einfach besetzte Orbitale („active“):

$$\left| \overbrace{k_1, \bar{k}_1, \dots, k_c, \bar{k}_c}^{2c} \underbrace{k_{c+1}, \dots, k_\alpha}_{\alpha} \underbrace{\bar{k}_{\alpha+1}, \dots, \bar{k}_{c+a}}_{\beta} \right\rangle. \quad (4.2)$$

Die doppelt besetzten Orbitale k_1, \dots, k_c verteilen sich auf c „spin up“-Spinorbitale und c „spin down“-Spinorbitale. Sie haben für die Spinadaptation keine weitere Bedeutung. Die einfach besetzten Orbitale k_{c+1}, \dots, k_{c+a} können in α „spin up“-Spinorbitale und β „spin down“-Spinorbitale aufgeteilt werden.

4.2 Spinoperatoren

Die Spinoperatoren S_x , S_y und S_z besitzen in der Spinorbitalbasis (4.1) die Matrixdarstellung

$$\mathbf{S}_i = \frac{\hbar}{2} \cdot \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} 1 & \bar{1} & 2 & \bar{2} & \dots & n & \bar{n} \\ \hline \sigma_i & & & & & & \\ \hline & \sigma_i & & & & \mathbf{0} & \\ \hline & & \mathbf{0} & & \dots & & \\ \hline & & & & & & \sigma_i \end{array} \\ \begin{array}{c} 1 \\ \bar{1} \\ 2 \\ \bar{2} \\ \vdots \\ n \\ \bar{n} \end{array} \end{array} \quad i = x, y, z. \quad (4.3)$$

Die 2×2 -Matrizen σ_i sind die *Paulimatrizen*

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Spinoperatoren für N -Elektronenzustände werden in der traditionellen Quantenchemie als Summe über Spinoperatoren $S_i(k)$ geschrieben, wobei $S_i(k)$ nur auf das k -te Elektron wirkt:

$$\mathbf{S}_i = \sum_{k=1}^N \mathbf{S}_i(k).$$

Die Wirkung von Eielektronenoperatoren wird jedoch besser als Derivation verstanden, was in Abschnitt 1.7 begründet wurde. Die explizite Berücksichtigung der Elektronenindizes k entfällt dann:

$$\hat{S}_i |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle = |\mathbf{S}_i \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle + |\phi_1, \mathbf{S}_i \phi_2, \dots, \phi_N\rangle + \dots + |\phi_1, \phi_2, \dots, \mathbf{S}_i \phi_N\rangle \quad (4.5)$$

Auf die in (4.2) einfach besetzten Orbitale angewendet findet man

$$\hat{S}_z |k_1, \dots, k_\alpha, \bar{l}_1, \dots, \bar{l}_\beta\rangle = \hbar m_z |k_1, \dots, k_\alpha, \bar{l}_1, \dots, \bar{l}_\beta\rangle, \quad m_z = \frac{\hbar}{2} (\alpha - \beta). \quad (4.6)$$

Mit $S \equiv (S_x, S_y, S_z)$ berechnet man die Wirkung vom Gesamtspinoperator $\hat{S}^{(2)}$ auf einen N -Elektronenzustand $|\phi_K\rangle$:²

$$\begin{aligned} \hat{S}^{(2)} |\phi_K\rangle &:= \sum_{k=x,y,z} (t^{N-1} S_k \circ t^{N-1} S_k) |\phi_K\rangle \\ &= \sum_{k=x,y,z} \left[t^{N-1} (S_k \circ S_k) + 2 t^{N-2} S_k^2 \right] |\phi_K\rangle, \quad |\phi_K\rangle \in \Lambda^N \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Die Summe über die Kompositionen $S_k \circ S_k$ ergibt, bis auf einen Faktor, die Identität t . Die μ -Quadrate S_k^2 sind Geminaloperatoren. Sie können zusammengefaßt werden:

$$\mathcal{S} := 2 \sum_{k=x,y,z} S_k^2 = 2 (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2). \quad (4.8)$$

Damit wirkt $S^{(2)}$ auf N -Elektronenzustände $|\phi_K\rangle$ wie

$$\hat{S}^{(2)} |\phi_K\rangle = \left(\frac{3}{4} N \hbar^2 t^N + \mathcal{S} t^{N-2} \right) |\phi_K\rangle. \quad (4.9)$$

Zur Berechnung der Matrixdarstellung von $S^{(2)}$ werden die Matrixdarstellungen der Geminaloperatoren S_x^2 , S_y^2 und S_z^2 berechnet. Mit einer Basis von Geminalen $\{|\phi_K\rangle\}$ findet man Blöcke vom Typ:

$$(\mathbf{S}_x^2)_{K,L} = \langle \phi_K | \mathbf{S}_x^2 | \phi_L \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \cdot \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} ij & i\bar{j} & \bar{i}j & \bar{i}\bar{j} & i\bar{i} \\ \hline \begin{array}{cc|cc|c} \mathbf{0} & & & 1 & \\ \hline & & 1 & & \\ \hline & 1 & & & \\ \hline 1 & & & \mathbf{0} & \\ \hline & & & & 0 \\ \hline & & 0 & & -1 \\ \hline \end{array} & \begin{array}{c} ij \\ i\bar{j} \\ \bar{i}j \\ \bar{i}\bar{j} \\ i\bar{i} \end{array} \end{array} \\ i \neq j, \quad i, j = 1, 2, \dots, r \end{array} \quad (4.10)$$

²An die Notation für Kompositionspotenzen $x^{(k)}$ im Gegensatz zu μ -Potenzen x^k gemäß (2.9) und (2.4) wird erinnert.

$$(\mathbf{S}_y^2)_{K,L} = \langle \phi_K | \mathbf{S}_y^2 | \phi_L \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \cdot$$

ij	$i\bar{j}$	$\bar{i}j$	$\bar{i}\bar{j}$	$i\bar{i}$
0				-1
		1		
	1			
			0	
-1				
				0
				-1

$$\begin{matrix} ij \\ i\bar{j} \\ \bar{i}j \\ \bar{i}\bar{j} \\ i\bar{i} \end{matrix} \quad (4.11)$$

$i \neq j, \quad i, j = 1, 2, \dots, r$

$$(\mathbf{S}_z^2)_{K,L} = \langle \phi_K | \mathbf{S}_z^2 | \phi_L \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \cdot$$

ij	$i\bar{j}$	$\bar{i}j$	$\bar{i}\bar{j}$	$i\bar{i}$
1				
		-1		
			-1	
				1
0				
				-1

$$\begin{matrix} ij \\ i\bar{j} \\ \bar{i}j \\ \bar{i}\bar{j} \\ i\bar{i} \end{matrix} \quad (4.12)$$

$i \neq j, \quad i, j = 1, 2, \dots, r$

Die einzelnen Summanden in Gleichung (4.8) können nun zusammengefaßt werden und man erhält die Matrixdarstellung der einzelnen Blöcke vom Spinoperator $\mathbf{S}^{(2)}$ in einer Geminalbasis $\{|\phi_K\rangle\}$:

$$\langle \phi_K | \mathbf{S}^{(2)} | \phi_L \rangle = \hbar^2 \cdot$$

ij	$i\bar{j}$	$\bar{i}j$	$\bar{i}\bar{j}$	$i\bar{i}$
2				
				0
	1	1		
	1	1		
			2	
0				
				0

$$\begin{matrix} ij \\ i\bar{j} \\ \bar{i}j \\ \bar{i}\bar{j} \\ i\bar{i} \end{matrix} \quad (4.13)$$

$i \neq j, \quad i, j = 1, 2, \dots, r$

Auf N -Elektronenzustände $|\phi_K\rangle$ wirkt der Spinoperator $\mathbf{S}^{(2)}$ als Derivation $\hat{\mathbf{S}}^{(2)}$. Für die Matrixdarstellung hat das folgende Konsequenzen:

- Matrixelemente $\langle \phi_K | \hat{\mathbf{S}}^{(2)} | \phi_L \rangle$ verschwinden, wenn die Orbitalanteile der Spinorbitale in K und L nicht übereinstimmen.

- Matrixelemente $\langle \phi_K | \hat{S}^{(2)} | \phi_L \rangle$ verschwinden, wenn die Anzahl der Spinorbitale mit „spin up“ und „spin down“ in K und L nicht übereinstimmen.

Nur die einfach besetzten Spinorbitale haben von Null verschiedene Elemente in der Matrixdarstellung von $\hat{S}^{(2)}$.

Die Wirkung auf Konfigurationen von N Elektronen wird deutlicher, wenn der Geminaloperator \mathcal{S} als Funktion von Hebe- und Senkoperatoren S_{\pm} und S_z ausgedrückt wird. Die Spinoperatoren S_x und S_y in Gleichung (4.8) werden durch $S_{\pm} = (S_x \pm i S_y)/2$ ersetzt:

$$\mathcal{S} := 2 \left(2 S_+ S_- + S_z^2 \right) \quad (4.14)$$

Es ist zweckmäßig einen weiteren Abstandsbegriff speziell für Spinorbitale einzuführen.

Definition: Der *Spinabstand* $\text{sdiff}(K, L)$ ist die Anzahl der sich nur im Spinteil unterscheidenden Spinorbitale in K und L :

$$\text{sdiff}(K, L) = \sum_{i=1}^N \text{sdiff}(k_i, l_i) \quad (4.15)$$

mit

$$\text{sdiff}(k_i, l_i) := \langle k_i | \sigma_x | l_i \rangle = \begin{cases} 1 & \text{wenn } k_i = \bar{l}_i \text{ oder } \bar{k}_i = l_i, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.16)$$

Der Spinabstand $\text{sdiff}(K, L)$ ist nur für im Orbitalteil übereinstimmende Indexmengen K und L definiert. Analog zu den in Kapitel 3 eingeführten Abstandsmatrizen werden solche für den Spinabstand definiert:

$$(\mathbf{G}_i)_{K,L} := \begin{cases} 1 & \text{wenn } \text{sdiff}(K, L) = i, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.17)$$

Die einzelnen Blöcke von $\hat{S}^{(2)}$ können als Linearkombination der Identität \mathbf{G}_0 und der Abstandsmatrix \mathbf{G}_1 ausgedrückt werden. Jeder Block gehört zu Zuständen mit dem Orbitalteil $(k_1, \dots, k_c; k_{c+1}, \dots, k_{c+a})$. Die Blöcke hängen aber nur von der Anzahl a der einfach besetzten Orbitale und der Magnetquantenzahl m_z ab:

$$(\mathbf{S}^{(2)})_{a,m_z} = \hbar^2 \cdot \begin{cases} (a/2 + m_z^2) \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_1 & \text{wenn } a > 2|m_z|, \\ (a/2 + m_z^2) \mathbf{G}_0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.18)$$

$$K = (k_1, \dots, k_c; k_{c+1}, \dots, k_{c+a}).$$

Die Dimension der einzelnen Blöcke von $S^{(2)}$ beträgt

$$\dim (\mathbf{S}^{(2)})_{a,m_z} = \binom{a}{a/2 + m_z}. \quad (4.19)$$

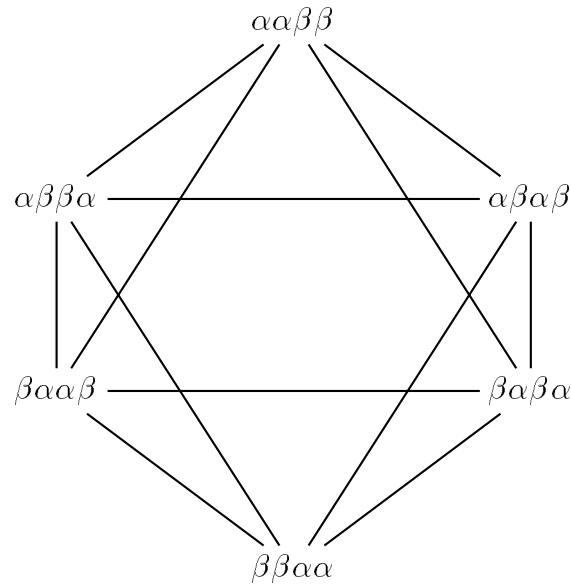


Abbildung 4.1: In der Binärdarstellung kann leicht ermittelt werden, welche Matrixelemente vom Spinoperator $S^{(2)}$ verschieden von Null sind. Als Beispiel wird der Zustand $|\bar{1}\bar{1}2\bar{2}3\bar{3}4\bar{5}\bar{6}\bar{7}\rangle$ mit $m_z = 2$ gewählt. Die $a = 4$ einfach besetzten Orbitale $4, 5, \bar{6}$ und $\bar{7}$ haben den Spinteil $\alpha\alpha\beta\beta$, in der Binärdarstellung 1100. Nur zu $\alpha\alpha\beta\beta$ benachbarte Spinzustände, also solche mit Spinabstand eins, können nichtverschwindende Matrixelemente haben. Werden jeweils benachbarte Spinzustände durch Linien verbunden, entsteht ein Graph, im obigen Beispiel ist es der Johnson-Graph $J(4, 2)$.

Da $S^{(2)}$ als Polynom in der Abstandsmatrix \mathbf{G} darstellbar ist, berechnet man die Eigenwerte $\lambda^{S^{(2)}}$ von $S^{(2)}$ als Polynom der Eigenwerte von \mathbf{G} :

$$\lambda^{S^{(2)}} = \hbar^2 \left(\frac{a}{2} + m_z^2 \right) + \lambda_i^{\mathbf{G}} = \hbar^2 m_S(m_S + 1) \quad (4.20)$$

mit

$$m_S = |m_z|, |m_z| + 1, \dots, a/2. \quad (4.21)$$

4.3 Projektoren auf Zuständen mit definierter Multiplizität

Die Projektionsoperatoren auf die zu den Eigenwerten $m_S(m_S + 1)$ von $S^{(2)}$ gehörenden Eigenräume können mit der Projektorformel von Löwdin (1955) berechnet werden:

$$P_{m_S} = \prod_{m'_S \neq m_S} \frac{S^{(2)} - m'_S(m'_S + 1) t^N}{m_S(m_S + 1) - m'_S(m'_S + 1)}. \quad (4.22)$$

Das Produktzeichen steht für Kompositionsprodukte. Eine direkte Anwendung der Projektorformel (4.22) ist unpraktisch, da die Dimension von $S^{(2)}$ rasch mit der Zahl a der einfach besetzten Orbitale anwächst. Jedoch können die einfachen Multiplikationsregeln für

Abstandsmatrizen ausgenutzt werden. Die Matrixdarstellung von P_{m_S} besitzt die gleiche blockdiagonale Struktur wie $S^{(2)}$. Die einzelnen Blöcke können in eine Linearkombination von Abstandsmatrizen \mathbf{G}_i , $i = 0, \dots, a/2 - |m_z|$ zerlegt werden.³

$$(\mathbf{P}_{m_S})_{a,m_z} = \sum_{i=0}^{a/2-|m_z|} C_i(m_S, a, m_z) \mathbf{G}_i. \quad (4.23)$$

Die Koeffizienten C_i sind die *Sanibel Koeffizienten* (Löwdin 1983). Verschiedene Methoden zur Berechnung wurden entwickelt (Percus und Rotenberg 1962, Smith und Harris 1969, Zeng und Sun 1986, Pauncz 1989). Eine effiziente, numerisch stabile Methode zur Berechnung wurde im dritten Kapitel in Gleichung (3.31) und (3.32) angegeben.

a	$ m_z $	m_S	Eigenwert	Projektor $(\mathbf{P}_{m_S})_{a, m_z }$	Spinzustand
1	1/2	1/2	3/4	\mathbf{G}_0	Dublett
2	0	1	2	$1/2(\mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_1)$	Triplet
2	0	0	0	$1/2(\mathbf{G}_0 - \mathbf{G}_1)$	Singulett
2	1	1	2	\mathbf{G}_0	Triplet
3	1/2	3/2	15/4	$1/3(\mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_1)$	Quartett
3	1/2	1/2	3/4	$2/3\mathbf{G}_0 - 1/3\mathbf{G}_1$	Dublett
3	3/2	3/2	15/4	\mathbf{G}_0	Quartett
4	0	2	6	$1/6(\mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2)$	Quintett
4	0	1	3	$1/2(\mathbf{G}_0 - \mathbf{G}_2)$	Triplet
4	0	0	0	$1/3\mathbf{G}_0 - 1/6\mathbf{G}_1 + 1/3\mathbf{G}_2$	Singulett
4	1	2	6	$1/4(\mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_1)$	Quintett
4	1	1	3	$3/4\mathbf{G}_0 - 1/4\mathbf{G}_1$	Triplet
4	2	2	6	\mathbf{G}_0	Quintett

Tabelle 4.1: Die Matrixdarstellung der Projektoren P_{m_S} auf die Eigenzustände von $S^{(2)}$ mit Eigenwert $m_S(m_S + 1)$ ist blockdiagonal. Die einzelnen Blöcke $(\mathbf{P}_{m_S})_{a,|m_z|}$ können in Linearkombinationen von Abstandsmatrizen zerlegt werden. Es wurden atomare Einheiten mit $\hbar = 1$ verwendet.

Beispiel: Ein Verfahren, zu $S^{(2)}$ symmetrieangepaßte Konfigurationen zu erhalten, besteht in der Projektion (4.23) einer nach m_z sortierten Orthonormalbasis. Als Beispiel wird hier auf den Singulettanteil der Orbitalkonfiguration $1s^2 2s 2p^3$ von Kohlenstoff projiziert. Eine Basis für die Spinanteile der $a = 4$ einfach besetzten Orbitale $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ mit $m_z = 0$ ist

$$|\beta\beta\alpha\alpha\rangle, |\beta\alpha\beta\alpha\rangle, |\beta\alpha\alpha\beta\rangle, |\alpha\beta\beta\alpha\rangle, |\alpha\beta\alpha\beta\rangle, |\alpha\alpha\beta\beta\rangle. \quad (4.24)$$

Der Projektor auf Singulettzustände braucht nicht explizit in Matrixform ausgerechnet werden. Er kann als Linearkombination von Abstandsmatrizen dargestellt werden (vgl. Tabelle 4.1 oder die

³Die Zerlegung wird im Anhang C aus der Sicht der Graphentheorie dargelegt. Die Entwicklungskoeffizienten sind in diesem Kontext die rechten Eigenvektoren der zum jeweiligen Block gehörenden Strukturmatrix.

Rekursionsformel C.31):

$$\mathbf{P}_{S=0} = \frac{1}{3} \mathbf{G}_0 - \frac{1}{6} \mathbf{G}_1 + \frac{1}{3} \mathbf{G}_2. \quad (4.25)$$

Anstelle einer Matrix ist nurmehr ein Vektor zur Darstellung von $\mathbf{P}_{m_S=0}$ notwendig. Durch Projektion der Spinzustände (4.24) erhält man

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{m_S=0} |\beta\beta\alpha\alpha\rangle &= \frac{1}{3} |\beta\beta\alpha\alpha\rangle - \frac{1}{6} \left(|\beta\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\beta\rangle \right) + \frac{1}{3} |\alpha\alpha\beta\beta\rangle \\ \mathbf{P}_{m_S=0} |\beta\alpha\beta\alpha\rangle &= \frac{1}{3} |\beta\alpha\beta\alpha\rangle - \frac{1}{6} \left(|\beta\beta\alpha\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\alpha\rangle + |\alpha\alpha\beta\beta\rangle \right) + \frac{1}{3} |\alpha\beta\alpha\beta\rangle \end{aligned} \quad (4.26)$$

Es gibt $\text{tr}(\mathbf{G}_0)/3$ linear unabhängige projizierte Spinzustände (4.24). In der Praxis wird am effizientesten in der Binärdarstellung gerechnet. Die Zustände (4.26) sind zunächst nicht orthonormal. Eine Orthonormalbasis $\{|S, m_z, k\rangle\}$, $k = 1, 2$, kann mit dem Gram-Schmidt-Verfahren erhalten werden:

$$\begin{aligned} |0, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left(2|\beta\beta\alpha\alpha\rangle - |\beta\alpha\beta\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\beta\rangle \right. \\ &\quad \left. - |\alpha\beta\beta\alpha\rangle - |\alpha\beta\alpha\beta\rangle + 2|\alpha\alpha\beta\beta\rangle \right) \\ |0, 0, 2\rangle &= \frac{1}{2} \left(|\beta\alpha\beta\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\beta\rangle \right) \end{aligned} \quad (4.27)$$

Es wurde gezeigt, wie mit den Abstandsmatrizen sehr einfach gerechnet werden kann. Rechnungen mit der Projektorformel (4.22) sind deshalb von vergleichbarer Komplexität, wie andere vorgeschlagene Verfahren (Duch 1986), um symmetrieadaptierte Konfigurationen zu erhalten. Der Speicherbedarf ist minimal. Rechnungen mit den Abstandsmatrizen sind jedoch nicht nur für Computeranwendungen praktisch, kleinere Probleme lassen sich von Hand genauso einfach lösen.

5. Quasispin

In diesem Kapitel werden folgende Konstanten häufig benutzt, ohne explizit erwähnt zu werden: r ist die Dimension vom Zustandsraum \mathcal{H} von einem Elektron, N ist die Elektronenzahl, q ist der Bra-Ket-Abstand. Zur Vereinfachung der Notation wird $n = r - 2q$ und $p = N - q$ gesetzt.

Bei der Kontraktion und Expansion von Dichteoperatoren spielen Abstände zwischen Übergangselementen $|I; M\rangle\langle I; N|$ eine wichtige Rolle. Zwischen zwei verschiedenen Abständen muß unterschieden werden:

- die Anzahl $\text{diff}(I, J)$ der unterschiedlichen Indizes I und J zwischen zwei verschiedenen Übergangselementen $|I; M\rangle\langle I; N|$ und $|J; M\rangle\langle J; N|$.
- die Anzahl $|M| = |N|$ der im Bra- und Ket-Teil unterschiedlichen Indizes M und N in Übergangselementen $|I; M\rangle\langle I; N|$,

Es gibt zwei mögliche Isomorphien zu Spinzuständen, die als *Quasispin* bezeichnet werden (Harriman 1978b, Harriman 1983, Casida und Harriman 1986, Zeng und Sun 1987). Die in Übergangselementen $|I; M\rangle\langle I; N|$ verschiedenen Indizes M und N werden bei der Kontraktion und Expansion nicht verändert. Es reicht deshalb aus, entweder nur den diagonalen Anteil $|I\rangle\langle I|$, oder den außerdiagonalen Anteil $|M\rangle\langle N|$ zu betrachten.

5.1 Quasispin von Diagonalelementen

Für die erste Isomorphie zu Spinzuständen wird der in Bra und Ket übereinstimmende Anteil $|I\rangle\langle I|$ in Übergangselementen $|I; M\rangle\langle I; N|$ mit Abstand $\text{diff}(M, N) = q$ untersucht. Der diagonale Anteil $|I\rangle\langle I|$ ist durch Angabe seiner $p = N - q$ Indizes I aus der Menge von $n = r - 2q$ möglichen Indizes festgelegt. Offensichtlich korrespondiert eine solche Auswahl von Indizes mit einem Produkt von n Spinfunktionen $\chi_{1/2, \pm 1/2}$. Die k -te Spinfunktion ist eine α -Funktion $\chi_{1/2, +1/2}$, wenn $k \in I$ und eine β -Funktion $\chi_{1/2, -1/2}$, wenn $k \notin I$. Die Produktfunktion ist Eigenfunktion zu S_z mit Eigenwert $(n - 2p)/2$.

Mit der Bezeichnung $\Lambda_- \equiv i(t)$ für die Kontraktion und $\Lambda_+ \equiv \mu(t)$ für die Expansion erhält man durch Einsetzen in die allgemeine Vertauschungsrelation (2.21) den Operator

$$\Lambda_z := \frac{1}{2} [\Lambda_+, \Lambda_-] = \frac{1}{2} (\lambda_t + \rho_t - r \text{Id}), \quad r = \dim \mathcal{H}. \quad (5.1)$$

Die Diagonalelemente $|I\rangle\langle I|$ sind Eigenvektoren zu Λ_z mit Eigenwert m_A :

$$\Lambda_z |I\rangle\langle I| = \left(p - \frac{n}{2}\right) |I\rangle\langle I| = \left(N - \frac{r}{2}\right) |I\rangle\langle I| = m_A |I\rangle\langle I| \quad (5.2)$$

Die Wirkung der Expansions- und Kontraktionsoperatoren Λ_+ und Λ_- auf Diagonalelemente $|I\rangle\langle I|$ entspricht der Wirkung von S_+ und S_- auf Spinzustände. Wiederholte Kontraktion Λ_- erniedrigt den Eigenwert $m_A = p - n/2$ von Λ_z solange, bis $m_A = -n/2$ erreicht ist. Eine weitere Kontraktion Λ_- läßt das Diagonalelement $|I\rangle\langle I|$ verschwinden.

Zusammen mit Λ_- und Λ_+ spannt Λ_z die Algebra $\mathfrak{sl}(2, \mathbb{R})$ auf:

$$[\Lambda_z, \Lambda_\pm] = \pm \Lambda_\pm, \quad [\Lambda_+, \Lambda_-] = 2 \Lambda_z. \quad (5.3)$$

Es ist die $\mathfrak{sl}(2, \mathbb{R})$ -Algebra, die auch durch die Spinoperatoren S_+ , S_- und S_z aufgespannt wird. Die Operatoren Λ_z , Λ_- und Λ_+ werden deshalb als *Quasispinoperatoren* bezeichnet (Harriman 1978b, Harriman 1983, Casida und Harriman 1986, Zeng und Sun 1987).

Λ_z , Λ_+ und Λ_- kommutieren mit dem Casimir-Operator

$$\Lambda^{(2)} = \frac{1}{2} (\Lambda_+ \circ \Lambda_- + \Lambda_- \circ \Lambda_+) + \Lambda_z^{(2)} \quad (5.4)$$

Es ist deshalb möglich, $\Lambda^{(2)}$ und Λ_z gemeinsam zu diagonalisieren. Die Übergangselemente $|I; M\rangle\langle I; N|$ sind zwar Eigenvektoren zu Λ_z , nicht jedoch zu $\Lambda^{(2)}$. Um Eigenvektoren zum Operator $\Lambda^{(2)}$ zu konstruieren kann wegen der Quasispinanalogie jedes der bekannten Verfahren für Spinadaptation verwendet werden.

$\Lambda^{(2)}$ hat $d + 1$ verschiedene Eigenwerte $\lambda(\lambda + 1)$, wenn $d = \min(p, n - p)$ ist. Bei gegebenem p und n kann λ die Werte $|n/2 - p|, \dots, n/2$ annehmen. Die Kontraktion Λ_- und die Expansion Λ_+ verändern λ nicht, wenn $p > 1$ und $p < n$ ist.

Der Wert λ kann direkt interpretiert werden: Die zu den Eigenwerten $\lambda(\lambda + 1)$ zugehörigen Eigenräume von $\Lambda^{(2)}$ sind die Räume $\mathcal{F}_{n/2-\lambda}$, die Kerne der Kontraktion Λ_- :¹

$$\Lambda^{(2)} x = (n/2 - k)(n/2 - k + 1) x, \quad x \in \mathcal{F}_k. \quad (5.5)$$

5.2 Quasispin von Außerdiagonalelemente

Die zweite Isomorphie zu Spinzuständen findet man im Außerdiagonalanteil $|M\rangle\langle N|$ von Übergangselementen $|I; M\rangle\langle I; N|$ mit Abstand $\text{diff}(M, N) = q$. Dazu werden Operatoren mit Multivektoren identifiziert. Das ist deshalb möglich, weil der Raum der linearen Abbildungen $L(\Lambda \mathcal{H}, \Lambda \mathcal{H})$ isomorph zur äußeren Algebra auf einem Raum doppelter Dimension ist (Greub 1978):

$$L(\Lambda \mathcal{H}, \Lambda \mathcal{H}) \equiv \Lambda \mathcal{H} \otimes \Lambda \mathcal{H}^* \cong \Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*) \quad (5.6)$$

¹Die Zerlegung vom Operatorraum $\Delta \mathcal{H}$ in die orthogonalen Unterräume \mathcal{F}_k , den Kernen der Kontraktion, wurde in Abschnitt 2.4 behandelt.

