

# Greenfunktionen und Quasiteilchen in der Quantenchemie

Untersuchungen anhand von zwei exakt lösba-  
ren Modellen

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Münch, Walter Friedrich

**Publication date:**

1971

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090237>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

**Diss. Nr. 4705**

**Greenfunktionen und Quasiteilchen  
in der Quantenchemie;  
Untersuchungen anhand von zwei exakt  
lösbaren Modellen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

**WALTER FRIEDRICH MÜNCH**

dipl. Phys. ETH  
geboren am 16. August 1940  
von Zürich

Angenommen auf Antrag von  
Prof. H. Primas, Referent  
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1971

## Z U S A M M E N F A S S U N G

Zuerst wird eine geraffte Uebersicht über den formalen Apparat der Greenfunktionenmethode in der Form gegeben, in welcher er beim allgemeinen molekularen Vielelektronenproblem für reine Zustände zur Anwendung gelangt.

Sodann befassen wir uns mit der Spektralzerlegung und den analytischen Eigenschaften der Fouriertransformierten der  $1$ -Greenfunktion, was für die darauf folgende Diskussion der Möglichkeit einer Einführung von Quasielektronen in Molekülen erforderlich ist.

Den Problemkreis der Quasielektronen bei molekularen Systemen untersuchen wir in qualitativer Weise unter Benützung der groben Struktur der Spektren der molekularen, elektronischen Hamiltonoperatoren in der Born-Oppenheimer-Approximation. Dabei gehen wir auch auf die Gründe zeitlicher Dämpfungseigenschaften in den Greenfunktionen ein. Es erweist sich aus dieser Diskussion als nicht ausgeschlossen, dass der Erfolg von "Independent Particle Models" bei Molekülen durch das Quasielektronenkonzept, beruhend auf den Greenfunktionen, erklärt werden kann. Ob dies in konkreten Fällen tatsächlich zutrifft, müsste jeweils durch weitere spezielle Untersuchungen, auch numerischer Art, abgeklärt werden. Die allgemeine Anwendbarkeit eines solchen Quasielektronenkonzeptes bei Molekülen ist vorläufig noch ungewiss.

Hernach diskutieren wir zwei exakt lösbare Modelle:

Hauptzweck der Betrachtung des MODELLS I (Zwei gekoppelte Fermifelder) ist, den Formalismus der Greenfunktionen anhand eines exakt lösbaren Modells zu erproben. Dabei erweist sich der Masseoperator selbst in diesem einfachen

Modell, verglichen mit der  $l$ -Greenfunktion, als relativ komplizierte Grösse. Dies könnte zu Zweifeln Anlass geben, ob die Einführung eines Masseoperators im allgemeinen und insbesondere bei molekularen Systemen zweckmässig ist.

Weiterhin berechnen wir die  $l$ -Greenfunktion in verschiedenen Spezialfällen explizite. Es zeigt sich dabei, dass das Verhalten der  $l$ -Greenfunktion unter verschiedenen Bedingungen sehr stark ändern kann. Bei der Diskussion konzentrieren wir uns besonders auf die Zeit- und Frequenzabhängigkeit der  $l$ -Greenfunktionen im Hinblick auf eine mögliche Anwendung des Quasipartikelbildes.

Dieses Modell erlaubt uns auch, durch Approximationsverfahren (Gauss-Approximation und Störungsrechnung) gewonnene Greenfunktionen mit den entsprechenden exakten Funktionen zu vergleichen. Ebenso ist es möglich, die niedrigste Approximation des Masseoperators, welche auf der abgeschirmten Wechselwirkung basiert, ohne weitere Näherung anzugeben und an einem Beispiel zu prüfen. Alle Approximationsverfahren erweisen sich als nur in einem beschränkten Rahmen brauchbar.

Das MODELL II (Spin  $\frac{1}{2}$  in Wechselwirkung mit einem Bosonensystem) steht der Wirklichkeit etwas näher als das Modell I, und kann im thermodynamischen Gleichgewicht untersucht werden.

Es ist möglich, die  $l$ -Greenfunktion für den Spin  $\frac{1}{2}$  exakt zu berechnen. Sie erweist sich als fastperiodische, also ungedämpfte Funktion der Zeit. Jedoch kann der Fall eintreten, dass der Betrag der Greenfunktion für wachsende Zeiten zunächst auf sehr kleine Werte verglichen mit Eins abfällt, und erst nach sehr langer Zeit, der Wiederkehrzeit, erneut wesentlich von Null abweicht. Dann dürfen wir das System näherungsweise als dissipativ ansehen, obwohl es

nach aussen abgeschlossen ist. Für eine bestimmte Situation kann die mittlere Wiederkehrzeit des Systems abgeschätzt werden.

Aus diesem Modell wird deutlich, dass bei grossen Molekülen mit kompliziertem Kerngerüst die Anwendung der Born-Oppenheimer-Approximation zu einer völlig unrichtigen Wiedergabe des Dissipationsverhaltens der molekularen elektronischen Greenfunktionen führen kann.