Mit $\Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*)$ ist die äußere Algebra auf der direkten Summe vom Zustandsraum \mathcal{H} und seinem dualen Raum \mathcal{H}^* gemeint. Sowohl $\Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*)$ wie auch $L(\Lambda\mathcal{H}, \Lambda\mathcal{H}^*)$ haben die Dimension 2^{2r} , wenn $r = \dim \mathcal{H}$ ist. Mit der Vereinbarung, die dualen Vektoren aus $\Lambda\mathcal{H}^*$ („Ket“-Vektoren) mit einem Stern zu kennzeichnen, können Übergangselemente wie folgt mit Multivektoren aus $\Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*)$ identifiziert werden:

$$|x_1, x_2, \dots, x_p\rangle\langle y_1, y_2, \dots, y_q| \equiv (x_1, x_2, \dots, x_p, y_1^*, y_2^*, \dots, y_q^*), \quad (5.7)$$

$$x_i \in \mathcal{H}, \quad y_i^* \in \mathcal{H}^*.$$

Solche Multivektoren sind Eigenvektoren mit Eigenwert $m_\Omega = (p - q)/2$ zum Quasispinoperator Ω_Z :

$$\Omega_Z(x_1, \dots, x_p, y_1^*, \dots, y_q^*) = m_\Omega(x_1, \dots, x_p, y_1^*, \dots, y_q^*). \quad (5.8)$$

Am Eigenwert

$$m_\Omega = \frac{p - q}{2} \quad (5.9)$$

kann abgelesen werden, daß es sich um einen Operator handelt, der den q -Elektronenraum $\Lambda^q\mathcal{H}$ auf den p -Elektronenraum $\Lambda^p\mathcal{H}$ abbildet. Multivektoren aus $\Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*)$ mit Quasispin $m_\Omega = 0$ entsprechen Operatoren, die die Teilchenzahl invariant lassen.

Die Quasi-Hebe- und Quasi-Senkoperatoren

$$\Omega_+ = \sum_{i=1}^r |e_i\rangle\langle e_i^*| \quad (5.10)$$

$$\Omega_- = \sum_{i=1}^r |e_i^*\rangle\langle e_i| \quad (5.11)$$

bilden zusammen mit Ω_Z die Quasispinalgebra $\mathfrak{sl}(2, \mathbb{R})$ (Casida und Harriman 1986):

$$[\Omega_Z, \Omega_\pm] = \pm \Omega_\pm, \quad [\Omega_+, \Omega_-] = 2 \Omega_Z. \quad (5.12)$$

Die Kontraktion $\Lambda_- : \Delta\mathcal{H} \mapsto \Delta\mathcal{H}$ besitzt auf dem Multivektorraum $\Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*)$ eine einfache Darstellung als inneres Produkt mit einem Geminalzustand

$$\Lambda_- : x \mapsto \left(\sum_{i=1}^r e_i \wedge e_i^* \right) \lrcorner x, \quad x \in \Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*). \quad (5.13)$$

Analog kann die Expansion $\Lambda_+ : \Delta\mathcal{H} \mapsto \Delta\mathcal{H}$ übersetzt werden:

$$\Lambda_+ : x \mapsto \left(\sum_{i=1}^r e_i \wedge e_i^* \right) \wedge x, \quad x \in \Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*). \quad (5.14)$$

Es ist offensichtlich, daß sowohl die Kontraktion wie auch die Expansion mit den Quasispinoperatoren Ω_+ und Ω_- vertauschen. Aus den Kommutatorbeziehungen (5.12) geht außerdem klar hervor, daß der Operator

$$\Omega^{(2)} := \frac{1}{2} \left(\Omega_+ \circ \Omega_- + \Omega_- \circ \Omega_+ \right) + \Omega_z^{(2)} \quad (5.15)$$

mit den Quasispinoperatoren Ω_+ , Ω_- und Ω_z vertauscht. Übergangselemente $|I; M\rangle\langle I; N|$ sind nicht Eigenelemente von $\Omega^{(2)}$. Zu $\Omega^{(2)}$ symmetrieadaptierte Basisvektoren von $\Lambda(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*)$ können auf analoge Weise wie die zu $\Lambda^{(2)}$ in Abschnitt 5.1 konstruiert werden. Bei gegebenem Bra-Ket-Abstand q hat $\Omega^{(2)}$ die Eigenwerte $\omega(\omega + 1)$ mit $\omega = 0, \dots, q$. Die zugehörigen Eigenelemente kann man als Ω -Singulett, Ω -Triplet, Ω -Quintett usw. bezeichnen:

q	Quasispin	typische Eigenelemente
1	Ω -Singulett	$ i\rangle\langle j - j\rangle\langle i $
	Ω -Triplet	$ i\rangle\langle j + j\rangle\langle i $
2	Ω -Singulett	$ ik\rangle\langle jl - jk\rangle\langle il - il\rangle\langle jk + jl\rangle\langle ik $
	Ω -Triplet	$ ij\rangle\langle kl - kl\rangle\langle ij $
	Ω -Quintett	$ ij\rangle\langle kl + ik\rangle\langle jl + jk\rangle\langle il $ $+ il\rangle\langle jk + jl\rangle\langle ik + kl\rangle\langle ij $

Für $q = 1$ und $q = 2$ kan der Quasispin der Außerdiagonalelemente einfach interpretiert werden: Ω -Singulett und Ω -Quintetts sind hermitesch und Ω -Tripletts sind schiefhermitesch. Zum Erwartungswert vom Hamiltonoperator tragen deshalb nur Ω -Singulett und Ω -Quintetts bei.

5.3 Quasispinangepaßte Basis

Es ist möglich, eine Basis $\{Y_{k,\omega}^{N,q}\}$ vom N -Operatorraum $\Delta^N \mathcal{H}$ zu konstruieren, in der die Quasispinoperatoren $\Lambda^{(2)}$, Λ_z , $\Omega^{(2)}$ und Ω_z gleichzeitig diagonal sind:

$$\begin{aligned} \Lambda^{(2)} Y_{k,\omega}^{N,q} &= (n/2 - k)(n/2 - k + 1) Y_{k,\omega}^{N,q}, & \Lambda_z Y_{k,\omega}^{N,q} &= \left(p - \frac{n}{2}\right) Y_{k,\omega}^{N,q} \\ \Omega^{(2)} Y_{k,\omega}^{N,q} &= \omega(\omega + 1) Y_{k,\omega}^{N,q}, & \Omega_z Y_{k,\omega}^{N,q} &= 0. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Basiselemente $Y_{k,\omega}^{N,q}$ liegen im Schnittraum $\mathcal{F}_k \cap \mathcal{G}_q \cap \Delta^N \mathcal{H}$.² Für die Kontraktion und Expansion gilt

$$\Lambda_- Y_{k,\omega}^{N,q} = \begin{cases} Y_{k,\omega}^{N-1,q} & \text{für } N > k, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.17)$$

$$\Lambda_+ Y_{k,\omega}^{N,q} = \begin{cases} Y_{k,\omega}^{N+1,q} & \text{für } N < r - k, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.18)$$

Wegen diesen einfachen Kontraktionsregeln schlug Harriman (1978b) den Namen *reduzierende Basis* für die Basis $\{Y_{k,\omega}^{N,q}\}$ vor.

Die Konstruktion einer Basis $\{Y_{k,\omega}^{N,q}\}$ soll anhand der physikalisch interessanten Beispiele $p = 1$ und $p = 2$ vorgeführt werden. Zur Unterscheidung sind weitere Indizes i, j, \dots bzw. geordnete Indexmengen ij, kl, \dots angegeben.

$$\begin{aligned} Y_{0,0}^{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{i=1}^r |i\rangle\langle i| \\ Y_{1,0,i}^{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{r(r-1)}} \left(r|i\rangle\langle i| - \sum_{j=1}^r |j\rangle\langle j| \right) \\ Y_{1,0,kl}^{1,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|k\rangle\langle l| - |l\rangle\langle k| \right) \\ Y_{1,1,kl}^{1,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|k\rangle\langle l| + |l\rangle\langle k| \right) \end{aligned}$$

²Die Zerlegung vom Operatorraum $\Delta \mathcal{H}$ in die orthogonalen Unterräume \mathcal{F}_k , den Kernen der Kontraktion Λ_- , wurde in Abschnitt 2.4 behandelt. Die Räume \mathcal{G}_q , die von den Übergangselementen mit Bra-Ket-Abstand q aufgespannt werden, wurden in Abschnitt 3.1 definiert.

$$Y_{0,0,i}^{2,0} = \binom{r}{2}^{-1/2} \sum_{i<j} |ij\rangle\langle ij|$$

$$Y_{1,0,i}^{2,0} = r \sum_k (|ik\rangle\langle ik| + |jk\rangle\langle jk|) - 2 \sum_{k<l} |kl\rangle\langle kl|$$

$$Y_{2,0,i}^{2,0} = (r-1)(r-2)|ij\rangle\langle ij| - 2 \sum_{k<l} |kl\rangle\langle kl| - (r-1) \sum_k (|ik\rangle\langle ik| + |jk\rangle\langle jk|)$$

$$Y_{1,0,kl}^{2,1} = \frac{1}{\sqrt{2(r-2)}} \sum_{i \neq k,l} (|ik\rangle\langle il| - |il\rangle\langle ik|)$$

$$Y_{1,1,kl}^{2,1} = \frac{1}{\sqrt{2(r-2)}} \sum_{i \neq k,l} (|ik\rangle\langle il| + |il\rangle\langle ik|)$$

$$Y_{2,0,i,kl}^{2,1} = \frac{1}{2} (|ik\rangle\langle il| - |il\rangle\langle ik| - |jk\rangle\langle jl| + |jl\rangle\langle jk|), \quad j = i+1, \quad k, l \neq i, j$$

$$Y_{2,1,i,kl}^{2,1} = \frac{1}{2} (|ik\rangle\langle il| + |il\rangle\langle ik| - |jk\rangle\langle jl| - |jl\rangle\langle jk|), \quad j = i+1, \quad k, l \neq i, j$$

$$Y_{2,0,ij,kl}^{2,2} = \frac{1}{2} (|ij\rangle\langle kl| - |jk\rangle\langle il| - |il\rangle\langle jk| + |kl\rangle\langle ij|)$$

$$Y_{2,1,ij,kl}^{2,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ij\rangle\langle kl| - |kl\rangle\langle ij|)$$

$$Y_{2,2,ij,kl}^{2,2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (|ij\rangle\langle kl| + |ik\rangle\langle jl| + |jk\rangle\langle il| + |il\rangle\langle jk| + |jl\rangle\langle ik| + |kl\rangle\langle ij|)$$

6. Bedingungen für Darstellbarkeit von Dichteoperatoren

In diesem Kapitel steht r für die Dimension vom Zustandsraum \mathcal{H} von einem Elektron und N für die Anzahl der Elektronen.

Das N -Darstellbarkeitsproblem wurde von Coleman (1963) formuliert, wobei bereits kurz darauf die Lösung für 1-Operatoren gefunden wurde. Für 2-Operatoren konnte jedoch bislang keine befriedigende Lösung gefunden werden. In diesem Kapitel werden Aussagen über N -Darstellbarkeit mit Hilfe der multilinearen Operatoralgebra hergeleitet.

Bezeichnung (Kummer 1967): Das *Vektordarstellbarkeitsproblem* besteht in der Charakterisierung der Menge \mathcal{P}_N^p derjenigen p -Operatoren, welche durch Kontraktion von Dichteoperatoren $\rho_\Psi = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ von reinen N -Elektronenzuständen entstehen:

$$\mathcal{P}_N^p = \{ \Gamma \in \Delta^p \mathcal{H} : \Gamma = t^{N-p} \lrcorner \rho_\Psi, \rho_\Psi \in \mathcal{P}^N \}. \quad (6.1)$$

Es wird mitunter auch als Darstellbarkeitsproblem erster Art bezeichnet.

Bezeichnung (Kummer 1967): Das *Darstellbarkeitsproblem zweiter Art* oder kurz *Darstellbarkeitsproblem* besteht in der Charakterisierung von \mathcal{E}_N^p , der Menge derjenigen p -Operatoren, welche das Bild von N -Dichteoperatoren bei Kontraktion sind:

$$\mathcal{E}_N^p = \{ \Gamma \in \Delta^p \mathcal{H} : \Gamma = t^{N-p} \lrcorner \rho, \rho \in \mathcal{E}^N \}. \quad (6.2)$$

Es wird auch als *Ensemble-Darstellbarkeitsproblem* bezeichnet. Beim Übergang vom Vektordarstellbarkeitsproblem zum Ensemble-Darstellbarkeitsproblem entfällt die Forderung der Idempotenz der N -Dichteoperatoren.

Nach dem Krein-Milman-Theorem ist eine kompakte¹, konvexe² Menge durch ihre extremen Elemente³ vollständig bestimmt. Die N -Dichteoperatoren bilden die konvexe,

¹Eine Menge \mathbb{M} heißt *kompakt*, wenn ihre Ränder zur Menge \mathbb{M} gehören.

²Eine Menge \mathbb{M} heißt *konvex*, wenn für zwei beliebige Elemente $a, b \in \mathbb{M}$ das ganze Geradensegment $[a, b] = \{ \lambda a + (1 - \lambda)b, \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \}$ in der Menge \mathbb{M} liegt.

³Ein Element x einer Menge \mathbb{M} heißt *extrem*, wenn es nicht im Inneren irgendeines Segmentes aus \mathbb{M} liegt. Für extreme Elemente existiert also keine Zerlegung $x = \lambda a + (1 - \lambda)b$ mit $0 < \lambda < 1$ und beliebigen Elementen $a, b \in \mathbb{M}$.

kompakte Menge \mathcal{E}^N mit den N -Dichteoperatoren ρ_Ψ von reinen Zuständen als extremen Elementen.

Da die Kontraktion $i(t^{N-p})$ eine lineare Abbildung ist, sind alle extremen Elemente von \mathcal{E}_N^p sind Bilder von extremen Elementen aus \mathcal{E}^N . Die Menge \mathcal{E}_N^p der N -darstellbaren p -Operatoren ist deshalb ebenfalls konvex. Andererseits werden extreme Elemente von \mathcal{E}^N nicht notwendigerweise auf extreme Elemente in \mathcal{E}_N^p abgebildet. Nach dem Krein-Milman-Theorem ist die Menge \mathcal{E}_N^p durch Angabe ihrer extremen Elemente ausreichend charakterisiert. Eine Lösung des N -Vektordarstellbarkeitsproblems schließt deshalb die Lösung des N -Darstellbarkeitsproblems ein.

Lösungen des N -Darstellbarkeitsproblems wurden von Harriman (1978b) in drei Kategorien unterteilt:

- A. **Neuformulierung des Darstellbarkeitsproblems:** Es kann gezeigt werden, daß eine notwendige und hinreichende Bedingung für N -Darstellbarkeit der Lösung eines anderen Problems äquivalent ist, für welches keine Lösung bekannt ist.
- B. **Formale Lösungen.** Ein endlicher Algorithmus ist bekannt, mit dem ein Dichteoperator auf N -Darstellbarkeit hin geprüft werden kann. Der Algorithmus ist jedoch rechenintensiver als die Diagonalisierung der vollständigen CI-Matrix⁴
- C. **Praktische Lösungen.** Lösungen des N -Darstellbarkeitsproblems durch Angabe eines endlichen Algorithmus, für den weniger Rechenaufwand als für die Diagonalisierung der vollständigen CI-Matrix nötig ist.

Bisher konnten praktische Lösungen nur für 1-Operatoren gefunden werden.

Der sogenannte Grundzustand ist der Zustand mit niedrigster Energie. Grundzustände werden mit Hilfe des Variationsprinzips berechnet. Um die Grundzustandsenergie E_0 zu berechnen, kann über die Menge N -darstellbaren p -Operatoren variiert werden:

$$E_0 = \inf_{\Gamma \in \mathcal{E}_N^p} \langle t^p, \lambda_{H_{\text{red}}}(\Gamma) \rangle = \inf_{\Gamma \in \mathcal{E}_N^p} \left\langle \frac{1}{N-1} ht + v, \Gamma \right\rangle. \quad (6.3)$$

H ist der Hamiltonoperator aus Abschnitt 1.7 mit Einelektronenanteil h und Coulombwechselwirkung v . Um die Variation (6.3) praktisch zu realisieren, müssen Kriterien dafür bekannt sein, ob ein Operator $\Gamma \in \Delta^p \mathcal{H}$ zur Menge \mathcal{E}_N^p gehört.

Solche Kriterien können mit Hilfe von linearen Abbildungen $T : \Delta \mathcal{H} \mapsto \Delta \mathcal{H}$ konstruiert werden. Die Abbildungen T können in drei Klassen unterteilt werden (Kummer et al. 1977):

⁴Mit der „vollständigen CI-Matrix“ ist die Matrixdarstellung vom Hamiltonoperator in der Basis von $\Lambda^N \mathcal{H}$, also unter Einbezug *aller* Konfigurationen, gemeint.

Notwendige Bedingungen. Eine lineare Abbildung T_N , die die Menge \mathcal{E}^p der p -Dichteoperatoren vollständig auf die Menge \mathcal{E}_N^p von N -darstellbaren p -Operatoren abbildet, induziert eine hinreichende Bedingung \mathcal{N} für Darstellbarkeit:

$$\mathcal{E}_N^p \subseteq T(\mathcal{E}^p).$$

Variation über die Menge $T_N(\mathcal{E}^p)$ liefert eine untere Schranke E_N für die Grundzustandsenergie:

$$E_N = \inf_{\Gamma \in T_N(\mathcal{E}^p)} \langle t^p, \lambda_H(\Gamma) \rangle \leq E_0.$$

Durch Auswahl genügend vieler oder genügend restriktiver notwendiger Bedingungen \mathcal{N} kann man sich E_0 beliebig gut von unten nähern.

Hinreichende Bedingungen. Eine lineare Abbildung T_S erzeugt genau dann eine *hinreichende* Bedingung \mathcal{S} für N -Darstellbarkeit, wenn

$$T_S(\mathcal{E}^p) \subseteq \mathcal{E}_N^p.$$

Variation über die Menge $T_S(\mathcal{E}^p)$ liefert eine obere Schranke E_S für die Grundzustandsenergie:

$$E_S = \inf_{\Gamma \in T_S(\mathcal{E}^p)} \langle t^p, \lambda_H(\Gamma) \rangle \geq E_0.$$

Durch Auffinden von möglichst allgemeinen (schwachen) hinreichenden Bedingungen für N -Darstellbarkeit kann man sich der exakten Grundzustandsenergie E_0 von oben beliebig gut nähern.

Ordnungserhaltende Abbildungen. Eine Abbildung T heißt genau dann *ordnungserhaltend*, wenn

$$T(\mathcal{E}^p) \subseteq \mathcal{E}^q, \quad p, q = 0, \dots, r.$$

Bedingungen, die sowohl hinreichend, wie auch notwendig sind, lösen das N -Darstellbarkeitsproblem. Mit Bedingungen, die entweder nur hinreichend oder nur notwendig sind, kann das N -Darstellbarkeitsproblem näherungsweise gelöst werden. Wie gut eine solche Näherung ist, läßt sich nicht vorhersagen und kann nur durch aufwendiges Experimentieren herausgefunden werden.

6.1 Q-Bedingungen

Ein N -Operator ρ ist positiv semidefinit, wenn Erwartungswerte mit Zuständen $|\Psi\rangle \in \Lambda^N \mathcal{H}$ immer größer oder gleich Null sind: $\langle \Psi | \rho | \Psi \rangle \geq 0$.

Behauptung: Gemischte innere und äußere Produkte von positiv semidefiniten Operatoren sind positiv semidefinit:

$$a \geq 0, b \geq 0 \frown ab \geq 0, a \lrcorner b \geq 0, \quad a, b \in \Delta \mathcal{H}. \quad (6.4)$$

Beweis: Der Beweis wird mit Hilfe der Spektralzerlegungen von a und b geführt. Seien a und b Linearkombinationen von Projektoren auf die Eigenräume:

$$a = \sum_i a_i |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|, \quad a_i \geq 0, \quad (6.5)$$

$$b = \sum_j b_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|, \quad b_j \geq 0. \quad (6.6)$$

Für das gemischte äußere Produkt von a mit b erhält man

$$\begin{aligned} ab &= \left(\sum_i a_i |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| \right) \left(\sum_j b_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| \right) \\ &= \sum_{i,j} a_i b_j |\Phi_i \wedge \Psi_j\rangle\langle\Phi_i \wedge \Psi_j|. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Alle Summanden in (6.7) sind positiv semidefinit. Da die Summe von zwei positiv semidefiniten Operatoren wieder positiv semidefinit ist, ist der Ausdruck ab positiv semidefinit.

Für das gemischte innere Produkt wird der Beweis analog geführt, das äußere Produkt „ \wedge “ wird in Gleichung (6.7) durch das innere Produkt „ \lrcorner “ ersetzt. \square

Die Einheitsoperatoren t^p sind positiv definit. Als Konsequenz der Behauptung (6.4) erhält man folgende Aussagen:

(a) reduzierte Dichteoperatoren sind positiv semidefinit:

$$\rho \geq 0 \lrcorner t^k \lrcorner \rho \geq 0, \quad \rho \in \mathcal{E}^N, \quad k = 1, \dots, N, \quad (6.8)$$

(b) Dichteoperatoren werden durch die Poincaré-Abbildung D auf positiv semidefinite Operatoren abgebildet:

$$\rho \geq 0 \lrcorner D(\rho) = \rho \lrcorner t^r \geq 0, \quad \rho \in \mathcal{E}^N, \quad (6.9)$$

(c) Dichteoperatoren werden durch Expansion $\mu(t^k)$ auf positiv semidefinite Operatoren abgebildet:

$$\rho \geq 0 \lrcorner t^k \rho \geq 0, \quad \rho \in \mathcal{E}^N. \quad (6.10)$$

Durch Kombination der Implikationen (a) und (b) lassen sich Familien von notwendigen Bedingungen für N -Darstellbarkeit konstruieren. Man erhält notwendige Bedingungen für q -Operatoren:

$$\rho \geq 0 \lrcorner (t^{N-k} \lrcorner \rho) \lrcorner t^{k+q} \geq 0, \quad k = q, \dots, N, \quad \rho \in \mathcal{E}^N. \quad (6.11)$$

Die rechte Seite von (6.11) wird mit Hilfe von Gleichung (A.24) in die orthogonalen Anteile vom N -Dichteoperator ρ aufgespalten:

$$(t^{N-k} \lrcorner \rho) \lrcorner t^{k+q} = \sum_{m=0}^q (-1)^m \binom{N-m}{N-k} (t^{N-m} \lrcorner \rho) t^{q-m}, \quad k = q, \dots, N. \quad (6.12)$$

Für 1-Operatoren γ erhält man die notwendige Bedingungen Q_k

$$Q_k: \frac{N}{k} t - \gamma \geq 0, \quad k = 1, \dots, N. \quad (6.13)$$

Die Bedingung (6.13) stellt eine obere Schranke von N/k für die Eigenwerte von γ dar. Die Q_N -Bedingung ist die stärkste Bedingung und schließt die anderen Q_k -Bedingungen ($k = 1, \dots, N-1$) mit ein. Ganz analog können aus (6.12) die Q_k -Bedingungen für 2-Operatoren Γ hergeleitet werden:

$$Q_k: \frac{N(N-1)}{k(k-1)} (t^N \lrcorner \rho) - \frac{N-1}{k-1} (t^{N-1} \lrcorner \rho) + (t^{N-2} \lrcorner \rho) \geq 0, \quad k = 2, \dots, N. \quad (6.14)$$

Mit dem reduzierten 2-Dichteoperator $\Gamma = t^{N-2} \lrcorner \rho$ und dem reduzierten 1-Dichteoperator $\gamma = t^{N-1} \lrcorner \rho$ entspricht die Q_N -Bedingung der bekannten „ Q “-Bedingung von Coleman (1963, 1973):

$$t^2 - \gamma t + \Gamma \geq 0. \quad (6.15)$$

Aus (6.12) erhält man ohne Schwierigkeiten die Q_k -Bedingungen für andere q -Dichteoperatoren. Durch Kontraktion $i(t)$ der Q_k -Bedingung (6.12) für q -Operatoren entsteht die Q_k -Bedingung für $(q-1)$ -Operatoren.

6.2 Operatorendomorphismen

Eine wichtige Klasse von Bedingungen für N -Darstellbarkeit können mit Hilfe von Operatorendomorphismen formuliert werden. Als *Operatorhomomorphismen* werden lineare Abbildungen zwischen zwei Darstellungsräumen der unitären Gruppe $U(r)$ bezeichnet, die mit $U(r)$ kommutieren (Kummer et al. 1977). Die Kontraktion $i(t)$ und die Expansion $\mu(t^k)$ sind beispielsweise solche Operatorhomomorphismen. Sind die beiden Darstellungsräume identisch, spricht man von *Operatorendomorphismen*.

Coleman (1963) bewies, daß die Menge \mathcal{E}_N^k der N -darstellbaren k -Operatoren invariant unter unitärer Transformation der Basis von \mathcal{H} ist.

Unitäre Basistransformationen u wirken auf μ -Produkte wie

$$\begin{aligned} u: \Delta^N \mathcal{H} &\mapsto \Delta^N \mathcal{H}: \\ \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N &\mapsto (u \circ \mathbf{x}_1 \circ u^\dagger)(u \circ \mathbf{x}_2 \circ u^\dagger) \cdots (u \circ \mathbf{x}_1 \circ u^\dagger), \\ \mathbf{x}_i &\in \Delta^1 \mathcal{H}, \quad u \in U(r), \quad r = \dim \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Mit der Vertauschungsrelation (A.32) von μ - und Kompositionsprodukten erhält man sofort

$$t^{N-k} \lrcorner [u^N \circ x_1 x_2 \cdots x_N \circ (u^\dagger)^N] = u^{N-k} \circ (t^{N-k} \lrcorner x_1 x_2 \cdots x_N) \circ (u^\dagger)^{N-k}.$$

Die unitären Basistransformationen vertauschen deshalb mit der Kontraktion $i(t^{N-k})$.

Operatorendomorphismen T können als gewichtete Summe über Projektoren auf die orthogonalen Unterräume \mathcal{F}_k , den Kernen der Kontraktion, ausgedrückt werden (Kummer et al. 1977, Guo und Tang 1983, Tang und Guo 1983, Sun et al. 1984a, Sun et al. 1984b, Zeng und Sun 1987):

$$T = \sum_{k=0}^N \alpha_k P_k, \quad \mathcal{F}_k = P_k(\Delta^N \mathcal{H}). \quad (6.17)$$

Die Projektoren P_k können aus dem Gleichungssystem (2.37) berechnet werden, explizit ausgerechnete Beispiele sind im Anhang A aufgeführt.

Die Operatorendomorphismen T bilden eine $(N+1)$ -dimensionale kommutative Algebra \mathcal{T} . Die Algebra \mathcal{T} ist isomorph zur Algebra, die von diagonalen, reellen, $(N+1)$ -dimensionalen Matrizen aufgespannt wird:

$$T \mapsto \text{diag}(\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_N) \quad (6.18)$$

Die Operatorendomorphismen (6.17) sind selbstdual:

$$\langle a, T(b) \rangle = \langle T(a), b \rangle, \quad a, b \in \Delta \mathcal{H}. \quad (6.19)$$

Da k -Anteile von Operatoren für $k \geq 0$ spurfrei sind, sind Operatorendomorphismen T genau dann spurerhaltend, wenn $\alpha_0 = 1$ ist. Die Operatorendomorphismen für 2-Operatoren können deshalb mit Punkten (α_1, α_2) in der reellen Ebene identifiziert werden.

6.3 N-Darstellbarkeit von 1-Dichteoperatoren

Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für N -Darstellbarkeit von 1-Operatoren wurden von Coleman (1963) gefunden. Damit ein 1-Operator γ N -darstellbar ist, muß nach (6.9) γ positiv semidefinit sein. Wegen (6.13) muß außerdem $(t - \gamma)$ positiv semidefinit sein. Coleman konnte zeigen, daß diese beiden Bedingungen zusammengenommen hinreichend für N -Darstellbarkeit sind. Die Menge der reduzierten 1-Dichteoperatoren ist deshalb durch das Spektrum der Operatoren ausreichend charakterisiert:

$$\mathcal{E}_N^1 = \{ \gamma \in \Delta^1 \mathcal{H} : 0 \leq \gamma \leq 1, \text{tr} \gamma = N \}. \quad (6.20)$$

Um zu beweisen, daß diese beiden notwendigen Bedingungen (6.9) und (6.13) zusammengenommen hinreichend für N -Darstellbarkeit sind, wird gezeigt: jeder Operator in \mathcal{E}_N^1 ist Bild von mindestens einem N -Dichteoperator bei Kontraktion $i(t^{N-1})$.

Alle Eielektronenoperatoren γ aus \mathcal{E}_N^1 können in eine Orthonormalbasis von Eigenvektoren $|\phi_i\rangle$ zerlegt werden:

$$\gamma = \sum_{i=1}^r p_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i|, \quad 0 \leq p_i \leq 1, \quad \sum_{i=1}^r p_i = N.$$

Nach Coleman können die Eigenwerte p_i immer in Summen über positive Koeffizienten c_K zerlegt werden:

$$p_i = \sum_{K: i \in K} c_K, \quad K = (k_1, k_2, \dots, k_N), \quad \sum_K c_K = 1.$$

Jeder Operator γ aus \mathcal{E}_N^1 ist Bild von mindestens einem Operator ρ bezüglich Kontraktion:

$$\gamma = t^{N-1} \lrcorner \rho = t^{N-1} \lrcorner \left(\sum_K c_K |\phi_K\rangle\langle\phi_K| \right).$$

Die Menge \mathcal{E}_N^1 der N -darstellbaren 1-Dichteoperatoren ist invariant unter unitärer Transformation der Basis von \mathcal{H} . Da jeder 1-Dichteoperator γ durch eine solche unitäre Transformation diagonalisiert werden kann, ist die Menge \mathcal{E}_N^1 durch die diagonalen N -darstellbaren 1-Dichteoperatoren bestimmt.

6.4 Geometrie von Dichteoperatoren

Um die Geometrie der Menge \mathcal{E}^N von N -Dichteoperatoren zu untersuchen ist es nötig, ein Maß für den Abstand von zwei Operatoren einzuführen (Harriman 1978a). Ein solches Maß ist die Hilbert-Schmidt-Norm auf $\Delta^N \mathcal{H}$:

$$\|a - b\| := \sqrt{\text{tr}[(a - b) \circ (a - b)^\dagger]} = \sqrt{\langle a - b, a - b \rangle}, \quad a, b \in \Delta^N \mathcal{H}. \quad (6.21)$$

$\text{tr}(x) := \langle x, t^N \rangle$ ist die Operatorspur (2.1). Jeder Operator $\rho \in \Delta^N \mathcal{H}$ kann in seine orthogonalen Anteile $\rho_k \in \mathcal{F}_k$ gemäß Gleichung (2.35) zerlegt werden. Nur der Anteil ρ_0 hat eine nichtverschwindende Spur, die Anteile ρ_1, \dots, ρ_N sind spurfrei. ρ kann deshalb wie folgt zerlegt werden: $\rho = \rho_0 + \rho_\perp$ mit

$$\rho_0 = \frac{1}{n} \langle \rho, t^N \rangle t^N = \frac{1}{n} t^N, \quad n := \binom{r}{N}, \quad r = \dim \mathcal{H}, \quad (6.22)$$

$$\rho_\perp = \rho_1 + \dots + \rho_N = \rho - \frac{1}{n} t^N, \quad \rho_k \in \mathcal{F}_k \quad (6.23)$$

Behauptung: (Harriman 1978b) Jeder reine N -Dichteoperator $\rho \in \mathcal{P}^N$ liegt auf einer Hyperkugel mit Radius $R = \sqrt{1 - 1/n}$ und Mittelpunkt t^N/n .

Beweis: Der Beweis wird wie bei (Harriman 1978b) geführt. Jeder reine N -Dichteoperator $\rho \in \mathcal{P}^N$ besitzt Einheitsspur $\text{tr } \rho = 1$ und hat Rang 1. Damit berechnet man den Abstand von ρ zu t^N/n :

$$\begin{aligned} \|\rho_{\perp}\| &= \|\rho - t^N/n\| = \sqrt{\langle \rho, \rho \rangle - \frac{2}{n} \langle \rho, t^N \rangle + \frac{1}{n^2} \langle t^N, t^N \rangle} \\ &= \sqrt{1 - \frac{1}{n}} \approx 1 - \frac{1}{2n}. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Wegen der Konvexität von \mathcal{E}^N liegen alle gemischten Dichteoperatoren innerhalb der Hyperkugel (6.24). Auf der Hyperkugel (6.24) liegen ausschließlich Dichteoperatoren von reinen Zuständen. \square

Die Spurbedingung $\langle \rho, t^N \rangle = 1$ stellt, geometrisch interpretiert, eine Hyperebene senkrecht zu t^N/n dar. Sie schneidet aus der Hyperkugel (6.24) eine Hyperkugel mit einer um eins kleineren Dimension heraus.

Harriman (1978b) zeigte, daß jeder N -Operator $\rho \in \Delta^N \mathcal{H}$, der innerhalb einer Hyperkugel mit Radius $[n(n-1)]^{-1/2}$ und Mittelpunkt t^N/n liegt, ein N -Dichteoperator ist. Die Lage der einzelnen Hyperkugeln ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Ein reduzierter k -Dichteoperator Γ besitzt den Spuranteil

$$\Gamma_0 = \binom{r}{k}^{-1} \langle t^k, \Gamma \rangle = \binom{r}{k}^{-1} \binom{N}{k}, \quad \Gamma = t^{N-k} \lrcorner \rho, \quad \rho \in \mathcal{P}^N. \quad (6.25)$$

Der Abstand von Γ zum Punkt Γ_0 beträgt

$$\|\Gamma - \Gamma_0\| = \sqrt{\langle \Gamma, \Gamma \rangle - 2 \langle \Gamma, t^k \rangle + \langle t^k, t^k \rangle} = \sqrt{\langle \Gamma, \Gamma \rangle - \binom{N}{k}^2 \binom{r}{k}^{-1}}. \quad (6.26)$$

Ist Γ_K der reduzierte k -Dichteoperator von einer Konfiguration K , kann das Skalarprodukt in (6.26) ohne Probleme aufgelöst werden und man erhält

$$\|\Gamma_K - \Gamma_0\| = \sqrt{\binom{N}{k} \left[1 - \binom{N}{k} \binom{r}{k}^{-1} \right]}. \quad (6.27)$$

Reduzierte k -Dichteoperatoren von Konfigurationen liegen deshalb auf einer Hyperkugel mit Radius (6.27) und Mittelpunkt Γ_0 . Die reduzierten 1-Dichteoperatoren von N -Elektronenkonfigurationen liegen auf einer Hyperkugel mit Radius $\sqrt{N(1-N/r)}$. Für andere reduzierte k -Dichteoperatoren ist das Skalarprodukt $\langle \Gamma, \Gamma \rangle$ leider nur schwierig auszuwerten. Besäße man obere und untere Grenzwerte für vektordarstellbare k -Operatoren, wären damit Hyperkugelbedingungen für reine Darstellbarkeit ableitbar. Anders als die bekannten Grenzwerte für die Eigenwerte von N -darstellbaren 2-Dichteoperatoren (Yang 1962, Sasaki 1965), würde eine Auswertung von $\langle \Gamma, \Gamma \rangle$ obere und untere Schranken für die Summe der Quadrate der Eigenwerte liefern.

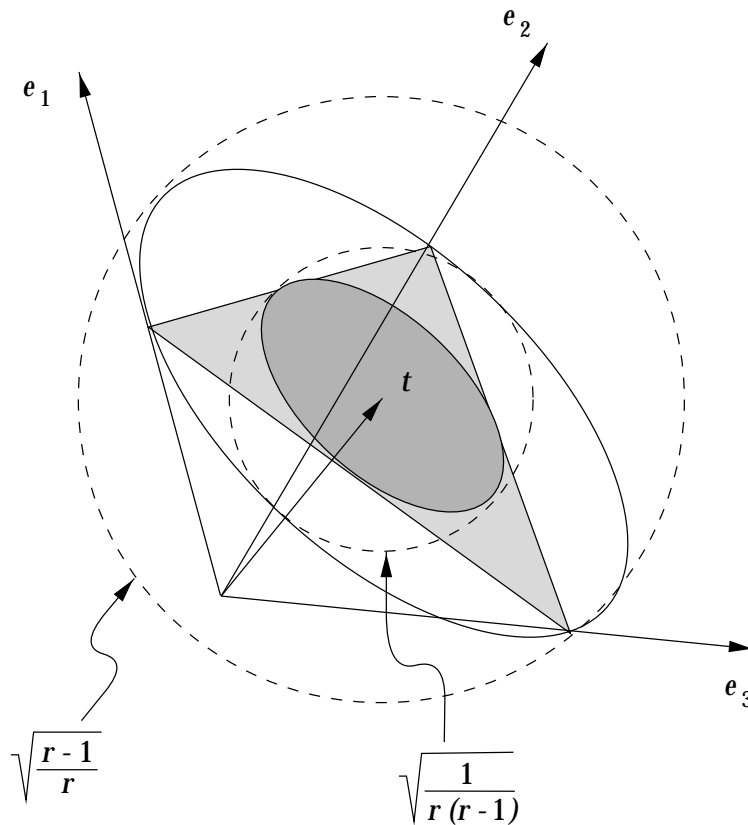


Abbildung 6.1: Die Projektion vom Operatorraum $\Delta^1\mathcal{H}$ auf drei beliebige Richtungen $e_i \equiv |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$, $i = 1, 2, 3$, ist hier dargestellt. Die Ebene, in der das schraffierte Dreieck liegt, ist die Projektion von \mathcal{F}_1 , dazu senkrecht, in Richtung des Vektors t , liegt der (eindimensionale) Raum \mathcal{F}_0 . Das schraffierte Dreieck enthält die Menge der Dichteoperatoren \mathcal{E}^1 . Auf den Schnittpunkten der Achsen mit dem Kreis mit Radius $\sqrt{r-1}/r$ liegen die drei reinen Dichteoperatoren e_1 , e_2 und e_3 . Sie liegen als Folge der Projektion isoliert, die Menge \mathcal{P}^1 enthält keine isolierten Punkte. Alle Operatoren, die im dunkel getönten Kreis liegen, sind garantiert Dichteoperatoren.

6.5 Die Entropie als Maß für Reinheit

Die Shannon-Entropie kann als Maß für die Reinheit von Dichteoperatoren benutzt werden. Sie kann wie folgt definiert werden:

$$S(\rho) := -\langle \ln \rho, \rho \rangle, \quad \rho \in \mathcal{E}^N. \quad (6.28)$$

Der Logarithmus von ρ ist über die Spektralzerlegung definiert, ρ muß deshalb ein normaler Operator sein. Die Komposition $\ln(\rho) \circ \rho$ ist bei geeigneter Wahl des Grenzwerts auch für singuläre Operatoren definiert.

Die Entropie von (gemischten) N -Dichteoperatoren ρ kann Werte $0 \leq S \leq d^{-1} \ln d$ mit $d = \binom{r}{N}$ annehmen. Reine Zustände besitzen die Entropie $S = 0$. Bei reduzierten Dichteoperatoren hat die Entropie S folgende Bedeutung: sie ist ein Maß dafür, wie stark

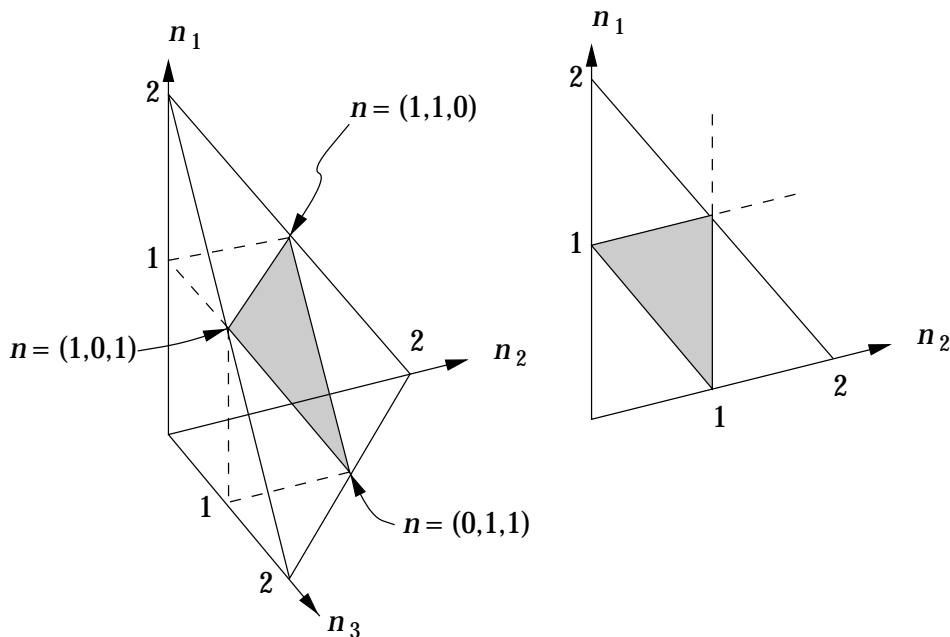


Abbildung 6.2: Die Menge der N -darstellbaren 1-Dichteoperatoren hat die gleiche einfache Geometrie wie die der N -Dichteoperatoren. Das schraffierte Dreieck gibt den Bereich von \mathcal{E}_2^1 an, der Menge der 2-darstellbaren 1-Dichteoperatoren. Eine Projektion auf den von drei natürlichen Spinorbitalen aufgespannten Unterraum wurde hier herausgegriffen. Die Achsenabschnitte entsprechen den Besetzungszahlen n_i . Im rechten Teil der Abbildung ist die Projektion von zulässigen Bereich auf den von nur zwei natürlichen Spinorbitalen aufgespannten Unterraum gezeichnet.

ein Zustand von einem Eindeterminanzzustand abweicht. Im Fall von Eindeterminanzzustände K gilt für den zugehörigen reduzierten Dichteoperator z_K^p stets

$$S(z_K^p) = -\langle \ln z_K^p, z_K^p \rangle = 0. \quad (6.29)$$

Bei der Kontraktion geht in diesem Fall keine Information verloren.

Beispiel: Für den Zwei-Konfigurationszustand $|\Phi\rangle = 2^{-1/2}(|123\rangle + |145\rangle)$ beträgt die Entropie vom reduzierten 2-Dichteoperator Γ

$$S(\Gamma) = -\left(4 \ln \frac{1}{2} + \ln 1\right) = \ln 16 \approx 2.773 \quad .$$

Aus der Entropie von reduzierten Dichteoperatoren kann nicht rückgeschlossen werden, ob der zugehörige Zustand rein oder ein Gemisch ist, sie ist jedoch ein Maß dafür, wieviel Information bei der Kontraktion verloren gegangen ist.

6.6 Hinreichende Bedingungen für Vektordarstellbarkeit

Mit den in Kapitel 3 gewonnenen Erkenntnissen ist es möglich, hinreichende Bedingungen für reine N -Darstellbarkeit zu konstruieren. Grundsätzlich besteht das Problem, daß

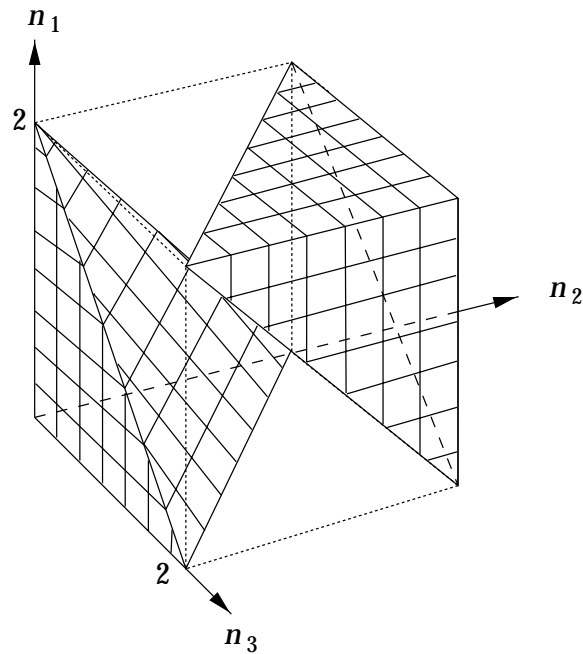


Abbildung 6.3: In höheren Dimensionen wird die Geometrie von N -darstellbaren Dichteoperatoren schnell unüberschaubar. Auf den Achsen sind die Besetzungszahlen n_i von *Orbitalen*, d.h. nach Reduktion der Spinkoordinaten, aufgetragen. Der Bereich ist der von 4-darstellbaren 1-Dichteoperatoren. Es wird eine Basis der Dimension $\dim \mathcal{H} = 8$ vorausgesetzt. Die erlaubten Werte für n_i liegen innerhalb vom gezeichneten Würfel abzüglich den schraffierten, verbotenen Bereichen. Wie schon in Abbildung 6.2 wird hier nur die Projektion auf den von drei natürlichen Orbitalen aufgespannten Unterraum gezeigt.

die Kontraktion keine eindeutig umkehrbare Abbildung ist. Zu einem reduzierten k -Dichteoperator γ gehören im allgemeinen mehrere Urbilder $\{\rho\}$, die mit Hilfe der Pseudoinversen (3.33) leicht berechnet werden können:

$$\{\rho\} = \{I^\#(t^{N-k})\gamma + k, k \in \Delta^N \mathcal{H} \cap \text{kern } i(t^{N-k})\}, \quad \gamma \in \mathcal{E}_N^k. \quad (6.30)$$

Die Schwierigkeit des N -Darstellbarkeitsproblems besteht darin, zu entscheiden, ob ein Element k aus dem Kern der Kontraktion existiert, mit dem der Operator $I^\#(t^{N-k})\gamma + k$ positiv semidefinit ist.

Idempotenz ist für einen N -Dichteoperator ρ eine notwendige und hinreichende Bedingung, Projektor auf einen reinen Zustand zu sein (siehe Abschnitt 1.6). Diese Bedingung kann in die Sprache der multilinearen Algebra übersetzt werden: $\rho^{(2)} - \rho = 0$. Zunächst wird angenommen, daß der Anteil k vom Kern vernachlässigbar sei. Für reduzierte 1-Dichteoperatoren γ kann der Ausdruck (3.33) für die Pseudoinverse in die Bedingung eingesetzt werden:

$$(t^{N-1} y)^{(2)} - t^{N-1} y = 0, \quad y := B_k^\# \gamma, \quad \gamma \in \mathcal{E}_N^1. \quad (6.31)$$

Das auftretende Kompositionsprodukt kann nach (A.32) aufgelöst werden, und man erhält Terme mit y und y^2 :

$$t(y \circ y - y) - y^2 = 0. \quad (6.32)$$

Die Gleichung (6.32) ist genau dann erfüllt, wenn y idempotent und vom Rang 1 ist, also zerlegbar ist. Die zulässigen Dichteoperatoren γ erhält man durch Rücktransformation:

$$\gamma = (B_k^\#)^\# z = B_k z, \quad z = |\Psi\rangle\langle\Psi| \in \mathcal{E}^1. \quad (6.33)$$

In solchen reduzierten Dichteoperatoren γ kommen wegen der Struktur von B_k alle natürlichen Orbitale vor, γ liegt deshalb energetisch wesentlich über dem Grundzustand. Der Anteil vom Kern der Kontraktion ist leider nicht vernachlässigbar!

6.7 Kriterien für die Positivität von Operatoren

Die multilineare Algebra erlaubt es, Zustände und Operatoren geometrisch zu betrachten. Beim Rechnen mit N -Dichteoperatoren ist dies ein wesentlicher Vorteil. Viele Rechnungen können so *basisfrei* durchgeführt werden. Dies gilt auch für Superoperatoren. Die Kontraktions- und Expansionsoperatoren besitzen eine einfache Darstellung als gemischtes inneres und äußeres Produkt mit der Identität. Die Teilchensymmetrie unter Permutation ist in den antisymmetrischen und symmetrischen Algebren automatisch berücksichtigt.

Trotzdem konnte wenig Neues in Bezug auf das N -Darstellbarkeitsproblem gefunden werden. Das liegt offenbar daran, daß keine brauchbare Charakterisierung der Menge der positiv semidefiniten Matrizen bzw. Operatoren bekannt ist. Verschiedene Charakterisierungen von positiven Operatoren a werden hier kurz angeführt:

- Ist a positiv semidefinit, so ist auch $\hat{b} \circ a \circ b$ positiv semidefinit. Das Problem ist, das lineare Abbildungen $L: a \mapsto L(a)$ in der Regel nicht mit der Kontraktion $i(t^k)$ vertauschen. Eine Ausnahme bilden die unitären Transformation der Ein-Elektronenbasis. Für eine effektive Behandlung des N -Darstellbarkeitsproblems ist offenbar mehr Wissen über unitäre Geminaltransformationen notwendig.
- Ist a und b jeweils positiv semidefinit, so ist auch $a + b$ positiv semidefinit. Man könnte sich vorstellen, daß a im Urbildraum und b im Kern der Kontraktion liegt. Die Bedingung ist zwar hinreichend, aber nicht notwendig: es gibt noch wesentlich mehr positiv semidefinite Operatoren $a + b$.
- Ist a positiv semidefinit, so sind die Diagonalelemente $a_{ii} \geq 0$ und für die Außerdiagonalelemente gilt $a_{ii} a_{jj} \geq |a_{ij}|^2$. Diese notwendigen Bedingungen können zum Abprüfen der Positivität im N -Elektronenraum benutzt werden. Es gibt jedoch $\binom{r}{N}^2$ solche Bedingungen, es handelt sich daher höchstens um eine formale Lösung des N -Darstellbarkeitsproblems.

- Ist a hermitesch, so ist $\exp(a)$ positiv semidefinit. Es sind leider keine einfachen Formeln für die Kontraktion von (Kompositions-)exponentialen bekannt.
- a ist positiv semidefinit, wenn für alle zerlegbaren Operatoren $z = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ das Skalarprodukt positiv ist: $\langle a, z \rangle \geq 0$. Praktisch müßte für alle Zustände $|\Psi\rangle$ diese Bedingung abgeprüft werden.
- Für beliebige a ist $a^\dagger a$ positiv semidefinit. Hier tritt das schon oben erwähnte Problem der Vertauschbarkeit mit der Kontraktion auf. Es ist nichts darüber bekannt, wie a beschaffen sein muß, damit $a^\dagger a$ eindeutig zum Kern oder zum Urbildraum der Kontraktion gehört.
- Ist a positiv semidefinit, so ist der Poincaré-duale Operator $D(a)$ ebenfalls positiv semidefinit. Ein N -Elektronenproblem kann auf diese Weise in ein $(r - N)$ -Löcherproblem verwandelt werden. Das Löcherproblem ist jedoch nicht einfacher zu lösen, solange $r \geq 2N$ ist.

Derzeit besteht wenig Hoffnung auf eine Lösung des N -Darstellbarkeitsproblems. In jüngster Zeit wurden vermehrt Versuche unternommen, das Darstellbarkeitsproblem näherungsweise zu lösen. Von solchen Versuchen wird im nächsten Kapitel die Rede sein.

7. Direkte Variationsverfahren

In diesem Kapitel steht r für die Dimension vom Zustandsraum \mathcal{H} von einem Elektron. Sofern es nicht anders angegeben ist, wird für die Elektronenzahl $N \leq r/2$ angenommen.

Direkte Variationsverfahren für Dichteoperatoren stoßen in letzter Zeit auf zunehmend größeres Interesse, vor allem in Zusammenhang mit der Dichtefunktionaltheorie. Die Idee, die Dichtematrix zum Energieminimum hin zu variieren, ist jedoch keineswegs neu, schon (McWeeny 1960) beschreibt ein solches Verfahren für N -Dichtematrizen. In diesem Kapitel werden verschiedene, teils neue, Variationsverfahren für 1-Dichteoperatoren vorgeschlagen. Die näherungsweise Beschreibung von Zuständen mit einer einzigen Konfiguration wird aus der Sichtweise der Operatoralgebra diskutiert.

Im folgenden wird vorausgesetzt, daß der Hamiltonoperator von der Gestalt

$$H = h + v, \quad h \in \Delta^1 \mathcal{H}, \quad v \in \Delta^2 \mathcal{H}$$

ist, d.h. aus einem Einelektronenanteil h und einem Zweielektronenanteil v besteht. In v ist die Coulombwechselwirkung der Elektronen enthalten, h besteht aus Potentialtermen.¹

7.1 Näherung mit einer einzigen Konfiguration

Ein N -Elektronenzustand kann näherungsweise mit nur einer einzigen Konfiguration K ausgedrückt werden. Diese Näherung heißt *Hartree-Fock-Näherung*. Mit dem Projektor z_K auf die natürlichen Orbitale von K wird der N -Dichteoperator als N -te μ -Potenz von z_K ausgedrückt: $\rho = z_K^N$. Wegen dem besonders einfachen Kontraktionsgesetz für Projektoren findet man für den reduzierten 2-Dichteoperator $\Gamma = z_K^2$. Es ist ein Operator mit Rang $\binom{N}{2}$ und Eigenwerten 0 oder 1. Die Energie kann deshalb im Sinne der Ein-Konfigurationsnäherung exakt berechnet werden:

$$E(z_K) = \langle (N-1)^{-1} t h + v, z_K^2 \rangle = \langle h, z_K \rangle + \langle v, z_K^2 \rangle. \quad (7.1)$$

Traditionell wird, in der Sprache der multilinearen Algebra, die Dualität der i - und μ -Endomorphismen ausgenutzt, und anstatt von (7.1) in einem Mehrschrittverfahren die

¹Es wird auf Abschnitt 1.7 verwiesen.

Funktion

$$\delta E = \langle f(z_K), \delta z_K \rangle \quad (7.2)$$

mit dem *Fockoperator*

$$f := \frac{\partial E}{\partial z_K} = \frac{\partial}{\partial z_K} (z_K \lrcorner h + z_K^2 \lrcorner v) = h + z_K \lrcorner v \quad (7.3)$$

minimiert. Abwechselnd wird aus z_K der Fockoperator $f(z_K)$ berechnet und anschließend durch Variation ein neuer Projektor z'_K erhalten. Das Verfahren wird bis zur *Selbstkonsistenz* fortgesetzt. Üblicherweise werden nicht die Matrixelemente von z_K direkt variiert, sondern das Minimierungsproblem (7.2) auf ein Eigenwertproblem zurückgeführt. Die allgemeinste Transformation, die Rang und Spur von z_K unverändert lassen, sind unitäre Transformationen $z_K \mapsto u \circ z_K \circ u^\dagger$ mit $u \in U(r)$. Die Minimalbedingung $\partial E / \partial u_{ij} = 0$ kann in eine Kommutatorgleichung für z_K transformiert werden: $[f, z_K] = 0$. Dies ist genau dann erfüllt, wenn f und z_K gleichzeitig diagonalisiert werden können. Der optimale Projektor z_K wird deshalb durch Lösen des Eigenwertproblems $f z_{k_i} = \text{diag}(\epsilon_i) z_{k_i}$ ermittelt. ϵ_i sind die *Orbitalenergien* der in K enthaltenen Orbitale. Die korrekte Energie wird durch Mittelung mit dem Erwartungswert von h berechnet:

$$E = \frac{1}{2} \langle h + f, z_K \rangle. \quad (7.4)$$

Die Erwartungswerte $\langle h, z_{k_i} \rangle$ heißen *Einelektronenenergien*.

Abgesehen von gelegentlichen Konvergenzproblemen funktioniert dieses Verfahren überraschend gut. Anhand von (7.2) ist leicht zu erkennen, daß $z_{K,\text{alt}} z_K$ nicht notwendigerweise N -darstellbar ist, d.h. daß die Energie E in (7.2) zeitweise kleiner als die korrekte Hartree-Fock-Energie $E(z_K)$ sein kann. Sofern das Variationsverfahren (7.2) konvergiert, liefert es im Grenzwert allerdings die richtige Hartree-Fock-Energie $E = E(z_K)$.

Der reduzierte 1-Dichteoperator von einer einzigen Konfiguration ist der Projektor z_K . Man könnte sich vorstellen, den 1-Dichteoperator einem direkten Variationsverfahren zu unterwerfen, da aus ihm der exakte 2-Dichteoperator rekonstruiert werden kann. Es ist dafür lediglich das μ -Quadrat von z_K zu bilden. Die Nebenbedingungen

$$z_K \circ z_K = z_K \quad (7.5)$$

$$\langle z_K, t \rangle = N \quad (7.6)$$

garantieren, daß $z_K \in \mathcal{P}_N^1$ reduzierter Dichteoperator von einer einzigen Konfiguration K ist. Die Bedingung (7.6) ist linear in den Matrixelementen von z_K . Die Bedingung (7.5) und die Energiefunktion (7.1) sind quadratisch in den Matrixelementen von z_K . Variationsprobleme mit quadratischen Nebenbedingungen sind schwieriger als mit linearen Nebenbedingungen zu behandeln. Eine Übersicht über brauchbare Lösungsansätze geben Bazarraa und Shetty (1979) und Luenberger (1984).

7.2 Variation von darstellbaren 1-Operatoren

Obwohl die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für N -Darstellbarkeit von 1-Operatoren bekannt sind (Coleman 1963),² konnten für sie bisher kaum brauchbare Variationsverfahren konstruiert werden (Donnelly 1979, Valone 1980, Levy 1983, Donnelly 1983). Die Schwierigkeit besteht in der Entwicklung eines geeigneten Funktionals zur Berechnung der Energie.

Das einfachste Funktional benutzt das gemischte äußere Produkt von 1-Operatoren γ mit der Identität t :

$$E = \frac{N-1}{2(r-1)} \langle H_{\text{red}}, \gamma t \rangle = \langle h, \gamma \rangle + \frac{N-1}{2(r-1)} \langle v, \gamma t \rangle, \quad \gamma \in \mathcal{E}_N^1. \quad (7.7)$$

Es liefert Energien, die weit von der Grundzustandsenergie entfernt sind, denn der gesamte 2-Anteil von v geht in (7.7) nicht ein. Der Ausdruck (7.7) ist somit äquivalent zu

$$E = \langle h, \gamma \rangle + \frac{N-1}{2(r-1)} \langle t \lrcorner v, \gamma \rangle. \quad (7.8)$$

Man kann daraus folgern, daß im 2-Anteil von v ein beachtlicher Anteil der Gesamtenergie steckt.

Ein anderes Funktional benutzt das μ -Quadrat von 1-Dichteoperator γ :

$$E = \langle H, \gamma^2 \rangle, \quad \gamma \in \mathcal{E}_N^1. \quad (7.9)$$

In der Ein-Konfigurationsnäherung liefert γ^2 die korrekte Energie. Wenn mehr als eine Konfiguration zur Beschreibung nötig ist, stellt γ^2 jedoch keine sehr gute Näherung für den 2-Dichteoperator dar. Selbst die Spur von γ^2 ist zu groß (Lieb 1981):

$$\langle t^2, \gamma^2 \rangle = \frac{1}{2} \left[\underbrace{\langle t, \gamma \rangle^2}_{=N^2} - \underbrace{\langle \gamma, \gamma \rangle}_{\leq N} \right] \geq \frac{N(N-1)}{2}. \quad (7.10)$$

Zur Zerlegung vom Skalarprodukt wurde Gleichung (A.13) benutzt. Die Gleichheit ist nur dann erfüllt, wenn γ vom Rang N ist, d.h. γ reduzierter Dichteoperator von einer Konfiguration ist. Immerhin ist γ^2 positiv semidefinit.

Die Rekonstruktion der 2-Dichtematrix ist nicht einfach. Die Schwierigkeiten, die dabei auftreten, lassen sich gut mit Hilfe der Projektoren auf die Konfigurationen studieren. Angenommen, der Zustand bestehe aus einer Mischung von zwei Konfigurationen K und L , dann ist der zugehörige N -Dichteoperator

$$\rho = \alpha z_K^N + (1 - \alpha) z_L^N, \quad \alpha \in \mathbb{R}. \quad (7.11)$$

²Die Bedingungen für N -Darstellbarkeit von 1-Operatoren wurden ausführlich im Abschnitt 6.3 diskutiert.

Der reduzierte 2-Dichteoperator kann aus (7.11) direkt berechnet werden:

$$\Gamma = \alpha \mathbf{z}_K^2 + (1 - \alpha) \mathbf{z}_L^2. \quad (7.12)$$

Der reduzierte 1-Dichteoperator γ ist vom Rang $\text{rang } \gamma = N + \text{diff}(K, L)$:

$$\gamma = \alpha \mathbf{z}_K + (1 - \alpha) \mathbf{z}_L \quad (7.13)$$

Für das μ -Quadrat vom 1-Dichteoperator (7.13) findet man

$$\gamma^2 = \alpha^2 \mathbf{z}_K^2 + (1 - \alpha)^2 \mathbf{z}_L^2 + \alpha(1 - \alpha) \mathbf{z}_K \mathbf{z}_L, \quad (7.14)$$

was offensichtlich verschieden vom korrekten 2-Dichteoperator (7.12) ist. Ein verbessertes Funktional könnte das μ -Quadrat einer geeigneten Funktion von γ benutzen:

$$(\sqrt{\gamma})^2 = \alpha \mathbf{z}_K^2 + (1 - \alpha) \mathbf{z}_L^2 + \sqrt{\alpha(1 - \alpha)} \mathbf{z}_K \mathbf{z}_L. \quad (7.15)$$

Die Wurzelfunktion ist hier im Kompositionssinne gemeint, d.h. über die Spektralzerlegung von γ definiert. In (7.15) sind gegenüber (7.14) zwar die Koeffizienten von \mathbf{z}_K^2 und \mathbf{z}_L^2 richtig wiederhergestellt, der gemischte Term mit $\mathbf{z}_K \mathbf{z}_L$ tritt aber immer noch auf. Es scheint hoffnungslos zu sein, diesen Term zu entfernen, selbst wenn anstelle der Wurzelfunktion zwei verschiedene Funktionen f und g verwendet werden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} f(\gamma) g(\gamma) &= f(\alpha) g(\alpha) \mathbf{z}_K^2 + f(1 - \alpha) g(1 - \alpha) \mathbf{z}_L^2 + \\ &\frac{1}{2} \left[f(\alpha) g(1 - \alpha) + f(1 - \alpha) g(\alpha) \right] \mathbf{z}_K \mathbf{z}_L. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Die Bedingung $f(x)g(x) = x$ für $x \in \mathbb{R}$ ist dann erfüllt, wenn f und g Potenzfunktionen sind: $f(x) = x^y$ und $g(x) = x^{1-y}$. Mit einem solchen Ansatz kann jedoch nach wie vor der $\mathbf{z}_K \mathbf{z}_L$ enthaltende Term nicht zum Verschwinden gebracht werden.

Es kann der Versuch unternommen werden, den reduzierten 2-Dichteoperator wenigstens näherungsweise zu rekonstruieren. Mit Hilfe der Pseudoinversen der Kontraktion $i(t)$ kann ein Energiefunktional konstruiert werden, welches die richtige Spur vom rekonstruierten 2-Dichteoperator garantiert. Der 2-Dichteoperator wird angenähert durch

$$\Gamma' = i^\#(t) \gamma + P_2 \gamma^2. \quad (7.17)$$

Die Berechnung der Pseudoinversen $i^\#(t)$ kann nach dem in Kapitel 3 angegebenen Verfahren erfolgen. P_2 ist der Projektor auf den Raum \mathcal{F}_2 , den 2-Anteil von $\Delta^2 \mathcal{H}$:

$$P_2 \mathbf{x} = \mathbf{x} - \frac{1}{r-2} (t \lrcorner \mathbf{x}) \mathbf{x} + \frac{2}{(r-1)(r-2)} \langle \mathbf{x}, t^2 \rangle t^2, \quad \mathbf{x} \in \Delta^2 \mathcal{H}. \quad (7.18)$$

Γ' in (7.17) hat die korrekte Spur $\binom{N}{2}$, ist jedoch nicht mehr notwendigerweise positiv semidefinit. Rechnungen an einfachen Beispielen zeigen, daß die Abweichungen nicht sehr

groß sind, wenn eine Konfiguration mit großem Gewicht und weitere mit nur kleinem Gewicht zur Beschreibung ausreichen.

Beispiel: Es reicht aus, diagonale Dichteoperatoren zu betrachten, da jeder 1-Dichteoperator durch unitäre Transformation $u \in U(r)$ auf Diagonalgestalt gebracht werden kann. Der nach Gleichung (7.17) rekonstruierte Dichteoperator Γ' wird folglich durch unitäre Transformation u^2 diagonalisiert.

Zum (diagonalen) 3-Dichteoperator

$$\rho = 0.46 |123\rangle + 0.53 |145\rangle + 0.01 |124\rangle$$

gehört der reduzierte 2-Dichteoperator

$$\Gamma = 0.47 |12\rangle + 0.46 |13\rangle + 0.46 |23\rangle + 0.54 |14\rangle + 0.01 |24\rangle + 0.53 |15\rangle + 0.53 |45\rangle.$$

Die Dimension vom Einteilchenraum wurde zu $\dim \mathcal{H} = 8$ gewählt. Zur Abkürzung wurde die Schreibweise $|K\rangle \equiv |K\rangle\langle K|$ für Diagonalelemente benutzt. Die Berechnung von Γ' nach Gleichung (7.17) ergibt:

$$\begin{aligned} \Gamma' = & 0.452 |12\rangle + 0.442 |13\rangle + 0.157 |23\rangle + 0.522 |14\rangle + 0.195 |24\rangle + 0.189 |34\rangle + \\ & 0.512 |15\rangle + 0.189 |25\rangle + 0.185 |35\rangle + 0.227 |45\rangle + \text{kleine Anteile.} \end{aligned}$$

(7.2) enthält noch Anteile von $|16\rangle, \dots, |18\rangle, |26\rangle, \dots, |28\rangle, \dots, |78\rangle$, die zwar teilweise kleiner als Null, aber durchwegs vom Betrag kleiner als 0.024 sind. Das Beispiel (7.2) zeigt, daß der 2-Dichteoperator nur mit Einschränkungen rekonstruiert werden kann. Ein Variationsverfahren, welches auf der Rekonstruktion (7.17) basiert, könnte durchaus bessere Grundzustandsenergien liefern, als die Qualität der Rekonstruktion von Γ vermuten läßt. Ähnliche Schwierigkeiten treten auch bei Dichtefunktionalmethoden auf, bei denen zwar die Grundzustandsenergien gut wiedergegeben werden, andere Eigenschaften jedoch oft nicht. Außerdem erfüllt der Dichteoperator (7.2) nicht die Prämisse, daß nur eine Konfiguration dominant ist.

Anhand eines anderen Beispiels, bei dem die Koeffizienten günstiger gewählt werden, kann gezeigt werden, daß die Rekonstruktion (7.17) bessere Ergebnisse liefert. Es wird wieder ein diagonalen 3-Dichteoperator gewählt:

$$\rho = 0.95 |123\rangle + 0.03 |145\rangle + 0.02 |124\rangle.$$

Der korrekte reduzierte 2-Dichteoperator ist

$$\Gamma = 0.97 |12\rangle + 0.95 |13\rangle + 0.95 |23\rangle + 0.05 |14\rangle + 0.02 |24\rangle + 0.03 |15\rangle + 0.03 |45\rangle.$$

Das Rekonstruktionsverfahren (7.17) liefert hier

$$\begin{aligned} \Gamma' = & 0.969 |12\rangle + 0.946 |13\rangle + 0.912 |23\rangle + 0.046 |14\rangle + 0.039 |24\rangle + 0.035 |34\rangle + \\ & 0.029 |15\rangle + 0.023 |25\rangle + 0.019 |35\rangle - 0.0076 |45\rangle + \text{kleine Anteile.} \end{aligned}$$

Die „kleinen Anteile“ sind betragsmäßig alle kleiner als 0.0043.

Eine weitere Möglichkeit, über die Ein-Konfigurationsnäherung hinauszugehen, ergibt sich, wenn man eine Konfiguration K als dominant voraussetzt. Der 1-Dichteoperator

γ kann als gewichtete Summe über den Projektor z_K auf die natürlichen Orbitale von K und einem kleinen weiteren Anteil γ_+ angesetzt werden:

$$\gamma = (1 - \alpha) z_K + \alpha \gamma_+, \quad \alpha \ll 1, \quad z_K \in \mathcal{P}_N^1, \quad \gamma_+ \in \mathcal{E}_N^1. \quad (7.19)$$

Der korrekte 2-Dichteoperator kann zwar wiederum nur angenähert werden, die Näherung wird aber besser als (7.17) sein:

$$\Gamma' = (1 - \alpha) z_K^2 + \alpha [t^\#(t) \gamma_+ + P_2 \gamma_+^2]. \quad (7.20)$$

Es bietet sich ein zweistufiges Variationsverfahren an: in der ersten Stufe wird der Parameter α auf Null festgehalten und nur der Projektor z_K variiert, in der zweiten Stufe wird der Parameter α und der 2-Dichteoperator γ_+ einer Variation unterworfen.

Gleichung (7.19) stellt den Anfang einer Entwicklung von γ in eine Summe von gewichteten Projektoren dar:

$$\gamma = \sum_L c_L z_L, \quad \sum_L c_L = 1, \quad 0 \leq c_L \leq 1. \quad (7.21)$$

Sind die Koeffizienten c_L bekannt, d.h. werden sie explizit variiert, kann der korrekte 2-Dichteoperator Γ berechnet werden:

$$\Gamma = \sum_L c_L z_L^2 \quad (7.22)$$

Werden alle möglichen Koeffizienten c_L variiert, es sind genau $\binom{r}{N}$, hätte ein solches Verfahren allerdings keinen Vorteil gegenüber einem konventionellen CI-Verfahren: im Gegenteil, die Variation der Projektoren z_L verursacht hier einen zusätzlichen Aufwand. Zu bemerken ist allerdings, daß die Projektoren z_L in (7.21) keineswegs orthogonal sein müssen, d.h. $\langle L | L' \rangle = \delta_{L,L'}$ erfüllt sein muß.

Valdemoro (1992) hat Rechnungen mit einem weiteren Funktional durchgeführt. Ausgangspunkt sind Summen bzw. Differenzen von reduzierten Dichteoperatoren und ihren reduzierten Poincaré-Dualen. Zunächst werden die reduzierten Poincaré-dualen Dichteoperatoren benötigt. Sie werden auch *reduzierte Loch-Dichteoperatoren* genannt. Sie entstehen durch Poincaré-Abbildung und anschließende Kontraktion:

$$\bar{\rho} := t^{r-2N} \lrcorner D(\rho) = \rho \lrcorner t^{2N}, \quad \rho \in \mathcal{E}^N. \quad (7.23)$$

Mit Gleichung (A.24) erhält man die reduzierten 1- und 2-Loch-Dichteoperatoren $\bar{\gamma}$ und $\bar{\Gamma}$ als Funktion der reduzierten Dichteoperatoren γ und Γ :

$$\bar{\gamma} = t - \gamma, \quad \gamma \in \mathcal{E}^1, \quad (7.24)$$

$$\bar{\Gamma} = \Gamma - t(t \lrcorner \Gamma) + t^2, \quad \Gamma \in \mathcal{E}^2. \quad (7.25)$$

Durch Bildung der Summe von γ und $\bar{\gamma}$ erhält man die Identität:

$$\gamma + \bar{\gamma} = t, \quad \gamma \in \mathcal{E}^1. \quad (7.26)$$

In der Differenz von Γ und $\bar{\Gamma}$ treten Terme mit der Identität auf, die durch den Ausdruck (7.24) substituiert werden können. Anders als mit den Methoden der zweiten Quantisierung (Valdemoro 1992) findet man mit der multilinearen Algebra sofort:

$$\begin{aligned}\Gamma - \bar{\Gamma} &= t(t \lrcorner \Gamma) - t^2 = (\gamma + \bar{\gamma})\gamma - \frac{1}{2}(\gamma + \bar{\gamma})(\gamma + \bar{\gamma}) \\ &= \gamma^2 - \bar{\gamma}^2.\end{aligned}\tag{7.27}$$

γ^2 besitzt nicht die richtige Spur eines reduzierten 2-Dichteoperators (siehe 7.24). Die Gleichung (7.10) suggeriert folgende Rekonstruktion des 2-Dichteoperators Γ' :

$$\Gamma' = \gamma^2 - \alpha \bar{\gamma}^2.\tag{7.28}$$

Der Parameter α wird so gewählt, daß Γ' die Spur $N(N-1)/2$ hat:

$$\alpha = \frac{\text{tr}(\gamma^2) - N(N-1)/2}{\text{tr}(\bar{\gamma}^2)}.\tag{7.29}$$

Analog zur Rekonstruktion (7.10) ist auch hier der Operator Γ' nicht garantiert positiv semidefinit. Für praktische Rechnungen schlägt Valdemoro (1992) vor, bestimmte Matrixelemente von Γ' auf Null zu setzen, sodaß Γ' positiv semidefinit wird.

Es ist nicht notwendig, erst den Poincaré-dualen Dichteoperator $\bar{\gamma}^2$ zu berechnen, denn $\bar{\gamma}$ kann in (7.27) durch den Ausdruck (7.26) ersetzt werden und man erhält

$$\Gamma' = (1 - \alpha)\gamma^2 - \alpha(t^2 - t\gamma)\tag{7.30}$$

mit

$$\alpha = \frac{\text{tr}(\gamma^2) - N(N-1)/2}{\text{tr}(\gamma^2) + \text{tr}(t^2 - t\gamma)} = \frac{N(N+1)/2 - \langle \gamma, \gamma \rangle}{N^2 - \langle \gamma, \gamma \rangle + (r-1)(r/2 - N)}\tag{7.31}$$

Analog zu (7.27) findet man entsprechende Ausdrücke für k -Dichteoperatoren und ihren Poincaré-dualen (Colmenero et al. 1993, Colmenero und Valdemoro 1993, Colmenero und Valdemoro 1994).

8. Dichteoperatoren von kohärenten Zuständen

In diesem Kapitel steht r für die Dimension vom Zustandsraum \mathcal{H} von einem Elektron und N für die Elektronenzahl von Zuständen.

Kohärente Zustände eignen sich besonders gut zur Untersuchung der Dynamik von Systemen. Von den unterschiedlichen Definitionen der kohärenten Zustände (Klauder und Skagerstam 1985) ist die gruppentheoretische von Perelomov (1986) besonders vorteilhaft. Ausgangspunkt ist eine Lie-Gruppe G , unter deren Wirkung das zu betrachtende System invariant ist. Die Lie-Gruppe G wird durch Exponentiation ihrer Generatoren E_i gebildet. Die Generatoren E_i spannen die zur Lie-Gruppe G gehörende Lie-Algebra auf. Die kohärenten Zustände $|\mathbf{z}\rangle$ werden durch Wirkung der Lie-Gruppe G auf einen frei wählbaren Referenzzustand $|\Psi\rangle$ erzeugt:

$$|\mathbf{z}\rangle = \exp\left(\sum_i z_i E_i\right) |\Psi\rangle. \quad (8.1)$$

Die komplexen Koeffizienten z_i bilden ein Koordinatensystem für die so gebildete Mannigfaltigkeit der kohärenten Zustände.

Einige Elemente der Lie-Gruppe G lassen den Referenzzustand $|\Psi\rangle$ unverändert. Sie bilden die Untergruppe $H_\Psi \subset G$, die *Stabilitätsgruppe* zu $|\Psi\rangle$. Um die gesamte Zustandsmannigfaltigkeit zu erzeugen reicht es deshalb aus, genau die Untermenge von Parametern z_i zu verwenden, die durch Exponentiation die Nebenklasse G/H erzeugen. Referenzzustand kann im Prinzip jeder Zustand sein, meist wird der mit dem höchsten oder niedrigsten Gewicht genommen.

Die Menge der so erzeugten kohärenten Zustände bildet im allgemeinen eine nicht-lineare Mannigfaltigkeit im Hilbertraum mit den Gruppenparametern \mathbf{z} als Koordinatensystem. Durch die gruppentheoretische Konstruktion hat der Parameterraum garantiert die Struktur eines klassischen Phasenraums. Das erweist sich als sehr vorteilhaft bei der Beschreibung der Dynamik von Systemen, die näherungsweise der eines klassischen Systems in diesem Phasenraum entspricht. Matrixelemente von Operatoren, die zur Lie-Algebra gehören, können mit Hilfe der kohärenten Zustände besonders einfach berechnet werden.

Mit diesem allgemein anwendbaren Verfahren können auch kohärente Zustände von Mehrelektronensystemen konstruiert werden. Diese sind als *Thouless-Zustände* bekannt. Thouless-Zustände und ihre Projektoren können mit der multilinearen Algebra besonders gut berechnet werden.

8.1 Thouless-Zustände

Die unitären Transformationen einer Orthonormalbasis $\{|\phi_i\rangle, i = 1, \dots, r\}$ von Einelektronenzuständen bilden die unitäre Gruppe $U(r)$. Die zu ihr gehörenden kohärenten Zustände für N Elektronen sind die sogenannten *Thouless-Zustände* (Thouless 1960). Mit Hilfe der multilinearen Algebra wird im folgenden gezeigt, wie die Thouless-Zustände geometrisch als unitär transformierte Konfigurationen interpretiert werden können.

Die Übergangselemente $E_{ij} := |\phi_i\rangle\langle\phi_j|$ bilden eine Orthonormalbasis vom Raum der Einelektronenoperatoren. Sie erzeugen die Lie-Algebra $\mathfrak{gl}(r)$ und erfüllen folgende Kommutatorgleichung

$$[E_{ij}, E_{kl}] := E_{ij} E_{kl} - E_{kl} E_{ij} = E_{il} \delta_{jk} - E_{kj} \delta_{il}. \quad (8.2)$$

Die Einelektronenoperatoren E_{ij} wirken als Derivation auf N -Elektronenzustände:¹

$$\hat{E}_{ij} |\phi_K\rangle = \begin{cases} \delta_{i,j} |\phi_K\rangle & \text{für } i, j \leq N, \\ |\phi_K\rangle & \text{für } i > N, j \leq N, \\ 0 & \text{für } j > N. \end{cases} \quad (8.3)$$

Eine Basis für die Lie-Algebra $\mathfrak{u}(r)$ wird durch die schieferhermiteschen Linearkombinationen der Einelektronenoperatoren E_{ij} gebildet:

$$\begin{aligned} e_{ij} &:= (E_{ij} - E_{ji}) \\ e^{ij} &:= i(E_{ij} + E_{ji}), \quad i, j = 1, \dots, r \\ e_i^i &:= i E_{ii} \end{aligned} \quad (8.4)$$

Durch Exponentiation von reellen Linearkombination der Generatoren (8.4) wird die unitäre Gruppe $U(r)$ erzeugt (Gilmore 1974):

$$\exp\left(\sum_{ij} \beta_{ij} e_{ij} + \sum_{ij} \beta^{ij} e^{ij} + \sum_i \beta_i^i e_i^i\right) \in U(r), \quad \beta_{ij}, \beta^{ij}, \beta_i^i \in \mathbb{R}. \quad (8.5)$$

Mit neuen, komplexen Parametern $b_{ij} = \beta_{ij} + i\beta^{ij}$ können diese Generatoren als Linearkombination der Einelektronenoperatoren E_{ij} ausgedrückt werden:

$$\exp\left(\sum_{ij} b_{ij}^* E_{ij} - \sum_{ij} b_{ij} E_{ji} + \sum_i \beta_i^i E_{ii}\right) \in U(r), \quad b_{ij} \in \mathbb{C}, \beta_i^i \in \mathbb{R}. \quad (8.6)$$

¹Derivationen auf $\Lambda\mathcal{H}$ werden mit einem Dach gekennzeichnet.

Die reelle Parametrisierung der unitären Gruppe $U(r)$ führt so auf eine komplexe Parametrisierung mit den Generatoren der linearen Gruppe $GL(r)$.

Für die kohärente Zustände wird eine beliebige Konfiguration $|\phi_K\rangle = |\phi_1, \dots, \phi_N\rangle$ als Referenzzustand ausgewählt. Die Stabilitätsgruppe zu $|\phi_K\rangle$ wird von den Operatoren E_{ij} mit $i, j \leq N$ und E_{kl} mit $k, l > N$ gebildet. Die übrigen Operatoren können zu folgenden Eielektronenoperatoren zusammengefaßt werden:

$$b := \sum_{k=N+1}^r \sum_{j=1}^N b_{kj} E_{kj} = \sum_{k=N+1}^r \sum_{j=1}^N b_{kj} |\phi_k\rangle\langle\phi_j|, \quad (8.7)$$

und der adjungierte Operator

$$b^\dagger := \sum_{k=N+1}^r \sum_{j=1}^N b_{kj}^* E_{jk} = \sum_{k=N+1}^r \sum_{j=1}^N b_{kj}^* |\phi_j\rangle\langle\phi_k|. \quad (8.8)$$

b und $b^\dagger: \mathcal{H}_K^\perp \mapsto \mathcal{H}_K$ sind nilpotent:

$$b \circ b = b^\dagger \circ b^\dagger = 0. \quad (8.9)$$

Sei der zu $|\phi_K\rangle$ gehörende Unterraum von \mathcal{H} mit $\mathcal{H}_K = \{|\phi_i\rangle, i \in K\}$ bezeichnet. Die Operatoren b bilden \mathcal{H}_K in den Komplementraum $\mathcal{H}_K^\perp = \{|\phi_i\rangle, i \notin K\}$ ab.

Die Referenzkonfiguration $|\phi_{k_1}, \dots, \phi_{k_N}\rangle$ ist geometrisch das durch die Orbitale $|\phi_{k_1}\rangle, \dots, |\phi_{k_N}\rangle$ aufgespannte N -Blatt $|\phi_K\rangle$. Unitäre Basistransformationen bewirken „Verdrehungen“ des N -Blatts $|\phi_K\rangle$ in \mathcal{H} . Mit den Operatoren b können die unitären Basistransformationen als Exponential geschrieben werden:

$$|\phi_i\rangle \mapsto |\phi'_i\rangle = e^{b-b^\dagger} |\phi_i\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(b-b^\dagger)^{(n)}}{n!} |\phi_i\rangle \quad (8.10)$$

mit beliebigen Eielektronenoperatoren b . Die Ausdrücke $(b-b^\dagger)^{(n)}$ auf Vektoren $|\phi_i\rangle \in \mathcal{H}_K$ angewendet vereinfachen sich wegen der Nilpotenz von b und b^\dagger wie folgt:

$$(b-b^\dagger)^{(n)} |\phi_i\rangle = \begin{cases} (-1)^{n/2} \beta^{(n)} |\phi_i\rangle & \text{für gerade } n, \\ (-1)^{(n-1)/2} b \circ \beta^{(n-1)} |\phi_i\rangle & \text{für ungerade } n. \end{cases} \quad (8.11)$$

Zur Abkürzung wurde der Operator $\beta = (b^\dagger \circ b)^{1/2}$ definiert. Mit β kann die Exponentialfunktion (8.10) in Kosinus- und Sinusanteile aufgespalten werden.²

$$\begin{aligned} |\phi'_i\rangle &= \left(\cos \beta + b \circ \frac{\sin \beta}{\beta} \right) |\phi_i\rangle \\ &= \left(t + b \circ \frac{\tan \beta}{\beta} \right) \circ \cos \beta |\phi_i\rangle, \quad |\phi_i\rangle \in \mathcal{H}_K. \end{aligned} \quad (8.12)$$

²Die Sinus-, Kosinus-, Tangens- und Exponentialfunktion beziehen sich in diesem Kapitel auf das Kompositionsprodukt „ \circ “.

Der Kosinusausdruck stammt von den geraden Kompositionspotenzen $(b - \mathring{b})^{(n)}$ her, und der Sinusausdruck von den ungeraden Potenzen. Die Ausdrücke $\sin \beta / \beta$ bzw. $\tan \beta / \beta$ sind auch dann definiert, wenn β singular ist. Es ist zweckmäßig, anstelle von b die neuen Parameter a einzuführen:

$$a = b \circ \frac{\tan \beta}{\beta}. \quad (8.13)$$

Mit ihnen erhält man

$$\begin{aligned} |\phi'_i\rangle &= (t + a) \circ \frac{1}{\sqrt{t + \tan^{(2)} \beta}} |\phi_i\rangle \\ &= (t + a) \circ \frac{1}{\sqrt{t + a^\dagger \circ a}} |\phi_i\rangle, \quad |\phi_i\rangle \in \mathcal{H}_K. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Durch Verdrehen der Referenzkonfiguration $|\phi_K\rangle$ entstehen die Zustände

$$\begin{aligned} |\phi'_K\rangle &= |\phi'_{k_1}, \dots, \phi'_{k_N}\rangle = \left[(t + a) \circ \frac{1}{\sqrt{t + a^\dagger \circ a}} \right]^N |\phi_K\rangle \\ &= (t + a)^N \circ \left[\frac{1}{\sqrt{t + a^\dagger \circ a}} \right]^N |\phi_K\rangle. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Die N -te μ -Potenz vom Wurzel Ausdruck auf der rechten Seite wirkt auf $|\phi_K\rangle$ wie die Multiplikation mit der Normierungskonstanten $N(\mathbf{a})$ mit den Matrixelementen $\mathbf{a}_{ij} = \langle \phi_i | \mathbf{a} | \phi_j \rangle$:

$$\begin{aligned} |\phi'_K\rangle &= (t + a)^N \left[\det(t + a^\dagger \circ a) \right]^{-1/2} |\phi_K\rangle \\ &= N(\mathbf{a}) \sum_{l=0}^N t^l (a^\dagger \circ a)^{N-l} |\phi_K\rangle = N(\mathbf{a}) \exp(\hat{a}) |\phi_K\rangle. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Die Zustände $|\phi'_K\rangle$ sind die Thouless-Zustände, sie können mit den Matrixelementen \mathbf{a}_j parametrisiert werden $|\phi'_K\rangle = |\mathbf{a}\rangle$. Mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der zweiten Quantisierung erhält man³

$$|\mathbf{a}\rangle = N(\mathbf{a}) \exp \left(\sum_{i=N+1}^r \sum_{j=1}^N \mathbf{a}_{ij} b_i^\dagger b_j \right) |\phi_K\rangle \quad (8.17)$$

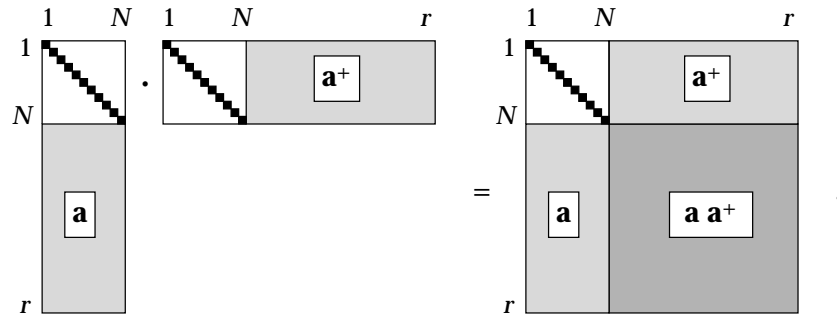
Mit Hilfe der multilinearen Algebra wurde ersichtlich, daß dieser komplizierte Exponentialausdruck nichts anderes als eine unitär transformierte Konfiguration darstellt.

Die Projektoren auf die Thouless-Zustände $|\mathbf{a}\rangle$ ergeben sich sofort:

$$\begin{aligned} (z'_K)^N &= |\mathbf{a}\rangle \langle \mathbf{a}| = N^2(\mathbf{a}) (t + a)^N \circ z_K^N \circ (t + a^\dagger)^N \\ &= N^2(\mathbf{a}) \left[(z_K + a) \circ (z_K + a^\dagger) \right]^N \end{aligned} \quad (8.18)$$

mit dem Projektor $z_K = \sum_{i=1}^N |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$ auf \mathcal{H}_K . In der ursprünglichen Basis $\{|\phi_i\rangle\}$ besitzt z'_K die Matrixdarstellung

³Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren wurden in Abschnitt 1.3 behandelt.



Nur die dunkel gefärbten Bereiche sind von Null verschieden.

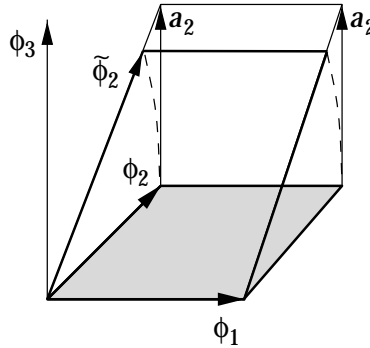


Abbildung 8.1: Die Thouless-Zustände entstehen durch „Verdrehen“ der Referenzkonfiguration. Durch Verschiebung des N -Blatts $|\phi_1, \phi_2, \dots\rangle$ in Richtung $a = (a_1, a_2, \dots)$ entsteht zunächst ein geschertes N -Blatt, welches anschließend normiert wird.

Aus Gleichung (8.18) ist klar ersichtlich, daß Thouless-Zustände zerlegbar sind und als einzelne Konfiguration ausgedrückt werden können. Für die Thouless-Zustände findet man die reduzierten p -Dichteoperatoren in gleicher Weise wie die der Referenzkonfiguration:

$$t^{N-p} \lrcorner (z'_K)^N = (z'_K)^p. \quad (8.19)$$

Zustände, für die eine einzelne Konfiguration zur Beschreibung ausreicht, werden vorteilhaft mit einer kohärenten Zustandsbasis beschrieben. Dafür werden nur noch $N(r - N)$ komplexe Parameter a_{ij} anstatt N^2 Parametern für die volle unitäre Gruppe $U(r)$ benötigt.

Um die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zu lösen kann das zeitabhängige Variationsverfahren von Perelomov (1972) benutzt werden. Jede Parametrisierung von Zuständen ist hierfür im Prinzip geeignet. Die Thouless-Zustände mit den Parametern a_{ij} sorgen jedoch für eine besonders einfache Form der resultierenden Bewegungsgleichungen.

Wenn die Ein-Konfigurationsnäherung nicht mehr reicht, muß eine Linearkombination von Konfigurationen angesetzt werden. Solche Multikonfigurationszustände können als *vektor-kohärente Zustände* aufgefaßt werden (Hecht 1987). Die kohärenten Zustände

werden durch explizites Summieren über Konfigurationen K gebildet (Deumens et al. 1991):

$$|\mathbf{a}, \mathbf{c}\rangle := N(\mathbf{a}) \sum_K c_K \exp(\lambda_a) |\phi_K\rangle. \quad (8.20)$$

Die Summation kann sich über alle möglichen Konfigurationen K oder über eine Teilmenge davon erstrecken. Die Koeffizienten c_K sind ausgewählte CI-Koeffizienten und $N(\mathbf{a})$ ist der Normierungsfaktor wie in Gleichung (8.16).

9. Symmetrische Algebra

Ähnlich, wie die antisymmetrischen Zustandsvektoren von Elektronensystemen die äußere Algebra bilden, bilden auch *symmetrische* Zustandsvektoren von Bosonen eine Algebra: die *symmetrische Algebra*. Neutronen und Photonen sind Bosonen, doch auch zusammengesetzte Teilchen wie Atomkerne oder Atome mit ganzzahligen Spin können als Bosonen betrachtet werden, wenn die inneren Freiheitsgrade vernachlässigt werden. Im Gegensatz zu Photonen wird bei der Beschreibung von Molekülen mit mehreren identischen Atomkernen die bosonische Symmetrie meistens nicht weiter beachtet. Die Näherung ist gut, wenn die Atomkerne wohlsepariert sind, d.h. — im Bild der Ortsdarstellung gesprochen — der Überlapp der zugehörigen Zustandsfunktionen an jedem Ort des Konfigurationsraumes klein ist.

9.1 Symmetrische Algebra von Zustandsvektoren

Wird eine endliche Basis $\{\phi_1, \dots, \phi_r\}$ für den Zustandsraum \mathcal{H} eines einzelnen Bosons gewählt, spannen die unter Permutation symmetrischen Zustände eines Systems von p Bosonen den Unterraum $\vee^p \mathcal{H} \subseteq \mathcal{H}^{\otimes p}$ auf. Durch symmetrische Projektion des Fockraums entsteht ein Multivektorraum $\vee \mathcal{H} = \bigoplus_{p=0}^{\infty} \vee^p \mathcal{H}$. Der Null-Teilchenraum $\vee^0 \mathcal{H} := \mathbb{C}$ enthält nur einen einzigen Zustand, den Vakuumzustand. Zusammen mit dem *symmetrischen Produkt* „ \vee “ bildet dieser Multivektorraum die *symmetrische Algebra* (Greub 1978). Das symmetrische Produkt „ \vee “ ist kommutativ:

$$x \vee y = y \vee x, \quad x, y \in \vee \mathcal{H}. \quad (9.1)$$

Wie bei der antisymmetrischen Algebra schließt folgende Definition von *symmetrischen Potenzen* einen Faktor für Ordnungsmöglichkeiten ein:

$$x^k = \begin{cases} \frac{1}{k!} \underbrace{x \vee x \vee \dots \vee x}_k & \text{für } k > 0, \\ 1 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.2)$$

Das Skalarprodukt auf \mathcal{H} induziert ein Skalarprodukt auf $\vee\mathcal{H}$. Das innere Produkt von p -Blättern gleichen Grades wird mit Hilfe der *Permutante* berechnet:

$$\langle x_1 \vee \cdots \vee x_p \mid y_1 \vee \cdots \vee y_p \rangle = \text{perm} \left(\langle x_\mu \mid y_\nu \rangle \right) := \sum_{\sigma \in S_p} \prod_{\mu=1}^p \langle x_\mu \mid y_{\sigma(\mu)} \rangle. \quad (9.3)$$

Das zum symmetrischen Produkt duale *innere Produkt* wird mit dem Haken „ \lrcorner “ bezeichnet:

$$\langle x \mid z \vee y \rangle = \langle z \lrcorner x \mid y \rangle, \quad x, y, z \in \vee\mathcal{H}. \quad (9.4)$$

Auf p -Blätter wirkt das innere Produkt mit Vektoren als Derivation:

$$z \lrcorner (x \vee y) = (z \lrcorner x) \vee y + x \vee (z \lrcorner y), \quad z \in \vee^1\mathcal{H}, \quad x, y \in \vee\mathcal{H}. \quad (9.5)$$

Es ist vorteilhaft, das innere bzw. äußere Produkt als lineare Abbildung auf $\vee\mathcal{H}$ aufzufassen. Dazu werden die folgenden Abkürzungen eingeführt:

$$\mu(x): y \mapsto xy, \quad (9.6)$$

$$i(x): y \mapsto x \lrcorner y, \quad x, y \in \vee\mathcal{H}. \quad (9.7)$$

Der Kommutator der μ - und der i -Abbildung ergibt, bis auf einen Faktor, die Identität:

$$\begin{aligned} [i(x), \mu(y)] z &= x \lrcorner (y \vee z) - y \vee (x \lrcorner z) \\ &= (x \lrcorner y) \vee z + (x \lrcorner z) \vee y - y \vee (x \lrcorner z) = \langle x \mid y \rangle z \end{aligned} \quad (9.8)$$

Die geordneten p -Vektoren $(\phi_{i_1}, \dots, \phi_{i_p}) := \phi_{i_1} \vee \cdots \vee \phi_{i_p}$ mit $1 \leq i_1 \leq \cdots \leq i_p \leq r$ formen eine Basis von $\vee^p\mathcal{H}$. Die symmetrische Algebra $\vee^p\mathcal{H}$ über einen Zustandsraum \mathcal{H} endlicher Dimension r hat die Dimension

$$\dim \vee^p\mathcal{H} = \binom{r+p-1}{p}. \quad (9.9)$$

Die Basisvektoren der symmetrische Algebra $\vee^p\mathcal{H}$ können mit Hilfe der symmetrischen Potenzen (9.2) auch wie folgt geschrieben werden:

$$\prod_{i=1}^r k_i! (\phi_1^{k_1} \vee \cdots \vee \phi_r^{k_r}), \quad k_\nu \geq 0, \quad \sum_{\nu=1}^r k_\nu = p. \quad (9.10)$$

Die Bezeichnung von Zuständen durch Aufzählung der Exponenten k_ν heißt *Zahldarstellung*. Sie bezieht sich immer auf eine beliebig wählbare, aber festgelegte Basis von \mathcal{H} . Die Zahldarstellung ist als Erweiterung der Binärdarstellung von Fermionenzuständen zu verstehen.

Beispiel: Der Zustand $(\phi_1 \vee \phi_1 \vee \phi_3 \vee \phi_4) = 2(\phi_1^2 \vee \phi_3 \vee \phi_4)$ besitzt die Zahldarstellung (2011).

Die meisten Formeln für die symmetrische Algebra entsprechen — bis auf fehlende Vorzeichenwechsel bei Vertauschungen von Vektorkomponenten — denen der antisymmetrische Algebra. Rechnungen mit Bosonenzuständen können deshalb analog zu Fermionenzuständen durchgeführt werden.

9.2 Kohärente Bosonenzustände

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie kohärente Bosonenzustände mit Hilfe der multilinearen Algebra konstruiert werden können.

Zu jedem Zustandsvektor $x \in \mathcal{H}$ von einem einzelnen Boson ist folgender Multivektor eindeutig definiert:

$$e^x := \sum_{n=0}^{\infty} x^n. \quad (9.11)$$

Leicht kann das Skalarprodukt von zwei verschiedenen symmetrischen Exponentialen berechnet werden:

$$\langle e^x | e^y \rangle = \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} x^m \middle| \sum_{n=0}^{\infty} y^n \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle x^n | y^n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle x | y \rangle^n = e^{\langle x | y \rangle}, \quad x, y \in \mathcal{H}. \quad (9.12)$$

Das symmetrische Produkt von zwei Exponentialen (9.11) ist das Exponential der Summe:

$$\begin{aligned} e^x \vee e^y &= \left(\sum_{k=0}^{\infty} x^k \right) \left(\sum_{l=0}^{\infty} y^l \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k x^l \vee y^{k-l} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (x + y)^k = e^{x+y}. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Die auf eins normierten Multivektoren (9.11) sind *kohärente Zustände* von mehreren Moden (Mølmer und Słowikowski 1988, Słowikowski 1988):

$$e^{-\langle x | x \rangle / 2} e^x, \quad x \in \mathcal{H} \quad (9.14)$$

Kohärente Zustände von einer Mode stellen den Spezialfall $x = z \phi_i$ mit einem komplexen Parameter $z \in \mathbb{C}$ dar. ϕ_i ist ein (beliebiger) Basisvektor in \mathcal{H} . Solche Zustände können in der Zahlendarstellung formuliert werden und entsprechen der Definition von Glauber (1963):

$$e^{-|z|^2/2} e^{z\phi_i} = e^{-|z|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} z^n \phi_i^n = e^{-|z|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} z^n |n\rangle. \quad (9.15)$$

Die kohärenten Zustände (9.14) sind Eigenzustände bezüglich der Kontraktion $i(y)$:

$$y \lrcorner e^x = \sum_{n=0}^{\infty} y \lrcorner x^n = \langle y | x \rangle \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \langle y | x \rangle e^x \quad (9.16)$$

9.3 Symmetrische Operatoralgebra

Auf dem Raum $L(\vee \mathcal{H}, \vee \mathcal{H})$ der linearen Abbildungen auf $\vee \mathcal{H}$ können in Analogie zur gemischten äußeren Algebra von Elektronenoperatoren mehrere Verknüpfungen

definiert werden. Mit der Aufeinanderfolge von linearen Abbildungen erhält man eine Kompositionsalgebra. Das symmetrische Produkt auf $\vee \mathcal{H}$ induziert ein *gemischtes symmetrisches Produkt* auf $L(\vee \mathcal{H}, \vee \mathcal{H})$. Dadurch entsteht die *symmetrische Operatoralgebra* $L(\vee \mathcal{H}, \vee \mathcal{H}) \cong \vee \mathcal{H} \otimes \vee \mathcal{H}^*$. Sie ist isomorph zur symmetrischen Algebra über einen Raum doppelter Dimension: $\vee \mathcal{H} \otimes \vee \mathcal{H}^* \cong \vee(\mathcal{H}, \mathcal{H}^*)$ (Greub 1978).

Bis auf unterschiedliche Normierungen und Vorzeichen gelten für die gemischte symmetrische Algebra ähnliche Formeln wie für die gemischte äußere Algebra.

10. Zusammenfassung

Die Algebra der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der zweiten Quantisierung kann direkt auf die Zustände übertragen werden. Die Mehrelektronenzustände bilden zusammen mit dem äußeren Produkt eine Grassmann-Algebra. Die gemischte äußere Algebra erlaubt eine kompakte Darstellung von Mehrelektronenoperatoren. Die Kontraktion von Dichteoperatoren und die zu ihr duale Expansion erscheinen hier als gemischtes inneres bzw. äußeres Produkt mit der Identität. Die Poincaré-Abbildung, die Elektronenzustände auf Lochzustände abbildet, entspricht dem inneren gemischten Produkt mit dem Einheitsoperator höchsten Grades. Um mit der multilinearen Algebra praktisch rechnen zu können, wurde zunächst eine umfangreiche Formelsammlung angelegt. Die neuen Formeln (A.20), (A.24) und (A.35), mit denen gemischte innere Produkte vereinfacht werden können, wurden dabei gefunden.

Die Kontraktionen und Expansionen von Mehrelektronenoperatoren sind im allgemeinen singuläre Abbildungen. Zur Berechnung von verallgemeinerten inversen Abbildungen muß die Komposition der Kontraktion mit der Expansion betrachtet werden. Zur Berechnung solcher Kompositionen wurden die rekursiven Beziehungen (3.15) und (3.17) hergeleitet.

Um die Kontraktionen von Dichteoperatoren besser verstehen zu können, wurde der Raum der Mehrelektronenoperatoren zerlegt. Neben der schon bekannten Zerlegung in die Kerne der Kontraktion wurde eine noch feinere Unterteilung vorgenommen. Dazu wurde für Übergangselemente von Mehrelektronenzuständen ein geeigneter Abstandsbegriff definiert, der die Anzahl der im Bra- und Ket-Teil verschiedenen Indizes angibt. Diese Indizes werden bei Kontraktionen und Expansionen nicht verändert. Übergangselemente mit jeweils gleichem Abstand spannen orthogonale Unterräume des Operatorraums auf. Der gesamte Operatorraum kann so in viele kleine Unterräume zerlegt werden, die sowohl nach Zugehörigkeit zu den Kernen der Kontraktionen als auch nach dem Bra-Ket-Abstand sortiert sind.

Es konnte noch eine weitere Abstandsstruktur bei Übergangselementen entdeckt werden. Dieser Abstand besteht in der Anzahl der in den diagonalen Anteilen von je zwei verschiedenen Übergangselementen unterschiedlichen Indizes. Die Abstände zwischen Übergangselementen werden am besten durch Abstandsmatrizen beschrieben. Es zeigte sich, daß die Abstandsmatrizen unter der gewöhnlichen Matrizenmultiplikation abgeschlossen sind und eine Algebra sehr kleiner Dimension, die Abstandsalgebra, bilden.

Mit allen Superoperatoren, die in eine Linearkombination von Abstandsmatrizen zerlegt werden können, kann innerhalb der Abstandsalgebra sehr einfach gerechnet werden. Die Komposition der Kontraktion mit der Expansion ist ein solcher Superoperator. Die Abstandsalgebra ist dieselbe, die einer bestimmten Klasse von abstands-transitiven Graphen, den Johnson-Graphen, zugrundeliegt. Aus der Nachbarmatrix, die angibt, welche Übergangselemente Abstand eins haben, lassen sich alle anderen Abstandsmatrizen mit einer einfachen Rekursionformel berechnen. In der Binärdarstellung können die Kontraktion und Expansion als einfaches Verschieben und Kopieren von Basiselementen interpretiert werden.

Mit den gleichen Abstandsmatrizen lassen sich die Spinoperatoren für Mehrelektronenzustände zerlegen. Die Projektoren auf den Gesamtspin sind als Funktion der Spinoperatoren ebenfalls in Linearkombinationen von Abstandsmatrizen zerlegbar. Mit Hilfe dieser Zerlegung kann ein Verfahren zur Spinprojektion konstruiert werden. Es sollte von ähnlicher, möglicherweise geringerer Komplexität als die anderen bekannten Verfahren sein, was Gegenstand weiterer Untersuchungen sein wird.

Umgekehrt kann die durch den Kontraktions- und den Expansionsoperator aufgespannte Algebra mit der Spinalgebra identifiziert werden. Bei genauerer Analyse zeigte sich, daß die beiden Abstandsstrukturen in Dichteoperatoren zwei verschiedenen Spinstrukturen entsprechen. Die eine Spinstruktur entsteht, indem besetzte Zustände mit Spin α und unbesetzte mit Spin β übersetzt werden. Die andere Spinstruktur stammt von der Isomorphie des Raums der Mehrteilchenoperatoren zu dem Raum der Zustände mit einer verdoppelten Zahl von Basisvektoren her. Aufgrund dieser zweiten Spinstruktur kann der Raum der Mehrelektronenoperatoren noch feiner unterteilt werden, was anhand von Beispielen gezeigt wurde. Welche Konsequenzen die zweite Spinstruktur in Bezug auf eine Zerlegung von Hamiltonoperatoren hat, wird noch weiter erforscht werden müssen.

Zum Vergleich mit Literaturergebnissen wurden einige Bedingungen für N -Darstellbarkeit mit den Methoden der multilinearen Algebra hergeleitet. Die Beweise lassen sich hier wesentlich übersichtlicher und kürzer als mit traditionellen Methoden führen. Die bekannten Q -Bedingungen für N -Darstellbarkeit von Zweielektronenoperatoren können sehr einfach für Operatoren vom Rang k verallgemeinert werden. Eine Verallgemeinerung der Operatorendomorphismen von Kummer et al. (1977) ergibt sich direkt aus der Zerlegung von Operatoren in ihre k -Elektronenanteile.

Zwei verschiedene Variationsverfahren für N -darstellbare Einelektronenoperatoren wurden diskutiert:

- (a) Variation über eine Untermenge der Menge \mathcal{E}_N^1 der N -darstellbaren Einelektronenoperatoren,
- (b) Variation über eine Menge von Einelektronenoperatoren, die näherungsweise N -darstellbar sind.

Das Hartree-Fock Verfahren als einfachste Variante von (a) wurde aus der Sichtweise der multilinearen Algebra diskutiert. Zu (b) wurden mehrere konkrete Vorschläge gemacht, bei denen die Pseudoinverse des Kontraktionsoperators benutzt wird. Die Effizienz dieser Variationsverfahren muß praktisch getestet werden. Die Variationsverfahren setzten eine erfolgreiche Implementierung der nichtlinearen Nebenbedingungen voraus.

Es wurde gezeigt, wie die Thouless kohärenten Zustände mit der multilinearen Algebra einfach hergeleitet und geometrisch als verdrehte Konfigurationen im Hilbertraum interpretiert werden können. Die Projektoren auf Thouless-Zustände können sofort erhalten werden. Trotz der einfachen Darstellung der Projektoren konnten keine neuen Bedingungen für N -Darstellbarkeit gefunden werden.

Das äußere elektromagnetische Feld wird am besten mit kohärenten Bosonenzuständen beschrieben. Auch hier kann die symmetrische Algebra der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auf die Zustände übertragen werden. Die kohärenten Zustände werden durch symmetrische Exponentiale ausgedrückt. Es wurde gezeigt, wie die symmetrischen Exponentiale als kohärente Zustände für mehrere Moden zu verstehen sind.

Abschließend wird festgestellt, daß die Mehrteilchenoperatoren konsistent als multilineare Objekte betrachtet werden können. Die Permutationssymmetrie ist durch die zugrundeliegende Algebra garantiert. Man erhält somit ein Verfahren für alle Sorten von Teilchen. Der Formalismus der zweiten Quantisierung wird durch innere und äußere Produkte auf den Zustandsräumen ersetzt. In dieser Dissertation konnten die notwendigen Grundlagen für weitere Forschungsarbeiten geschaffen werden.

A. Formeln für die multilineare Operatoralgebra

In diesem Anhang wird die Dimension vom Einteilchenraum \mathcal{H} mit der Konstanten $r = \dim \mathcal{H}$ bezeichnet.

A.1 Rechnen mit μ -Potenzen

Für μ -Potenzen einer Summe $a + b$ gilt die Binomialformel. Die Binomialkoeffizienten sind wegen der Definition (2.4) der μ -Potenzen versteckt:

$$(a + b)^k = \sum_{l=0}^k a^l b^{k-l}, \quad a, b \in \Delta \mathcal{H}. \quad (\text{A.1})$$

Für das μ -Produkt von μ -Potenzen gilt

$$a^k a^l = \binom{k+l}{k} a^{k+l}, \quad a \in \Delta \mathcal{H}. \quad (\text{A.2})$$

A.2 Formeln für Einheitsoperatoren

Für Einheitsoperatoren gilt die Kontraktionsformel

$$\begin{aligned} t^l \lrcorner t^k &= t^l \lrcorner (t^{r-k} \lrcorner t^r) = (t^l t^{r-k}) \lrcorner t^r \\ &= \binom{r-k+l}{l} t^{r-k+l} \lrcorner t^r = \binom{r-k+l}{l} t^{k-l}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Als Folge von (A.3) haben die Einheitsoperatoren t^k die Spur

$$\text{tr}(t^k) = \langle t^k, t^k \rangle = t^k \lrcorner t^k = \binom{r}{k}. \quad (\text{A.4})$$

A.3 Die Poincaré-Dualität

Die Poincaré-Dualität¹ $D(a) := a \lrcorner t^r$, $a \in \Delta \mathcal{H}$, ist zu sich selbst dual:

$$\begin{aligned} \langle D(a), b \rangle &= \langle a \lrcorner t^r, b \rangle = \langle t^r, ab \rangle \\ &= \langle b \lrcorner t^r, a \rangle = \langle D(b), a \rangle, \quad a, b \in \Delta \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Außerdem ist D eine Isometrie (Vanstone 1983):

$$\langle D(a), D(b) \rangle = \langle a \lrcorner t^r, b \lrcorner t^r \rangle = \langle a, b \rangle, \quad a, b \in \Delta \mathcal{H}. \quad (\text{A.6})$$

Als Folge von (A.5) und (A.6) ist D eine Involution:

$$D(D(a)) = (a \lrcorner t^r) \lrcorner t^r = a, \quad a \in \Delta \mathcal{H}. \quad (\text{A.7})$$

Die Poincaré-Dualität erhält die Spur

$$\langle a, t^p \rangle = \langle D(a), D(t^p) \rangle = \langle D(a), t^{r-p} \rangle, \quad a \in \Delta^p \mathcal{H}. \quad (\text{A.8})$$

Die Adjunktion $a \mapsto a^\dagger$ und die Komposition vertauschen mit der Poincaré-Dualität:

$$D(a^\dagger) = [D(a)]^\dagger, \quad (\text{A.9})$$

$$D(a \circ b) = D(a) \circ D(b), \quad a, b \in \Delta \mathcal{H}. \quad (\text{A.10})$$

Um (A.10) zu beweisen, wird zuerst gezeigt, daß (A.10) für zerlegbare Operatoren $a = |\phi\rangle\langle\phi'|$ und $b = |\psi\rangle\langle\psi'|$ erfüllt ist:

$$\begin{aligned} D(a \circ b) &= |\phi \lrcorner e_{1\dots r}\rangle\langle\phi' | \psi\rangle\langle\psi' \lrcorner e_{1\dots r}| \\ &= |\phi \lrcorner e_{1\dots r}\rangle\langle\phi' \lrcorner e_{1\dots r} | \psi \lrcorner e_{1\dots r}\rangle\langle\psi' \lrcorner e_{1\dots r}| = D(a) \circ D(b). \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Der (einzige) Basisvektor von $\Lambda^r \mathcal{H}$ wurde in (A.11) mit $e_{1\dots r} = e_1 \wedge \dots \wedge e_r$ bezeichnet, wobei die Vektoren e_1, \dots, e_r eine beliebige Orthonormalbasis von \mathcal{H} bilden. Wegen der Linearität von (A.11) in a und b gilt (A.10) für alle Operatoren $a, b \in \Delta \mathcal{H}$.

Poincaré-duale Operatoren können in ihre k -Anteile zerlegt werden (Vanstone 1983):

$$D(a) = (-1)^p \sum_{k=0}^p (-1)^k \mu(t^{r-2p+k}) i(t^k) a, \quad a \in \Delta^p \mathcal{H}. \quad (\text{A.12})$$

A.4 Skalarprodukte

Skalarprodukte von faktorierbaren Operatoren lassen sich in Skalarprodukte der Faktoren zerlegen, z.B.

$$\langle a^2, bc \rangle = \langle a, b \rangle \langle a, c \rangle - \langle a \circ b, a \circ c \rangle, \quad a, b, c \in \Delta^1 \mathcal{H}. \quad (\text{A.13})$$

¹Die Poincaré-Dualität wurde in Abschnitt 2 besprochen.

A.5 Formeln für Kompositionsprodukte

Kompositionspotenzen von zerlegbaren p -Operatoren $z \equiv |\phi\rangle\langle\phi|$ können auf Skalarprodukte zurückgeführt werden:

$$z^{(k)} := \underbrace{z \circ \cdots \circ z}_k = \langle\phi' | \phi\rangle^{k-1} z = \langle t^N, z \rangle^{k-1} z, \quad z \in \Delta^p \mathcal{H}. \quad (\text{A.14})$$

Eine Verallgemeinerung auf nicht zerlegbare Operatoren ist nicht möglich.

A.6 Formeln für die Kontraktion

Die Kontraktion von μ -Produkten wurde schon in Gleichung (2.14) angegeben:

$$\begin{aligned} a \lrcorner (b_1 \cdots b_p) &= \sum_{k=1}^p (b_1 \cdots b_{k-1} \langle a, b_k \rangle b_{k+1} \cdots b_p) \\ &- \sum_{1 \leq k < l \leq p} (b_k \circ a \circ b_l + b_l \circ a \circ b_k) (b_1 \cdots b_{k-1} b_{k+1} \cdots b_{l-1} b_{l+1} \cdots b_p) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$a, b_1, \dots, b_p \in \Delta^1 \mathcal{H}.$$

Hieraus erhält man eine einfache Formel für die Kontraktion von μ -Potenzen b^k :

$$a \lrcorner b^k = \langle a, b \rangle b^{k-1} - (b \circ a \circ b) b^{k-2}, \quad k \geq 2, \quad a, b \in \Delta^1 \mathcal{H}. \quad (\text{A.16})$$

Die Kontraktion „ \lrcorner “ ist linear, d.h. es gilt

$$\begin{aligned} (a + b) \lrcorner c &= a \lrcorner c + b \lrcorner c \\ a \lrcorner (b + c) &= a \lrcorner b + a \lrcorner c, \quad a, b, c \in \Delta^1 \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

μ -Produkte werden wie folgt kontrahiert:

$$\begin{aligned} a \lrcorner (b^k c^l) &= (a \lrcorner b^k) c^l + b^k (a \lrcorner c^l) \\ &- (b \circ a \circ c + c \circ a \circ b) b^{k-1} c^{l-1}, \quad a, b, c \in \Delta^1 \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Behauptung: Für die Kontraktion von μ -Potenzen gelten die Formeln

$$a^k \lrcorner b^{k+1} = \langle a^k, b^k \rangle b - b \circ a \circ (a^{k-1} \lrcorner b^k) \quad (\text{A.19})$$

$$= b \circ \left[\sum_{i=0}^k (-1)^i \langle a^{k-i}, b^{k-i} \rangle (a \circ b)^{(i)} \right], \quad a, b \in \Delta^1 \mathcal{H}. \quad (\text{A.20})$$

Beweis: Der Beweis wird mit Hilfe vom Skalarprodukt und der Dualität der i - und μ -Abbildung geführt. Für beliebige Operatoren $x \in \Delta^1 \mathcal{H}$ gilt

$$\begin{aligned} \langle a^k \lrcorner b^{k+1}, x \rangle &= \langle b^{k+1}, a^k x \rangle = \langle x \lrcorner b^{k+1}, a^k \rangle \\ &= \langle b, x \rangle \langle b^k, a^k \rangle - \langle (b \circ x \circ b) b^{k-1}, a^k \rangle. \end{aligned}$$

Der zweite Term liefert

$$\begin{aligned} \langle (b \circ x \circ b) b^{k-1}, a^k \rangle &= \langle \rho_{x \circ b}(b^k), a^k \rangle = \langle b^k, \lambda_{x \circ b}(a^k) \rangle = \langle b^k, (x \circ b \circ a) a^{k-1} \rangle \\ &= \langle a^{k-1} \lrcorner b^k, x \circ b \circ a \rangle = \langle b \circ a \circ (a^{k-1} \lrcorner b^k), x \rangle. \end{aligned}$$

Daraus folgt Gleichung (A.19). Gleichung (A.20) wird durch Induktion bewiesen. \square

Von besonderem Interesse ist die Kontraktion von μ -Potenzen mit der Identität:

$$t^k \lrcorner a^{k+1} = a \circ \left[\sum_{l=0}^p (-1)^l \langle a^{k-l}, t^{k-l} \rangle a^{(l)} \right]. \quad (\text{A.21})$$

Sie folgt direkt aus (A.20).

Für Projektoren $z \in \Delta^1 \mathcal{H}$ erhält man wegen deren Idempotenz besonders einfache Kontraktionsformeln:

$$t^k \lrcorner z^l = z^k \lrcorner z^l = \binom{N+k-l}{k} z^{l-k}, \quad N = \text{rang } z, \quad z \in \Delta^1 \mathcal{H}. \quad (\text{A.22})$$

Gleichung (A.22) entspricht der Kontraktion (A.3) von Einheitsoperatoren, wenn der Einlektrozustandsraum beschnitten wird: $\mathcal{H} \mapsto z\mathcal{H}$.

Behauptung: Für die Kontraktion der Identität mit Projektoren z vom Rang N gilt

$$z^N \lrcorner t^k = \sum_{\nu=0}^{\min(N, k-N)} (-1)^\nu z^\nu t^{k-\nu}, \quad z \in \Delta^1 \mathcal{H}. \quad (\text{A.23})$$

Beweis: Mit der Zerlegung $t = z + z_\perp$ berechnet man

$$\begin{aligned} z^N \lrcorner t^k &= z^N \lrcorner (z + z_\perp)^k = z^N \lrcorner \sum_{\nu=0}^{\min(N, k)} z^\nu z_\perp^{k-\nu} \\ &= z_\perp^{k-N} = (t - z)^{k-N} = \sum_{\nu=0}^{\min(N, k-N)} (-1)^\nu z^\nu t^{k-\nu}, \end{aligned}$$

womit die Behauptung bewiesen ist. \square

Die Gleichung (A.23) läßt sich für allgemeine Operatoren erweitern.

Behauptung: Für die Kontraktion der Identität mit Mehrelektronenoperatoren a gilt

$$a \lrcorner t^{p+l} = \sum_{k=0}^{\min(p, l)} (-1)^k t^{l-k} (t^{p-k} \lrcorner a), \quad a \in \Delta^p \mathcal{H}, \quad l = 0, \dots, r-p. \quad (\text{A.24})$$

Beweis: Übergangselemente $|K\rangle\langle L|$ werden in einen Anteil $x = \pm|M\rangle\langle N|$ mit q voneinander verschiedenen Indizes $M \cap N = \emptyset$ und einen Anteil $z_I^{p-q} = |I\rangle\langle I|$ mit $p - q$ gleichen Indizes zerlegt. Für das gemischte innere Produkt von x mit Einheitsoperatoren t findet man

$$x \lrcorner t^s = (-1)^q x t^{s-2q}, \quad x \in \mathcal{G}_q \cap \Delta^q \mathcal{H}. \quad (\text{A.25})$$

Weil außerdem $x \lrcorner z_I^{p-q} = 0$ gilt, findet man

$$\begin{aligned} |K\rangle\langle L| \lrcorner t^{p+l} &= (x z_I^{p-q}) \lrcorner t^{p+l} = z_I^{p-q} \lrcorner (x \lrcorner t^{p+l}) \\ &= (-1)^q x (z_I^{p-q} \lrcorner t^{p+l-2q}) = (-1)^q x (t - z_I)^{l-q} \\ &= (-1)^q x \left(\sum_{s=0}^{l-q} t^{l-q-s} z_I^s (-1)^s \right) = \sum_{s=0}^{l-q} (-1)^{q+s} t^{l-q-s} \left[t^{p-q-s} \lrcorner (x z_I^{p-q}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Wegen der Linearität in den Übergangselementen gilt die Behauptung für alle Mehrelektronenoperatoren. \square

Vanstone (1983) konnte die Gleichung (A.24) nur für den Fall $q \geq p$ beweisen. Für $q = r - p$ entspricht (A.24) der Zerlegung (A.12) vom Poincaré-dualen Operator $D(a)$.

A.7 Zerlegung von Operatoren in orthogonalen Anteile

Jedes p -Operator a läßt sich in eine Summe mit orthogonalen Anteilen \mathfrak{a} zerlegen:

$$a = \sum_{k=0}^p t^{p-k} a_k, \quad a \in \Delta^p \mathcal{H}, \quad a_k \in \mathcal{F}_k.$$

Die orthogonalen Räume \mathcal{F}_k sind die Kerne von $\Delta^k \mathcal{H}$ bezüglich der Kontraktion $i(t)$:

$$\mathcal{F}_k = \text{kern } i(t) \cap \Delta^k \mathcal{H} = \{a: t \lrcorner a = 0, \quad a \in \Delta^k \mathcal{H}\}$$

Die Anteile $a_1, a_2, a_3, \dots, a_k, \dots$ seien als Null-, Ein-, Zwei-, oder allgemein als k -Anteil bezeichnet. Sie sind vollständig orthogonal zueinander und können aus dem Gleichungssystem bestimmt werden:

$$t^q \lrcorner a = \sum_{k=0}^{p-q} \binom{r-p+q-k}{q} t^{p-q-k} a_k, \quad q = 0, \dots, p. \quad (\text{A.27})$$

Für $p = 1, 2, 3$ sind die Gleichungssysteme (A.27) nach den Anteilen \mathfrak{a}_k nachfolgend aufgelöst:

Zerlegung von 1-Operatoren $a \in \Delta^1 \mathcal{H}$:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{r} \langle a, t \rangle, \\ a_1 &= a - \frac{1}{r} t \langle a, t \rangle. \end{aligned} \tag{A.28}$$

Zerlegung von 2-Operatoren $a \in \Delta^2 \mathcal{H}$:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{2}{r(r-1)} \langle a, t^2 \rangle, \\ a_1 &= \frac{1}{r-2} \left(t \lrcorner a - \frac{2}{r} t \langle a, t^2 \rangle \right), \\ a_2 &= a - \frac{1}{r-2} t(t \lrcorner a) + \frac{2}{(r-1)(r-2)} t^2 \langle a, t^2 \rangle. \end{aligned} \tag{A.29}$$

Zerlegung von 3-Operatoren $a \in \Delta^3 \mathcal{H}$:

$$\begin{aligned} a_0 &= \binom{r}{3}^{-1} \langle a, t^3 \rangle, \\ a_1 &= \frac{2}{(r-2)(r-3)} \left(t^2 \lrcorner a - \frac{3}{r} t \langle a, t^3 \rangle \right), \\ a_2 &= \frac{1}{r-4} \left[t \lrcorner a - \frac{2}{r-2} t(t^2 \lrcorner a) + \frac{6}{(r-1)(r-2)} t^2 \langle a, t^3 \rangle \right], \\ a_3 &= a - \frac{1}{r-4} \left[t(t \lrcorner a) + \frac{2}{r-2} t^2(t^2 \lrcorner a) - \frac{6(r+2)}{(r-1)(r-2)(r-3)} t^3 \langle a, t^3 \rangle \right]. \end{aligned} \tag{A.30}$$

Leicht läßt sich zeigen, daß die k -Anteile für $k > 0$ *spurfrei* sind:

$$\langle t^N, a_k \rangle = \begin{cases} \langle t^N, a \rangle & \text{für } k = 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{A.31}$$

A.8 Vertauschung des Kompositions- und μ -Produkts

Viele klassische Ergebnisse der linearen Algebra, wie das Cayley-Hamilton-Theorem, beruhen auf dem nicht kommutativen Kompositionsprodukt. Es gibt eine Anzahl von Identitäten, die das Kompositionsprodukt mit dem gemischten äußeren Produkt in Zusammenhang bringen. Probleme der Kompositionsalgebra können in solche der kommutativen gemischten äußeren Algebra umgewandelt werden. Eine solche Identität ist die Vertauschung vom Kompositions- und μ -Produkt (Greub und Vanstone 1987):

$$\begin{aligned} (a_1 a_2 \cdots a_p) \circ (b_1 b_2 \cdots b_p) &= \sum_{\sigma \in S_p} (a_1 \circ b_{\sigma(1)}) (a_2 \circ b_{\sigma(2)}) \cdots (a_p \circ b_{\sigma(p)}) \\ &= \sum_{\sigma \in S_p} (a_{\sigma(1)} \circ b_1) (a_{\sigma(2)} \circ b_2) \cdots (a_{\sigma(p)} \circ b_p), \end{aligned} \tag{A.32}$$

$$a_1, \dots, b_p \in \Delta^1 \mathcal{H}.$$

S_p ist die symmetrische Gruppe der Permutationen σ von p Variablen.

Für μ -Potenzen gelten die speziellen Formeln

$$(a_1 a_2 \cdots a_p) \circ b^p = (a_1 \circ b)(a_2 \circ b) \cdots (a_p \circ b), \quad a_1, \dots, a_p, b \in \Delta^1 \mathcal{H}, \quad (\text{A.33})$$

$$a^p \circ b^p = (a \circ b)^p, \quad a, b \in \Delta^1 \mathcal{H}. \quad (\text{A.34})$$

A.9 Allgemeine Kontraktionen

Für allgemeine Kontraktionen $b^q \lrcorner a^p$ wird hier eine Formel entwickelt. Durch rekursives Anwenden der Beziehung (A.15) auf $b^q \lrcorner a^p = q!^{-1} b \lrcorner \cdots \lrcorner (b \lrcorner (b \lrcorner a^p))$ gelangt man zu folgender

Behauptung: Sei $q < p$ und $a, b \in \Delta^1 \mathcal{H}$, dann ist

$$b^q \lrcorner a^p = \sum_{r=0}^q (-1)^{q-r} \langle a^r, b^r \rangle \sum_{[\nu]} f_{[\nu]}(a, b). \quad (\text{A.35})$$

Die zweite Summe in (A.35) läuft über alle Partitionen $[\nu]$ von $p - r$ Elementen in $p - q$ Gruppen. Solche Partitionen werden mit folgenden ganzzahligen Vektorsymbolen bezeichnet:

$$P = [\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_{p-q}], \quad \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_{p-q} \in \mathbb{N} \quad (\text{A.36})$$

$$\nu_1 \geq \nu_2 \geq \nu_3 \geq \cdots \geq \nu_{p-q}$$

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \cdots + \nu_{p-q} = p - r.$$

Gruppen von gleichen Zahlen ν_i in Partitionen $[\nu]$ werden zu Potenzen zusammengefaßt:

$$\underbrace{[\nu_1, \nu_1, \dots, \nu_1]}_{n_1} \underbrace{[\nu_2, \nu_2, \dots, \nu_2]}_{n_2} \dots = [\nu_1^{n_1}, \nu_2^{n_2}, \nu_3^{n_3}, \dots] \quad \begin{aligned} n_1, n_2, \dots, n_k &\in \mathbb{N} \\ n_1 \nu_1 + n_2 \nu_2 + \cdots + n_k \nu_k &= p - r \\ n_1 + n_2 + \cdots + n_k &= p - q. \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Die Ausdrücke $f_{[\nu]}(a, b)$ in (A.35) sind gemischte Kompositions- und μ -Produkte von a und b :

$$f_{[\nu]}(a, b) = \underbrace{(a \circ b \circ a \circ \cdots \circ a)^{n_1}}_{2\nu_1 - 1 \text{ Faktoren}} \underbrace{(a \circ b \circ a \circ \cdots \circ a)^{n_2} \cdots}_{2\nu_2 - 1 \text{ Faktoren}} \quad (\text{A.38})$$

$(p - q) \mu$ -Faktoren

(a) Für $q = 1$ folgt (A.35) direkt aus (2.14):

$$\begin{aligned} b \lrcorner a^p &= \langle a, b \rangle f_{[1^{p-1}]}(a, b) - f_{[21^{p-2}]}(a, b) \\ &= \langle a, b \rangle a^{p-1} - (a \circ b \circ a) a^{p-2}. \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Die allgemeine Formel (A.35) ergibt sich durch wiederholtes Anwenden von (A.16). Die Beziehung $b^p \lrcorner a^p = \langle a^p, b^p \rangle$ wird dabei benutzt.

(b) Der Spezialfall $q = p - 1$ wurde auf andere Weise in (A.20) hergeleitet.

Beispiel: Es soll berechnet werden:

$$b^3 \lrcorner a^5 = \sum_{r=0}^5 (-1)^{5-r} \langle a^r, b^r \rangle \sum_{[\nu]} f_{[\nu]}(a, b) \quad (\text{A.40})$$

Die Partitionen P von $5 - r$ Elementen in 2 Gruppen sind:

r	Partitionen $[\nu]$
0	[41], [32]
1	[31], [2 ²]
2	[21]
3	[1 ²]

Damit erhält man

$$\begin{aligned}
 b^3 \lrcorner a^5 &= - \left[f_{[41]}(a, b) + f_{[32]}(a, b) \right] + \langle a, b \rangle \left[f_{[31]}(a, b) + f_{[2^2]}(a, b) \right] \\
 &\quad - \langle a^2, b^2 \rangle f_{[21]}(a, b) + \langle a^3, b^3 \rangle f_{[1^2]}(a, b) \\
 &= - \left[a \circ (b \circ a)^{(3)} \right] a - (a \circ b \circ a) \left[a \circ (b \circ a)^{(2)} \right] \\
 &\quad + \langle a, b \rangle \left\{ \left[a \circ (b \circ a)^{(2)} \right] a + (a \circ b \circ a)^2 \right\} - \langle a^2, b^2 \rangle (a \circ b \circ a) a + \langle a^3, b^3 \rangle a^2
 \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

B. Singularwertzerlegung

Eine reelle oder komplexe $m \times n$ -Matrix A kann als lineare Abbildung des $\mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}^m$ interpretiert werden. Eine ausgezeichnete Orthonormalbasis von n -dimensionalen Vektoren wird dabei auf eine Menge von m -dimensionalen, orthogonalen Vektoren abgebildet. Um nicht eine bestimmte, ausgezeichnete Basis voraussetzen zu müssen, kann auch die Wirkung von A auf die n -dimensionale Einheitskugel $\{x: |x| = 1\}$ untersucht werden. Eine allgemeine Matrix A bildet diese Einheitskugel auf ein Ellipsoid (möglicherweise niedrigerer Dimension) ab. Bei normalen Matrizen A fallen die Hauptachsen dieses Ellipsoids mit den Eigenvektoren von A zusammen. Die Längen der Hauptachsen sind die Beträge der zugehörigen Eigenwerte. Die Eigenvektoren einer allgemeinen Matrix A fallen dagegen nicht notwendigerweise mit den Hauptachsen des Ellipsoids zusammen.

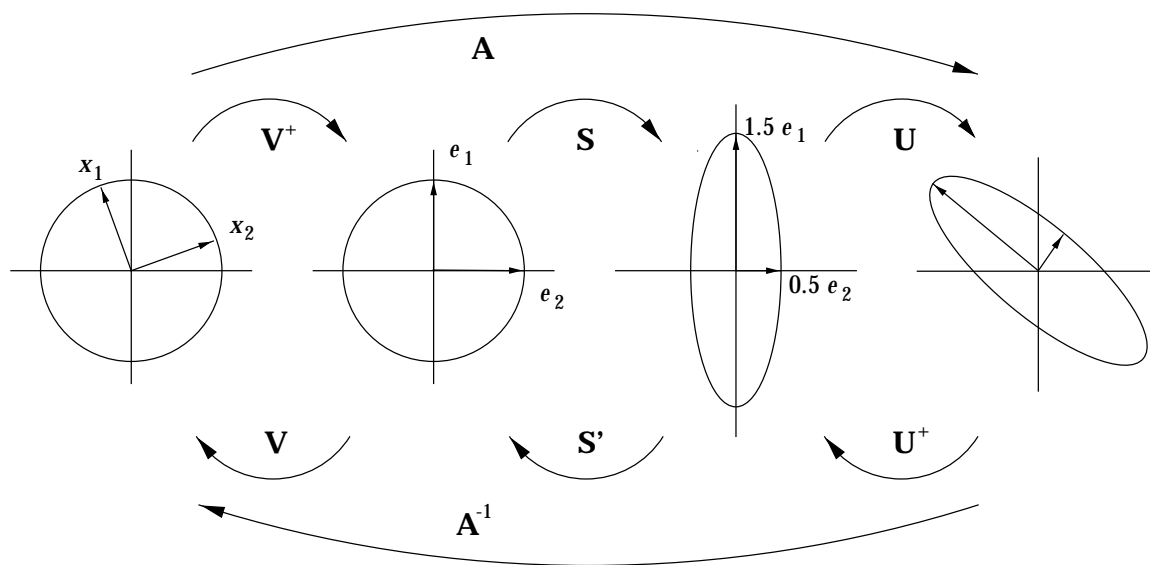


Abbildung B.1: Wirkung einer 2-dimensionalen Matrix A auf den Einheitskreis (Hern und Long 1991).

Singularwertzerlegung. Jede $m \times n$ -Matrix A kann in ein Produkt USV^{\dagger} zerlegt werden¹, wobei U und V unitäre Matrizen der Dimension m bzw. n sind. S ist eine Diagonalmatrix mit positiven Elementen σ_i , den *Singularwerten*. Die Singularwerte sind die Längen der Hauptachsen des Bild-Ellipsoids. Die Spalten von U sind die Eigenvektoren von AA^{\dagger} ,

¹ V^{\dagger} steht für die Adjungierte von V .

und die Spalten von \mathbf{V} sind die Eigenvektoren von $\mathbf{A}^\dagger\mathbf{A}$. $\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger$ bzw. $\mathbf{A}^\dagger\mathbf{A}$ sind positiv semidefinit, d.h. können nur Eigenwerte $\lambda \geq 0$ besitzen. Die von null verschiedenen Eigenwerte entsprechen den Quadraten der von null verschiedenen Singularwerte.

Die Inverse \mathbf{A}^{-1} einer normalen Matrix \mathbf{A} kann mit Hilfe der Singularwertzerlegung von \mathbf{A} berechnet werden:

$$\mathbf{A}^{-1} = (\mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{V}^\dagger)^{-1} = \mathbf{V}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{U}^\dagger. \quad (\text{B.1})$$

Die Inverse \mathbf{S}^{-1} besitzt die diagonalen Elemente $1/\sigma_i$.

Pseudoinverse. Bei singulären Matrizen \mathbf{S} , d.h. es gibt Eigenwerte $\sigma_i = 0$, existiert die Inverse \mathbf{S}^{-1} nicht. Es können höchstens *verallgemeinerte Inverse* berechnet werden. Eine von ihnen ist die *Pseudoinverse* $\mathbf{A}^\# := \mathbf{U}^\dagger\mathbf{S}'\mathbf{V}$.² Dafür wird eine neue Matrix $\mathbf{S}' := \text{diag}(d_i)$ mit $d_i := 1/\sigma_i$ für $\sigma_i \neq 0$ und $d_i = 0$ sonst definiert. Die Pseudoinverse ist durch den folgenden Satz von Gleichungen eindeutig bestimmt:

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^\#\mathbf{A} = \mathbf{A}, \quad \mathbf{A}^\#\mathbf{A}\mathbf{A}^\# = \mathbf{A}^\#, \quad (\mathbf{A}\mathbf{A}^\#)^\dagger = \mathbf{A}\mathbf{A}^\#, \quad (\mathbf{A}^\#\mathbf{A})^\dagger = \mathbf{A}^\#\mathbf{A}. \quad (\text{B.2})$$

Beschränkt auf das Komplement vom Kern von \mathbf{A} , also dem Zeilenraum von \mathbf{A} , verhält sich die Pseudoinverse $\mathbf{A}^\#$ wie die gewöhnliche Inverse \mathbf{A}^{-1} . Die geometrische Bedeutung von \mathbf{A} und $\mathbf{A}^\#$ ist in Abbildung B.2 dargestellt. Durch Anwenden des Cayley-Hamilton-Theorems gelangt man zu geschlossenen Ausdrücken für die Pseudoinverse $\mathbf{A}^\#$:

$$\mathbf{A}^\# = -c_k^{-1}\mathbf{A}^\dagger \left[c_0(\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger)^{k-1} + c_1(\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger)^{k-2} + \dots + c_{k-1}\mathbf{I}_m \right] \quad (\text{B.3})$$

$$= -c_k^{-1} \left[c_0(\mathbf{A}^\dagger\mathbf{A})^{k-1} + c_1(\mathbf{A}^\dagger\mathbf{A})^{k-2} + \dots + c_{k-1}\mathbf{I}_n \right] \mathbf{A}^\dagger. \quad (\text{B.4})$$

mit den Koeffizienten c_i der charakteristischen Polynome von $\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger$ bzw. $\mathbf{A}^\dagger\mathbf{A}$:

$$P_{\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger}(\lambda) = c_0\lambda^m + c_1\lambda^{m-1} + \dots + c_k\lambda^{m-k} = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$P_{\mathbf{A}^\dagger\mathbf{A}}(\lambda) = c_0\lambda^n + c_1\lambda^{n-1} + \dots + c_k\lambda^{n-k} = 0. \quad (\text{B.6})$$

\mathbf{I}_m und \mathbf{I}_n sind die m - bzw. n -dimensionale Einheitsmatrizen.

Es ist lehrreich, anstatt der oben verwendeten Matrixschreibweise die Dirac-Klammern zu benutzen. Die $m \times n$ -Matrix \mathbf{A} wird hierfür als Projektor geschrieben:

$$\mathbf{A} = \sum_{i=1}^k |b_i\rangle \sigma_i \langle a_i|, \quad b_i \in \mathbb{V}^m, \quad a_i \in \mathbb{V}^n. \quad (\text{B.7})$$

²Die Pseudoinverse wird auch *Moore-Penrose-Inverse* genannt (Bjerhammar 1951, Moore 1920, Penrose 1955).

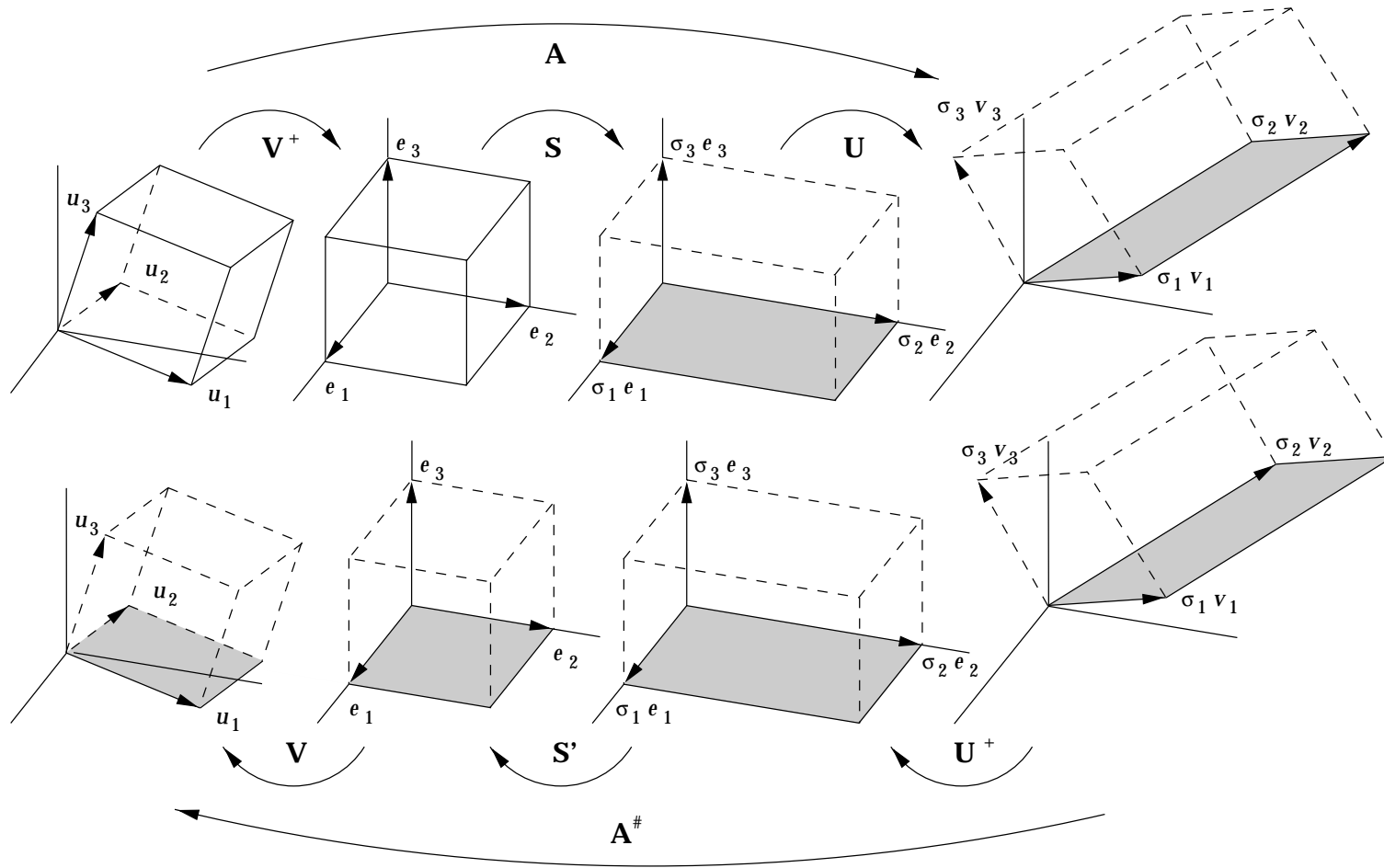


Abbildung B.2: Die Wirkung einer singulären, reellen 3×3 -Matrix A ist im oberen Teil dargestellt. A besitzt die Singulärwertzerlegung USV^\dagger mit $S = \text{diag}(\sigma_1, \sigma_2, 0)$. Der Kern von A wird durch u_3 aufgespannt. Im unteren Teil der Abbildung wird die Wirkung der Pseudoinversen $A^\# = U^\dagger S' V$ mit $S' = \text{diag}(1/\sigma_1, 1/\sigma_2, 0)$ veranschaulicht. v_3 spannt den Kern von X auf. Die Abbildung ist (Hern und Long 1991) entnommen.

Die Vektoren a_i und b_i formen jeweils eine Orthonormalbasis: $\langle a_i | a_j \rangle = \langle b_i | b_j \rangle = \delta_{ij}$. Für die Pseudoinverse findet man sofort

$$\mathbf{A}^\# = \sum_{i=1}^k |a_i\rangle \sigma_i^{-1} \langle b_i| = \sum_{i,j=1}^k |a_j\rangle \frac{\sigma_i}{\sigma_j^2} \langle b_i | b_i \rangle \langle b_i| = \mathbf{A}^\dagger (\mathbf{A} \mathbf{A}^\dagger)^\# \quad (\text{B.8})$$

$$= \sum_{i,j=1}^k |a_j\rangle \langle a_j | a_i \rangle \frac{\sigma_i}{\sigma_j^2} \langle b_i| = (\mathbf{A}^\dagger \mathbf{A})^\# \mathbf{A}^\dagger \quad (\text{B.9})$$

Produkte der Matrix \mathbf{A} mit ihrer Pseudoinversen stellen die Projektoren auf den Bild- bzw. Urbildraum von \mathbf{A} dar:

$$\mathbf{A} \mathbf{A}^\# = \sum_{i=1}^k |b_i\rangle \langle b_i|: \mathbb{V}^m \mapsto \text{im}(\mathbf{A}) \quad (\text{B.10})$$

$$\mathbf{A}^\# \mathbf{A} = \sum_{i=1}^k |a_i\rangle \langle a_i|: \mathbb{V}^n \mapsto \mathbb{V}^n - \text{kern}(\mathbf{A}) \quad (\text{B.11})$$

Lösungen der Gleichung $\mathbf{A} \mathbf{y} = \mathbf{z}$. Mit Hilfe der Pseudoinverse $\mathbf{A}^\#$ der singulären Matrix \mathbf{A} können die Lösungsvektoren \mathbf{y} der Gleichung $\mathbf{A} \mathbf{y} = \mathbf{z}$ konstruiert werden:

$$\mathbf{y} = \mathbf{A}^\# \mathbf{z} + (\mathbf{I}_n - \mathbf{A}^\# \mathbf{A}) \mathbf{w}, \quad \mathbf{w} \in \mathbb{V}^n. \quad (\text{B.12})$$

Im zweiten Term wird aus dem frei wählbaren Vektor \mathbf{w} der im Kern von \mathbf{A} liegende Anteil herausprojiziert. \mathbf{I}_n ist die n -dimensionale Einheitsmatrix.

C. Graphen

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über wichtige Begriffe und Ergebnisse der Theorie abstandstransitiver Graphen¹.

Graph. Ein Paar (\mathbb{V}, \mathbb{E}) , wobei $\mathbb{V} = \{v_1, \dots, v_n\}$ eine Menge von n Punkten und \mathbb{E} eine Menge von Kanten ist, heißt *Graph*.

Die Kanten (v_i, v_j) verbinden Paare von Punkten. Jede Verbindung zwischen zwei Punkten v_i und v_j führt entlang der Kanten.

Metrik. Der *Abstand* $\partial(v_i, v_j)$ bezeichnet die minimale Anzahl zusammenhängender Kanten zwischen zwei Punkten v_i und v_j . Der größte Abstand, den Punkte eines Graphen voneinander haben können, heißt *Durchmesser*. Die durch die Abstände festgelegte Metrik eines Graphen wird durch Abstandsmatrizen beschrieben.

Abstandsmatrizen. Die *Abstandsmatrizen* eines Graphen Γ mit Durchmesser d und n Punkten sind die reellen, symmetrischen $n \times n$ -Matrizen $\mathbf{G}_0, \mathbf{G}_1, \dots, \mathbf{G}_d$ mit den Elementen

$$(\mathbf{G}_k)_{ij} := \begin{cases} 1 & \text{wenn die Punkte } v_i \text{ und } v_j \text{ den} \\ & \text{Abstand } \partial(v_i, v_j) = k \text{ haben} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

Der Index wird bei der Abstandsmatrix \mathbf{G}_1 mitunter fortgelassen: $\mathbf{G} := \mathbf{G}_1$. Die Abstandsmatrix \mathbf{G}_0 ist die $n \times n$ -dimensionale Einheitsmatrix.

C.1 Abstandstransitive Graphen

Eine wichtige Klasse von Graphen sind die abstandstransitiven Graphen. Ein Graph Γ heißt *abstandstransitiv*, wenn er invariant gegenüber Permutationen π seiner n Punkte ist:

$$\partial(v_i, v_j) = \partial(v_{\pi(i)}, v_{\pi(j)}), \quad \pi \in \mathbf{S}_n, \quad v_i, v_j \in \mathbb{V}(\Gamma). \quad (\text{C.2})$$

Valenz. Die Anzahl der Kanten, die von einem Punkt v eines Graphen fortführen heißt *Valenz*

$$k(v) := \left| \{u \in \mathbb{V}(\Gamma) : \partial(u, v) = 1\} \right|, \quad v \in \mathbb{V}(\Gamma) \quad (\text{C.3})$$

¹Weitere Einzelheiten können der Literatur (Biggs 1974, Klin et al. 1988) entnommen werden.

Punkte eines abstandstransitive Graphen haben alle die gleiche Valenz, man spricht in diesem Fall von der Valenz k des Graphen.

Strukturkonstanten. Seien u und v zwei beliebige Punkte mit Abstand $\partial(u, v) = j$. Die Anzahl der Punkte w , die den Abstand i zu u und den Abstand k zu v haben, sei s_{kij} . Bei abstandstransitiven Graphen hängen die Zahlen s_{kij} nicht von der Wahl der Punkte u, v und w , sondern nur von deren Abständen ab. Die Zahlen s_{kij} sind also Konstanten eines abstandstransitiven Graphen Γ , sie heißen *Strukturkonstanten*:

$$s_{kij} := \left| \{ w \in \mathbb{V}(\Gamma) : \partial(u, w) = i, \partial(v, w) = k \} \right|, \quad \partial(u, v) = j, \quad u, v \in \mathbb{V}(\Gamma). \quad (\text{C.4})$$

Die Indizes k, i und j können die Werte $0 \dots d$ annehmen, insgesamt gibt es also $(d+1)^3$ Strukturkonstanten. Für den Fall $k=1$ sind die Strukturkonstanten s_{1ij} höchstens dann verschieden von null, wenn $j=i-1, j=i$ oder $j=i+1$ ist. Zur Abkürzung wird folgende Notation eingeführt:

$$a_i := s_{1,i,i-1}, \quad b_i := s_{1,i,i}, \quad c_i := s_{1,i,i+1}. \quad (\text{C.5})$$

Für abstandstransitive Graphen gilt immer $a_1 = 1, b_0 = 0$ und $c_0 = k$. Die Summe dreier beliebiger Konstanten a_i, b_i und c_i ergibt die Valenz:

$$a_i + b_i + c_i = k, \quad i = 0, 1, \dots, d. \quad (\text{C.6})$$

Die Strukturkonstanten a_i sind deshalb durch die Strukturkonstanten b_i und c_i bestimmt.

Abstands algebra. Die Menge der Abstandsmatrizen \mathbf{G}_i eines Graphen Γ bildet unter der üblichen Multiplikation von Matrizen eine Algebra. Sie heißt *Abstands algebra* und wird mit $\mathcal{A}(\Gamma)$ bezeichnet.

Für die Multiplikation von \mathbf{G} mit \mathbf{G}_j gilt

$$\mathbf{G} \mathbf{G}_j = \begin{cases} \mathbf{G} & \text{für } j = 0, \\ c_{j-1} \mathbf{G}_{j-1} + b_j \mathbf{G}_j + a_{j+1} \mathbf{G}_{j+1} & \text{für } j = 1, \dots, d-1, \\ c_{d-1} \mathbf{G}_{d-1} + b_d \mathbf{G}_d & \text{für } j = d. \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

Durch rekursive Anwendung dieser Beziehung kann jede Abstandsmatrix \mathbf{G}_k als Polynom vom Grad k in \mathbf{G} dargestellt werden. Die Matrizen $\mathbf{G}_0, \mathbf{G}_1, \dots, \mathbf{G}_d$ bilden eine Basis der Abstands algebra, sie besitzt deshalb die Dimension $d+1$. Produkte von Abstandsmatrizen lassen sich in eine Summe über $\mathbf{G}_0, \dots, \mathbf{G}_d$ zerlegen. Die Koeffizienten sind die Strukturkonstanten:

$$\mathbf{G}_k \mathbf{G}_j = \sum_{i=0}^d s_{kij} \mathbf{G}_i. \quad (\text{C.8})$$

Strukturmatrizen. Die Darstellung der Abstands algebra $\mathcal{A}(\Gamma)$ durch die $n \times n$ -dimensionalen Abstandsmatrizen $\mathbf{G}_0, \dots, \mathbf{G}_d$ ist reduzibel. Eine irreduzible Darstellung

bilden die aus den Strukturkonstanten gebildeten *Strukturmatrizen* $\mathbf{S}_0, \mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_d$ mit den Elementen

$$(\mathbf{S}_k)_{ij} = s_{kij}, \quad k = 0, \dots, d. \quad (\text{C.9})$$

Die Strukturmatrix $\mathbf{S} := \mathbf{S}_1$ ist tridiagonal:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0 & k & & & \cdot & & 0 \\ 1 & b_1 & c_1 & & & & \cdot \\ & a_2 & b_2 & c_2 & & & \\ & & a_3 & b_3 & c_3 & & \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ \cdot & & & & \cdot & \cdot & c_{d-1} \\ 0 & \cdot & & & a_d & b_d & \end{pmatrix}. \quad (\text{C.10})$$

Die Matrizen \mathbf{S}_j sind treue Abbilder der Abstandsmatrizen \mathbf{G}_j , analog zu (C.7) gilt deshalb

$$\mathbf{S}\mathbf{S}_j = \begin{cases} \mathbf{S} & \text{für } j = 0, \\ c_{j-1}\mathbf{S}_{j-1} + b_j\mathbf{S}_j + a_{j+1}\mathbf{S}_{j+1} & \text{für } j = 1, \dots, d-1, \\ c_{d-1}\mathbf{S}_{d-1} + b_d\mathbf{G}_d & \text{für } j = d. \end{cases} \quad (\text{C.11})$$

Jede Matrix \mathbf{S}_k ist als Polynom vom Grad k in \mathbf{S} darstellbar. Die Koeffizienten hängen nur von den Elementen a_i, b_i und c_i der Strukturmatrix \mathbf{S} ab. Anstatt mit den $n \times n$ -dimensionalen Abstandsmatrizen kann deshalb mit den nurmehr $(d+1)$ -dimensionalen Strukturmatrizen gerechnet werden.

Nachfolgend werden die Eigenwerte und -vektoren der Strukturmatrix \mathbf{S} berechnet. Da \mathbf{S}_i als Polynom in \mathbf{S} *genau* vom Grad i darstellbar ist, hat die Strukturmatrix \mathbf{S} genau $d+1$ verschiedene Eigenwerte $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_d$.

Sei \mathbf{u}_i der zum Eigenwert λ_i zugehörige *linke Eigenvektor*: $\mathbf{u}_i\mathbf{S} = \lambda_i\mathbf{u}_i$. Aus den $d+1$ Spalten der Eigenwertgleichung gewinnt man eine Rekursionsformel für die Komponenten $(\mathbf{u}_i)_j$ des linken Eigenvektors:

$$c_{j-1}(\mathbf{u}_i)_{j-1} + (b_j - \lambda_i)(\mathbf{u}_i)_j + a_{j+1}(\mathbf{u}_i)_{j+1} = 0, \quad (\text{C.12})$$

$$j = 1, 2, \dots, d-1$$

mit

$$(\mathbf{u}_i)_1 = \lambda_i(\mathbf{u}_i)_0. \quad (\text{C.13})$$

Die Komponente $(\mathbf{u}_i)_0$ kann beliebig gewählt werden. Eigenvektoren, die so normiert sind, daß $(\mathbf{u}_i)_0 = 1$, heißen Eigenvektoren in *Standardform*.

Behauptung: Die *rechten Eigenvektoren* \mathbf{v}_i in Standardform als Lösungen der Gleichung $\mathbf{S}\mathbf{v}_i = \lambda_i\mathbf{v}_i$ hängen mit den linken Eigenvektoren in Standardform \mathbf{u}_i zusammen wie

$$k_j(\mathbf{v}_i)_j = (\mathbf{u}_i)_j, \quad i, j = 0, 1, \dots, d \quad (\text{C.14})$$

mit

$$k_j = \frac{k c_1 \cdots c_{j-1}}{a_2 a_3 \cdots a_j}, \quad j > 1, \quad (\text{C.15})$$

und $k_1 = k$, $k_0 = 1$.

Beweis: Sei \mathbf{K} die Diagonalmatrix $\mathbf{K} = \text{diag}(1, k, k_2, \dots, k_d)$. Das Produkt \mathbf{KS} ist symmetrisch und es folgt

$$\mathbf{v}_i^T \mathbf{KS} = \mathbf{v}_i^T (\mathbf{KS})^T = \mathbf{v}_i^T \mathbf{S}^T \mathbf{K} = (\mathbf{S} \mathbf{v}_i)^T \mathbf{K} = \lambda_i \mathbf{v}_i^T \mathbf{K} \quad (\text{C.16})$$

Wenn $\mathbf{u}_i = \mathbf{v}_i^T \mathbf{K}$ linker Eigenvektor von \mathbf{S} ist, ist \mathbf{v}_i rechter Eigenvektor. \square

Die charakteristischen Polynome von \mathbf{S} und \mathbf{G} sind identisch, da \mathbf{S} ein treues Abbild von \mathbf{G} ist. Deshalb sind die Eigenwerte der Abstandsmatrix \mathbf{G} identisch mit denen der Strukturmatrix \mathbf{S} . Die Eigenwerte λ_i von \mathbf{G} eines abstandstransitiven Graphen mit n Punkten haben die Multiplizität (Biggs 1974)

$$m(\lambda_i) = \frac{n}{(\mathbf{u}_i, \mathbf{v}_i)} = n \left[\sum_{j=0}^d k_j (\mathbf{v}_i)_j^2 \right]^{-1}, \quad i = 0, 1, \dots, d. \quad (\text{C.17})$$

Die Projektoren auf die zum Eigenwert λ_k gehörenden Eigenräume von \mathbf{G} können mit der Projektorformel von Löwdin (1955) berechnet werden:

$$\mathbf{P}_k = \prod_{i \neq k} \frac{\mathbf{G} - \lambda_i \mathbf{G}_0}{\lambda_k - \lambda_i}. \quad (\text{C.18})$$

Ein beliebiges Element \mathbf{X} der Abstandsalgebra $\mathcal{A}(\mathbf{J})$, darstellbar als Polynom $\mathbf{X} = p(\mathbf{G})$ vom Grad i in der Abstandsmatrix \mathbf{G} , hat Eigenwerte $\epsilon_k = p_i(\lambda_k)$.

C.2 Johnson-Graphen

Die *Johnson-Graphen* $J(n, p)$ besitzen eine einfache Darstellung mit Hilfe von Binärworten der Länge n , in denen p Bits auf Eins gesetzt sind. Sie werden auch als Binomialgraphen bezeichnet. Zwei Punkte sind genau dann benachbart, d.h. haben Abstand eins, wenn sie sich in genau zwei Bits unterscheiden². Durch Vertauschen von Null und Eins in den einzelnen Bits ändert sich der Graph nicht: die Graphen $J(n, p)$ und $J(n, n-p)$ sind isomorph. Einige Eigenschaften solcher Graphen sind nachfolgend aufgelistet:

Anzahl der Punkte	$\binom{n}{p}$
Anzahl der Kanten	$p(n-p)/2$
Valenz	$p(n-p)$
Durchmesser	$\min(p, n-p)$

²Beispiele sind in Abbildung 3.6 und 4.1 gezeichnet.

Die Strukturmatrizen $\mathbf{S}_0, \mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_d$ bilden eine irreduzible Darstellung der Abstandsalgebra von Johnson-Graphen. Ihre Elemente $(\mathbf{S}_k)_{ij} = s_{kij}$ sind die Strukturkonstanten

$$s_{kij} = \begin{cases} \delta_{kj} \binom{p}{k} \binom{n-p}{k} & \text{für } i = 0, \\ \sum_{r=r_{\min}}^{r_{\max}} \binom{p-i}{r} \binom{n-p-i}{r+k+j-p} \binom{i}{p-r-j} \binom{i}{p-r-k} & \text{für } i > 0 \end{cases} \quad (\text{C.19})$$

mit

$$\begin{aligned} r_{\min} &= \max(p-k-i, p-i-j, p-j-k, 0) \\ r_{\max} &= \min(p-k, p-i, p-j, n-k-i-j). \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

Die Strukturmatrix \mathbf{S} hat tridiagonale Gestalt:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0 & p(n-p) & & & 0 \\ 1 & (n-2) & (p-1)(n-p-1) & & \\ & 4 & 2(n-4) & \ddots & \\ & & 9 & \ddots & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & d^2 & d(n-2d) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.21})$$

Sie hat die Elemente

$$a_i = i^2, \quad b_i = i(n-2i), \quad c_i = (n-p-i)(p-i). \quad (\text{C.22})$$

Für die Koeffizienten (C.15) läßt sich sofort eine geschlossene Form finden:

$$k_J = \binom{p}{k} \binom{n-p}{k}. \quad (\text{C.23})$$

Behauptung: Die Strukturmatrix \mathbf{S} eines Johnson-Graphen $J(n, p)$ besitzt die $d+1$ verschiedenen Eigenwerte

$$\lambda_k = p(n-p) + k(k-n-1), \quad k = 0, \dots, d. \quad (\text{C.24})$$

Beweis: Sei der zu λ_k zugehörige Eigenvektor \mathbf{x}_k eine Linearkombination der Vektoren $\mathbf{r}_0 = (1, 1, \dots, 1)$, $\mathbf{r}_1 = (1, 2, 3, \dots, p)$, $\mathbf{r}_2 = (1, 4, 9, \dots, p^2)$, \dots , $\mathbf{r}_p = (1^p, 2^p, 3^p, \dots, p^p)$:

$$\mathbf{x}_k = \sum_{m=0}^p \alpha_{km} \mathbf{r}_m. \quad (\text{C.25})$$

Somit hat \mathbf{x}_k die Komponenten

$$(\mathbf{x}_k)_l = \sum_{m=0}^p \alpha_{km} (\mathbf{r}_m)_l = \sum_{m=0}^p \alpha_{km} l^m. \quad (\text{C.26})$$

Eingesetzt ergibt sich

$$\sum_{m=0}^d \alpha_{km} \left\{ i^2(i-1)^m + [i(n-2i) - \lambda_k] i^m + (n-p-i)(p-i)(i+1)^m \right\} = 0 \quad i = 1, \dots, d-1. \quad (\text{C.27})$$

Die einzelnen Zeilen der Eigenwertgleichung können nach Potenzen in i sortiert werden. Gleichheit erhält man, wenn die Eigenwerte die Form (C.24) besitzen. \square

Die Abstandsmatrix \mathbf{G} hat die gleichen Eigenwerte mit der Multiplizität

$$m(\lambda_k) = \frac{n+1-2k}{n+1} \binom{n+1}{k} \quad (\text{C.28})$$

Die Strukturmatrix \mathbf{S} besitzt für jeden Eigenwert λ_k einen Eigenvektor \mathbf{u}_k . In Standardform können seine Elemente $(\mathbf{u}_k)_i$ mit folgender Rekursionsformel berechnet werden:

$$(\mathbf{u}_k)_{i+1} = \frac{[\lambda_k - i(n-2i)] (\mathbf{u}_k)_i - (n-p-i-1)(p-i-1) (\mathbf{u}_k)_{i-1}}{(i+1)^2} \quad i = 1, \dots, d-1 \quad (\text{C.29})$$

mit

$$(\mathbf{u}_k)_0 = 1 \quad \text{und} \quad (\mathbf{u}_k)_1 = \lambda_k (\mathbf{u}_k)_0 \quad (\text{C.30})$$

Die Rekursionsformel ergibt sich direkt aus der Eigenwertgleichung $\mathbf{u}_k \mathbf{S} = \lambda_k \mathbf{u}_k$.

Die rechten Eigenvektoren werden mit Hilfe von (C.15) aus den linken Eigenvektoren berechnet. Für die rechten, zu λ_k gehörigen Eigenvektoren \mathbf{v}_k erhält man die Rekursion

$$(\mathbf{v}_k)_{i+1} = \frac{[\lambda_k - i(n-2i)] (\mathbf{v}_k)_i - i^2 (\mathbf{v}_k)_{i-1}}{(n-p-i)(p-i)}, \quad i = 1, \dots, d-1 \quad (\text{C.31})$$

mit

$$(\mathbf{v}_k)_0 = 1 \quad \text{und} \quad (\mathbf{v}_k)_1 = \frac{\lambda_k}{p(n-p)} (\mathbf{v}_k)_0. \quad (\text{C.32})$$

Behauptung: Die Projektoren \mathbf{P}_k auf die zum Eigenwert λ_k gehörenden rechten Eigenräume der Abstandsmatrix \mathbf{G} sind gegeben durch

$$\mathbf{P}_k = m(\lambda_k) \binom{n}{p}^{-1} \sum_{i=0}^d (\mathbf{v}_k)_i \mathbf{G}_i \quad (\text{C.33})$$

mit den rechten Eigenvektoren in Standardform \mathbf{v}_k der Strukturmatrix \mathbf{S} .

Beweis: Für beliebige Vektoren \mathbf{x} gilt nach Projektion \mathbf{P}_k auf dem zu λ_k gehörenden Eigenraum von \mathbf{G} :

$$\mathbf{G} \mathbf{P}_k \mathbf{x} = \lambda_k \mathbf{P}_k \mathbf{x}. \quad (\text{C.34})$$

Die Projektoren \mathbf{P}_k können in eine Linearkombination von Abstandsmatrizen \mathbf{G}_i zerlegt werden:

$$\begin{aligned}\mathbf{G}\mathbf{P}_k &= \mathbf{G} \sum_{i=0}^d (\mathbf{v}_k)_i \mathbf{G}_i = \sum_{i=0}^d (\mathbf{S}\mathbf{v}_k)_i \mathbf{G}_i \\ &= \lambda_k \sum_{i=0}^d (\mathbf{v}_k)_i \mathbf{G}_i = \lambda_k \mathbf{P}_k\end{aligned}\tag{C.35}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $(\mathbf{v}_k)_i$ sind die Komponenten der rechten Eigenvektoren \mathbf{v}_k der Strukturmatrix \mathbf{S} . Der Faktor vor der Summe in Gleichung (C.33) sorgt dafür, daß \mathbf{P}_k idempotent ist. Er ergibt sich zu

$$m(\lambda_k) \binom{n}{p}^{-1} = \frac{n+1-2k}{n+1} \binom{n+1}{k} \binom{n}{p}^{-1},\tag{C.36}$$

was mit Hilfe der Spur $\text{tr } \mathbf{P}_k = (\mathbf{v}_k)_0 \text{tr } \mathbf{G}_0$ gezeigt werden kann. \square

Die Rekursion (C.31) wurde in rationaler Arithmetik in C++ implementiert. Sie ist bei 32 bit-integer-Variablen bis $n = 20$ numerisch stabil. Für $n = 2, \dots, 10$ sind die rechten Eigenvektoren \mathbf{v}_k in Standardform und das Quadrat ihrer Norm nachfolgend aufgelistet. λ_k sind die zugehörigen Eigenwerte mit Multiplizität $m(\lambda_k)$.

$n = 2, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	1	1	1	1	2
1	-1	1	1	-1	2

$n = 3, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	2	1	1	1	2
1	-1	2	1	-1/2	5/4

$n = 4, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	3	1	1	1	2
1	-1	3	1	-1/3	10/9

$n = 4, p = 2:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$(\mathbf{v}_k)_2$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	4	1	1	1	1	3
1	0	3	1	0	-1	2
2	-2	2	1	-1/2	1	9/4

$n = 5, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	4	1	1	1	2
1	-1	4	1	-1/4	17/16

$n = 5, p = 2:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$(\mathbf{v}_k)_2$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	6	1	1	1	1	3
1	1	4	1	1/6	-2/3	53/36
3	-2	5	1	-1/3	1/3	11/9

$n = 6, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	5	1	1	1	2
1	-1	5	1	-1/5	26/25

$n = 6, p = 2:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$(\mathbf{v}_k)_2$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	8	1	1	1	1	3
1	2	5	1	1/4	-1/2	21/16
2	-2	9	1	-1/4	1/6	157/144

$n = 6, p = 3:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$(\mathbf{v}_k)_2$	$(\mathbf{v}_k)_3$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	9	1	1	1	1	1	4
1	3	5	1	1/3	-1/3	-1	20/9
2	-1	9	1	-1/9	-1/9	1	164/81
3	-3	5	1	-1/3	1/3	-1	20/9

$n = 7, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	6	1	1	1	2
1	-1	6	1	-1/6	37/36

$n = 7, p = 2:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$ v_k ^2$
0	10	1	1	1	1	3
1	3	6	1	3/10	-2/5	5/4
2	-2	14	1	-1/5	1/10	21/20

 $n = 7, p = 3:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$(v_k)_3$	$ v_k ^2$
0	12	1	1	1	1	1	4
1	5	6	1	5/12	-1/6	-3/4	127/72
2	0	14	1	0	-1/6	1/2	23/18
3	-3	14	1	-1/4	1/6	-1/4	83/72

 $n = 8, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$ v_k ^2$
0	7	1	1	1	2
1	-1	7	1	-1/7	50/49

 $n = 8, p = 2:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$ v_k ^2$
0	12	1	1	1	1	3
1	4	7	1	1/3	-1/3	11/9
2	-2	20	1	-1/6	1/15	929/900

 $n = 8, p = 3:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$(v_k)_3$	$ v_k ^2$
0	15	1	1	1	1	1	4
1	7	7	1	7/15	-1/15	-3/5	356/225
2	1	20	1	1/15	-1/6	3/10	101/90
3	-3	28	1	-1/5	1/10	-1/10	53/50

 $n = 9, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$ v_k ^2$
0	8	1	1	1	2
1	-1	8	1	-1/8	65/64

 $n = 8, p = 4:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$(v_k)_3$	$(v_k)_4$	$ v_k ^2$
0	16	1	1	1	1	1	1	5
1	8	7	1	1/2	0	-1/2	-1	5/2
2	2	20	1	1/8	-1/6	1/8	1	593/288
3	-2	28	1	-1/8	0	1/8	-1	65/32
4	-4	14	1	-1/4	1/6	-1/4	1	155/72

 $n = 9, p = 2:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$ v_k ^2$
0	14	1	1	1	1	3
1	5	8	1	5/14	-2/7	237/196
2	-2	27	1	-1/7	1/21	451/441

 $n = 9, p = 3:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$(v_k)_3$	$ v_k ^2$
0	18	1	1	1	1	1	4
1	9	8	1	1/2	0	-1/2	3/2
2	2	27	1	1/9	-7/45	1/5	436/405
3	-3	48	1	-1/6	1/15	-1/20	149/144

 $n = 9, p = 4:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$(v_k)_3$	$(v_k)_4$	$ v_k ^2$
0	20	1	1	1	1	1	1	5
1	11	8	1	11/20	1/10	-7/20	-4/5	83/40
2	4	27	1	1/5	-2/15	0	3/5	319/225
3	-1	48	1	-1/20	-1/20	1/8	-2/5	1889/1600
4	-4	42	1	-1/5	1/10	-1/10	1/5	11/10

 $n = 10, p = 1:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$ v_k ^2$
0	9	1	1	1	2
1	-1	9	1	-1/9	82/81

 $n = 10, p = 2:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$ v_k ^2$
0	16	1	1	1	1	3
1	6	9	1	3/8	-1/4	77/64
2	-2	35	1	-1/8	1/28	3189/3136

 $n = 10, p = 3:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(v_k)_0$	$(v_k)_1$	$(v_k)_2$	$(v_k)_3$	$ v_k ^2$
0	21	1	1	1	1	1	4
1	11	9	1	11/21	1/21	-3/7	92/63
2	3	35	1	1/7	-1/7	1/7	52/49
3	-3	75	1	-1/7	1/21	-1/35	1612/1575

$n = 10, p = 4:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$(\mathbf{v}_k)_2$	$(\mathbf{v}_k)_3$	$(\mathbf{v}_k)_4$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	24	1	1	1	1	1	1	5
1	14	9	1	7/12	1/6	-1/4	-2/3	15/8
2	6	35	1	1/4	-1/10	-1/20	2/5	247/200
3	0	75	1	0	-1/15	1/10	-1/5	949/900
4	-4	90	1	-1/6	1/15	-1/20	1/15	1247/1200

$n = 10, p = 5:$

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	$(\mathbf{v}_k)_0$	$(\mathbf{v}_k)_1$	$(\mathbf{v}_k)_2$	$(\mathbf{v}_k)_3$	$(\mathbf{v}_k)_4$	$(\mathbf{v}_k)_5$	$ \mathbf{v}_k ^2$
0	25	1	1	1	1	1	1	1	6
1	15	9	1	3/5	1/5	-1/5	-3/5	-1	14/5
2	7	35	1	7/25	-2/25	-2/25	7/25	1	1356/625
3	1	75	1	1/25	-2/25	2/25	-1/25	-1	252/125
4	-3	90	1	-3/25	1/50	1/50	-3/25	1	2537/1250
5	-5	42	1	-1/5	1/10	-1/10	1/5	-1	21/10

C.3 Die Johnson-Graphen $J(n, 1)$ und $J(n, 2)$

Wegen ihrer besonderen Bedeutung in Zusammenhang mit reduzierten Dichteoperatoren sind nachfolgend die Eigenschaften der Strukturmatrizen von den Johnson-Graphen $J(n, 1)$ und $J(n, 2)$ aufgelistet.

Der Johnson-Graph $J(n, 1)$ mit $n \geq 2$ besitzt die Strukturmatrix

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0 & n-1 \\ 1 & n-2 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.37})$$

Sie hat folgende Eigenwerte und -vektoren in Standardform:

k	Eigenwert λ_k	Multiplizität $m(\lambda_k)$	linker Eigenvektor \mathbf{u}_k	rechter Eigenvektor \mathbf{v}_k
0	$n-1$	1	$(1, n-1)$	$(1, 1)$
1	-1	$n-1$	$(1, -1)$	$\left(1, \frac{1}{1-n}\right)$

Die Abstandsmatrix \mathbf{G} besitzt die selben Eigenwerte mit den Multiplizitäten $m(\lambda_k)$:

Die Projektoren auf die Eigenräume der Abstandsmatrix \mathbf{G} sind

$$\mathbf{P}_0 = \frac{\mathbf{G} + \mathbf{I}}{n} \quad (\text{C.38})$$

$$\mathbf{P}_1 = \frac{(n-1)\mathbf{I} - \mathbf{G}}{n}. \quad (\text{C.39})$$

\mathbf{I} ist die n -dimensionale Einheitsmatrix.

Der Johnson-Graph $J(n, 2)$ mit $n \geq 4$ besitzt die Strukturmatrix

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0 & 2n-4 & 0 \\ 1 & n-2 & n-3 \\ 0 & 4 & 2n-8 \end{pmatrix} \quad (\text{C.40})$$

Mit Hilfe vom Multiplikationsgesetz (C.11) kann aus \mathbf{S} die Strukturmatrix \mathbf{S}_2 berechnet werden:

$$\mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & (n-2)(n-3) \\ 0 & 2(n-3) & (n-3)(n-4) \\ 2 & 4n-16 & (n-4)(n-5) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.41})$$

Die zu den Eigenwerten λ_k mit $k = 1, 2, 3$ gehörenden linken und rechten Eigenvektoren in Standardform \mathbf{u}_k und \mathbf{v}_k der Strukturmatrix \mathbf{S} , sowie die Multiplizitäten $m(\lambda_k)$ der Eigenwerte λ_k der Abstandsmatrix \mathbf{G} sind nachfolgend tabellarisch aufgelistet:

k	λ_k	$m(\lambda_k)$	\mathbf{u}_k	\mathbf{v}_k
0	$2n-4$	1	$\left(1, 2n-4, \frac{(n-2)(n-3)}{2}\right)$	$(1, 1, 1)$
1	$n-4$	$n-1$	$(1, n-4, 3-n)$	$\left(1, \frac{n-4}{2n-4}, \frac{2}{2-n}\right)$
2	-2	$\frac{n(n-3)}{2}$	$(1, -2, 1)$	$\left(1, \frac{1}{2-n}, \frac{2}{(n-2)(n-3)}\right)$

Die Projektoren auf die Eigenräume der Nachbarschaftsmatrix \mathbf{G} werden mit Gleichung (C.18) berechnet:

$$\mathbf{P}_0 = \frac{2}{n(n-1)} (\mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2) \quad (\text{C.42})$$

$$\mathbf{P}_1 = \frac{2}{n} \mathbf{G}_0 + \frac{n-4}{n(n-2)} \mathbf{G}_1 - \frac{4}{n(n-2)} \mathbf{G}_2 \quad (\text{C.43})$$

$$\mathbf{P}_2 = \frac{n-3}{n-1} \mathbf{G}_0 + \frac{3-n}{(n-1)(n-2)} \mathbf{G}_1 + \frac{2}{(n-1)(n-2)} \mathbf{G}_2. \quad (\text{C.44})$$

Literaturverzeichnis

- Avery, J.: 1976, *Creation and Annihilation Operators*, Mc Graw-Hill, New York.
- Bazaraa, M. S. und Shetty, C. M.: 1979, *Nonlinear programming*, Wiley, New York.
- Biggs, N.: 1974, *Algebraic Graph Theory*, Cambridge Univ. Press, London.
- Bjerhammar, A.: 1951, Rectangular reciprocal matrices with special reference to geodetic calculations, *Bull. Géodésique* Seite 188–220.
- Casida, M. E. und Harriman, J. E.: 1986, Geometry of density matrices. VI. Superoperators and unitary invariance, *Int. J. Quant. Chem.* **30**, 161–212.
- Coleman, A. J.: 1961, Structure of fermion density matrices, *Can. Math. Bull.* **4**, 209.
- Coleman, A. J.: 1963, Structure of fermion density matrices, *Rev. Mod. Phys.* **35**(3), 668–689.
- Coleman, A. J.: 1973, Two necessary conditions for fermion N -representability, *Rep. Math. Phys.* **4**, 113–129.
- Colmenero, F., del Valle, C. P., und Valdemoro, C.: 1993, Approximating q -order reduced density matrix in terms of the lower-order ones. I. General relations, *Phys. Rev. A* **47**(2), 971–978.
- Colmenero, F. und Valdemoro, C.: 1993, Approximating q -order reduced density matrix in terms of the lower-order ones. II. Applications, *Phys. Rev. A* **47**(2), 979–985.
- Colmenero, F. und Valdemoro, C.: 1994, Self-consistent approximate solution of the second-order contracted Schrödinger equation, *Int. J. Quant. Chem.* **51**, 369–388.
- Deumens, E., Öhrn, Y., und Weiner, B.: 1991, Coherent state formulation of multiconfiguration states, *J. Math. Phys.* **32**(5), 1166–1175.
- Dirac, P. A. M.: 1927, The quantum-theory of the emission and absorption of radiation, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **114**, 243.
- Donnelly, R. A.: 1979, On the fundamental difference between energy functionals based on first- and second-order density matrices, *J. Chem. Phys.* **71**, 2874–2879.
- Donnelly, R. A.: 1983, Properties of one-matrix functionals, in Keller und Gázquez (1983), Seite 89–125.
- Duch, W.: 1986, From determinants to spin eigenfunctions — a simple algorithm, *Int. J. Quant. Chem.* **30**, 799–807.
- Gel'fand, I. M. und Vilenkin, N. J.: 1964, *Generalized functions*, Band 4 von *Applications of harmonic analysis*, Academic Press, New York.
- Gilmore, R.: 1974, *Lie groups, Lie algebras, and some of their applications*, Wiley Interscience, New York.
- Glauber, R. J.: 1963, Coherent and incoherent states of the radiation field, *Phys. Rev.* **131**, 2766–2788.

- Greub, W.: 1978, *Multilinear Algebra*, Springer, New York.
- Greub, W. H. und Vanstone, J. R.: 1987, A basic identity in mixed exterior algebra, *Lin. Multilin. Algebra* **21**, 41–61.
- Guo, H. und Tang, A.-C.: 1983, Approach to N representability, *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 399–404.
- Harriman, J. E.: 1978a, Geometry of density matrices. I. Definitions, N matrices and 1 matrices, *Phys. Rev. A* **17**, 1249–1256.
- Harriman, J. E.: 1978b, Geometry of density matrices. II. Reduced density matrices and N representability, *Phys. Rev. A* **17**, 1257–1268.
- Harriman, J. E.: 1983, Density matrices, reduced density matrices, a geometric investigation of their properties, and applications to density functional theory, in Keller und Gázquez (1983), Seite 37–88.
- Hartree, D. R.: 1928, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89–132.
- Hecht, K. T.: 1987, *The Vector Coherent State Method and Its Application to Problems of Higher Symmetries*, Band 290 von *Lecture Notes in Physics*, Springer, Berlin.
- Hern, T. und Long, C.: 1991, Viewing Some Concepts and Applications in Linear Algebra, in W. Zimmermann und S. Cunningham (Herausgeber), *Visualization in Teaching and Learning Mathematics*, Band 19 von *MAA Notes*, Mathematical Association of America, Seite 173–190.
- Hestenes, D.: 1986, A unified language for mathematics and physics, in J. S. R. Chisholm und A. K. Common (Herausgeber), *Clifford Algebras and Their Applications in Mathematical Physics*, Reidel, Dordrecht, Seite 1–23.
- Husimi, K.: 1940, Some formal properties of the density matrix, *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.* **22**, 264–314.
- Jordan, P. und Klein, O.: 1927, Zum Mehrkörperproblem der Quantenmechanik, *Z. Physik* **45**, 751.
- Jordan, P. und Wigner, E. P.: 1928, Über das Paulische Äquivalenzverbot, *Z. Physik* **47**, 631–651.
- Keller, J. und Gázquez, J. L. (Herausgeber): 1983, *Density functional theory*, Band 178 von *Lecture Notes in Physics*, Springer, Berlin.
- Klauder, J. R. und Skagerstam, B.-S.: 1985, *Coherent States - Applications in Physics and Mathematical Physics*, World Scientific.
- Klin, M. C., Pöschel, R., und Rosenbaum, K.: 1988, *Angewandte Algebra*, Vieweg, Braunschweig.
- Kummer, H.: 1967, N -representability problem for reduced density matrices, *J. Math. Phys.* **8**(10), 2063–2081.
- Kummer, H., Absar, I., und Coleman, A. J.: 1977, Some aspects of the N -representability problem in finite dimensions. I. Operator endomorphisms which induce necessary conditions, *J. Math. Phys.* **18**(2), 329–334.
- Levy, M.: 1983, The constrained search approach, mapping to external potential, and virial-like theorems for electron-density and one-matrix energy-functional theories, in Keller und Gázquez (1983), Seite 9–35.
- Lieb, E. H.: 1981, Variational principle for many-fermion systems, *Phys. Rev. Lett.* **46**(7), 457–459.
- Löwdin, P. O.: 1955, Quantum theory of many-particle systems, *Phys. Rev.* **97**, 1509–1520.

- Löwdin, P. O.: 1983, On the Sanibel coefficients in the expansion of spin-projected Slater determinants, *Int. J. Quant. Chem.* **24**, 729–745.
- Luenberger, D. G.: 1984, *Linear and nonlinear programming*, Addison-Wesley, Reading.
- McWeeny, R.: 1960, Some recent advances in density matrix theory, *Rev. Mod. Phys.* **32**(2), 335–369.
- Mølmer, K. und Slowikowski, W.: 1988, A new Hilbert space approach to the multimode squeezing of light, *J. Phys. A* **21**, 2565–2571.
- Moore, E. H.: 1920, On the reciprocal of the general algebraic matrix, *Bull. Amer. Math. Soc.* **26**, 394–395.
- von Neumann, J.: 1927, Wahrscheinlichkeitstheoretischer Aufbau der Quantenmechanik, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen IIa* Seite 245–272.
- von Neumann, J.: 1932, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Springer, Berlin.
- Pauli, W.: 1940, The connection between spin and statistics, *Phys. Rev.* **58**, 716–722.
- Pauncz, R.: 1989, Sanibel coefficients revisited, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **199**, 257–263.
- Penrose, R.: 1955, A generalized inverse for matrices, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **51**, 406–413.
- Percus, J. K. und Rotenberg, A.: 1962, Exact eigenfunctions of angular momentum by rotational projection, *J. Math. Phys.* **3**(5), 928–932.
- Perelomov, A. M.: 1972, *Comm. Math. Phys.* **26**, 222.
- Perelomov, A. M.: 1986, *Generalized Coherent States and Applications*, Springer, Berlin.
- Sasaki, F.: 1965, Eigenvalues of fermion density matrices, *Phys. Rev. B* **138**, 1338–1342.
- Slowikowski, W.: 1988, Ultracoherence in Bose algebras, *Adv. Appl. Math.* **9**, 377–427.
- Smith, V. H. und Harris, F. E.: 1969, Projection of exact spin eigenfunctions, *J. Math. Phys.* **10**(4), 771–778.
- Sun, C.-C., Li, X.-Q., und Tang, A.-C.: 1984a, Lie Algebra and unitarily invariant decomposition of hermitean operators, *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 653–666.
- Sun, C.-C., Li, X.-Q., und Tang, A.-C.: 1984b, On the unitarily invariant decomposition of hermitean operators, *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 1045–1054.
- Surján, P. R.: 1989, *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*, Springer, Berlin.
- Tang, A.-C. und Guo, H.: 1983, Characteristic operators and unitarily invariant decomposition of hermitean operators, *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 217–226.
- Thouless: 1960, Stability conditions and nuclear rotations in the Hartree-Fock theory, *Nucl. Phys.* **21**(6), 225–232.
- Valdemoro, C.: 1992, Approximating the second-order reduced density matrix in terms of the first-order one, *Phys. Rev. A* **45**(7), 4462–4467.
- Valone, S. M.: 1980, Consequences of extending 1 matrix energy functionals from pure-state representable to all representable 1 matrices, *J. Chem. Phys.* **73**, 1344–1349.
- Vanstone, J. R.: 1980, Some new identities in mixed exterior algebra, *C. R. Math. Rep. Acad. Sci. Can.* **2**(5), 269–271.
- Vanstone, J. R.: 1983, The Poincaré map in mixed exterior algebra, *Canad. Math. Bull.* **26**(2), 129–136.
- Vanstone, J. R.: 1984a, A canonical decomposition in mixed exterior algebra, *Can. J. Math.* **36**(2), 361–373.

- Vanstone, J. R.: 1984b, More new identities in mixed exterior algebra, *C. R. Math. Rep. Acad. Sci. Can.* **6**(4), 217–220.
- Yang, C. N.: 1962, Concept of off-diagonal long-range order and the quantum phases of liquid He and of superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 694–704.
- Zeng, Z. H. und Sun, C. C.: 1986, The projection operators of SU(2) and the Sanibel coefficients, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.* **19**, 79–92.
- Zeng, Z.-H. und Sun, C.-C.: 1987, The unitarily invariant decomposition of hermitean operators, in R. Erdahl und V. H. Smith (Herausgeber), *Density matrices and density functionals*, Reidel, Dordrecht, Seite 115–139.

Symbolverzeichnis

Räume

\mathbb{R}	Körper der reellen Zahlen
\mathbb{C}	Körper der komplexen Zahlen
\mathcal{H}	Hilbertraum
$\Lambda\mathcal{H}$	Äußere Algebra von Zustandsvektoren 10
$\vee\mathcal{H}$	Symmetrische Algebra von Zustandsvektoren 89
$\Delta\mathcal{H}$	Diagonalalgebra von Operatoren 20
\mathcal{F}_k	Kern der Kontraktion $i(t^k)$ 25
\mathcal{G}_q	Unterraum von $\Delta\mathcal{H}$, der von Übergangselementen mit Bra-Ket-Abstand q aufgespannt wird 30
\mathcal{E}^N	Menge der N -Dichteoperatoren 15
\mathcal{P}^N	Menge der N -Dichteoperatoren von reinen Zuständen 15
\mathcal{E}_N^p	Menge der N -darstellbaren p -Operatoren 63
\mathcal{P}_N^p	Menge der N -vektordarstellbaren p -Operatoren 63
S_n	Symmetrische Gruppe

Produkte

\oplus	direkte Summe von Räumen
\otimes	kartesisches Produkt (Tensorprodukt) von Räumen
\wedge	Grassmann-Produkt von Zustandsvektoren 10
\lrcorner	inneres Produkt von Zustandsvektoren 32
	gemischtes inneres Produkt auf Operatoren 21
$\langle \cdot \cdot \rangle$	Skalarprodukt von Zuständen 11,89
$\langle \cdot, \cdot \rangle$	Spurprodukt von Operatoren 20
\vee	symmetrisches Produkt 89
$ \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N\rangle$	antisymmetrische N -Elektronenzustände 7
$ 1\rangle, \bar{1}\rangle, \bar{k}_i\rangle$	Spinorbitale
\mathbf{x}^k	μ -Potenz von $x \in \Delta\mathcal{H}$ 20
\circ	Kompositionsprodukt auf $\Delta\mathcal{H}$ 20
$\mathbf{x}^{(k)}$	Kompositionspotenzen von $x \in \Delta\mathcal{H}$ 21

Operatoren und Superoperatoren

$a_i^\dagger, a_i, b_i^\dagger, b_i$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren 8
t^p	Identität von $\Delta^p\mathcal{H}$ 35

ρ, ρ_Ψ	Dichteoperatoren	
Γ	reduzierter 2-Dichteoperator	
γ	reduzierter 1-Dichteoperator	
z_K	Einelektronenprojektoren	27
I, K, L, \dots	geordnete Zahlentupel	36
$\mu(t^k), i(t^k)$	Expansion und Kontraktion	21
$\lambda_a(x), \rho_a(x)$	Derivationen auf $\Delta\mathcal{H}$	23
\hat{a}	Derivation auf $\Lambda\mathcal{H}$	15
$D(x)$	Poincaré-Abbildung auf $\Delta\mathcal{H}$	24
B_k	Superoperator der Expansion gefolgt von der Kontraktion	32
\bar{B}_k	Superoperator der Kontraktion gefolgt von der Expansion	32
A, B, C, \dots	Matrizen	
G_i	Abstandsmatrizen	33, 108
$(A)_{K,L}$	Blöcke von blockdiagonalen Matrizen	
H_{red}	reduzierter Hamiltonoperator	18

Sonstige Symbole

$\text{diff}(K, L)$	Abstand von Indexmengen	30
$\text{sdiff}(K, L)$	Spinabstand von Indexmengen	53
$\text{diag}(a, b, c, \dots)$	Diagonalmatrix mit den Elementen a, b, c, \dots	
\inf	Infimum	17
$\text{tr } x$	Spur von einem Operator	20
$\text{rang } x$	Rang von einem Operator	26
$\ x\ $	Hilbert-Schmidt-Norm von Operatoren	69
x^\dagger	Adungierter Operator zu x	
x^{-1}	Inverser Operator zu x	
$x^\#$	Pseudoinverser Operator zu x	36, 105

Sachverzeichnis

A

- Abstand 30, 108
- Abstandsalgebra 34, 109
- Abstandsmatrix 53, 108
- abstandstransitiv 108
- Algebra
 - äußere 10
 - gemischte äußere 19
 - Grassmann- 10
 - symmetrische 89
- k -Anteil 100
- Antisymmetrie 7

B

- Bedingungen für Darstellbarkeit 63
- Binärdarstellung 6, 13, 43
- Blatt 11
- Boson 7

C

- CI-Koeffizient 11

D

- Darstellbarkeitsproblem 63
- Derivation 15, 23, 24
- Diagonalalgebra 28
- Diagonalalgebra $\Delta \mathcal{H}$ 20
- Dichtematrix 6
- Dichteoperator 6, 14
- direkte Summe 8, 10
- Durchmesser 108

E

- Eigenvektor 110
- Einheitsoperator 21, 96
- Endomorphismus 22, 67
- Entropie 72
- Erwartungswert 6, 16, 24

- Erzeuger 9
- Expansion 25, 28

F

- Fermion 7
- Fockoperator 77
- Fockraum 8

G

- Grad 10, 21
- Graph 47, 108
- Grassmann-Produkt 10

H

- Hartree-Fock-Näherung 18, 26, 76
- hinreichende Bedingung 65, 73
- Homomorphismus 67

I

- i -Abbildung 22
- Identität der Komposition 21, 96
- Indexmengen 11, 28
- inneres Produkt 90

J

- Johnson-Graph 47, 111

K

- Keilprodukt 10
- kohärenter Zustand 83, 91
- Kompositionsprodukt 20, 98
- Konfiguration 11
- Kontraktion 25, 28, 98
- Kronecker-Symbol 9

L

- Lösung des N -Darstellbarkeitsproblems
 - formale 64
 - praktische 64

M

Mehrelektronenoperator 14
 Metrik 108
 Multilineare Operatoralgebra 19
 Multivektor 8
 μ -Produkt 20, 22

N

N -Darstellbarkeitsproblem 17
 notwendige Bedingung 64, 65

O

Operatoralgebra 19, 96
 Operatorendomorphismus 67
 Orbital 5
 Ortsdarstellung 5
 Ortsfunktion 5

P

Pauli-Prinzip 7
 Paulimatrix 50
 Permutante 8, 90
 Permutationssymmetrie 6
 Poincaré-Abbildung 23, 97
 Positivität 74
 μ -Potenz 20, 96
 Produkt
 äußeres 10
 gemischtes äußeres 20
 gemischtes inneres 22
 Grassmann- 10
 inneres 12
 μ -Produkt 20
 Pseudoinverse 36, 105

Q

Q-Bedingung 65
 Quasispin 57

R

Rang 26
 reduzierende Basis 61
 reduzierter Dichteoperator 18, 24, 66
 Referenzzustand 83

S

Sanibel-Koeffizient 55
 Singularwert 104
 Skalarprodukt 5, 11, 12, 20, 90, 97
 Slaterdeterminante 8
 Spinabstand 53
 Spinfunktion 5
 Spinorbital 5, 49
 Spur 20
 Stabilitätsgruppe 83
 Standardform 110
 Strukturkonstante 109, 112
 Strukturmatrix 34, 109
 Superoperator 19
 symmetrische Algebra 89

T

Tensorprodukt 6
 Thouless-Zustand 84

U

unitare Transformation 18, 67, 84

V

Vakuumzustand 8, 89
 Valenz 108
 Variationsverfahren 76
 p -Vektor 10
 Vektordarstellbarkeitsproblem 63
 verallgemeinerte Inverse 105
 Vernichter 9

Z

Zahldarstellung 90
 zerlegbar 26
 Zustandsfunktion 5
 Zustandsvektor 5
 zweite Quantisierung 8