

Technische Universität München  
Fakultät für Physik  
Physikdepartment T 38

Störungsreihen für die nichtadiabatische Kopplung in  
Systemen mit durchschneidenden Potentialflächen

**Florian Dufey**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. D. Menzel

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. S. Fischer  
2. Univ.-Prof. Dr. W. Domcke  
3. Univ.-Prof. Dr. H. Friedrich

Die Dissertation wurde am 25. 4. 2002 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 25. 6. 2002 angenommen.



*Meinen Eltern*



*Er hielt inne und betrachtete die Reihe von Haufen, in welche die Drahtseilbahn eingestürzt war. Die Sonne ging zur Ruhe, die Schatten wurden länger. Sorbas riß die Augen auf, als ob er sich plötzlich an etwas erinnerte. Er blickte mich an und legte nach seiner Gewohnheit die Hand auf den Mund.  
„Oh, là là! Chef!“ sagte er. „Hast du gesehen, wie die Funken flogen?“*

Alexis Sorbas  
NIKOS KAZANTZAKIS



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Eindimensionale Durchschneidung</b>	<b>13</b>
2.1	Problemdefinition . . . . .	13
2.2	Diabatische Basis . . . . .	18
2.3	Adiabatische Basis . . . . .	27
2.3.1	BW-Störungstheorie . . . . .	27
2.3.2	Energien . . . . .	30
2.3.3	Renormierter Störparameter . . . . .	43
2.4	Selbstadjungierte Erweiterung . . . . .	51
2.5	Experimentelle Spektren . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Erweiterung</b>	<b>65</b>
3.1	Aharonov-Bohm-Effekt . . . . .	65
3.2	Konische Durchschneidungen . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Numerik</b>	<b>77</b>
4.1	Theorie . . . . .	77
4.2	Beschreibung des Algorithmus . . . . .	81
4.3	Padé-Approximation . . . . .	85
4.4	Numerische Beispiele . . . . .	90
4.4.1	Modellsysteme . . . . .	90
4.4.2	Harmonische Oszillatoren . . . . .	95
4.4.3	Henon-Heiles-System . . . . .	99
4.4.4	Verkoppelte Morse-Oszillatoren . . . . .	100
4.4.5	H <sub>2</sub> -Molekül . . . . .	103
4.4.6	Resonanzzustände . . . . .	105
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Supersymmetrie</b>	<b>123</b>

<b>B Konstanten</b>	<b>129</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>143</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Plakativ fragt Primas [1] in einem Buch, über den wissenschaftstheoretischen Kontext der Quantenchemie, woher es denn komme, daß wir das Wasserstoffmolekülkation  $\text{H}_2^+$  als ein sehr stabiles Molekül ansehen und für dieses von einem Gleichgewichtsabstand der Kerne sprechen, während wir die Frage nach dem Gleichgewichtsabstand der Elektronen im Wasserstoffanion  $\text{H}^-$  als sinnlos erachten, obwohl beide Systeme formal durch denselben Hamiltonoperator beschrieben werden, nur eben mit vertauschten Massen der Teilchen. Er schließt, daß erst die Born-Oppenheimer-Näherung als 0. Ordnung einer singulären Entwicklung um den Grenzfall unendlicher Kernmassen uns das für die Chemie so fundamentale Konzept der Molekülstruktur liefert bzw. es uns gestattet, die Kerndynamik klassisch zu beschreiben, ähnlich wie bei dem Übergang von der relativistischen zur nichtrelativistischen Quantenmechanik die Teilchenzahl als neue erhaltene Größe erscheint.

Auch zu Beginn vieler Artikel, die quantenchemische Probleme eher unter einem numerischen denn einem philosophischen Gesichtspunkt betrachten, wird angemerkt, daß man im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung arbeite, wobei dann üblicherweise auf die Arbeit von Born und Oppenheimer [2] von 1927 verwiesen wird. Kutzelnigg bemerkte hierzu, daß so dieser Artikel einerseits zu einem der am häufigsten zitierten und andererseits zu einem der am wenigsten gelesenen und verstandenen Artikel geworden sei. Dabei firmieren unter der Namenskombination „Born-Oppenheimer“ eine ganze Reihe verschiedener Methoden und Prozeduren zur adiabatischen Separation. Ballhausen und Hansen [3],

die sich bemühten, Ordnung in die Nomenklatur dieser Methoden zu bringen, bemerken hierzu: „The loose words „Born-Oppenheimer“ when used without clear definitions, may be a hindrance rather than a help in understanding important points“. Die Separation von Kern- und Elektronenbewegung wurde dabei bereits zum Erscheinungszeitpunkt des Artikels von Born und Oppenheimer wie selbstverständlich benutzt, z. B. in dem Artikel von Heitler und London [4] zur chemischen Bindung. Die Born-Oppenheimer-Näherung erweist sich also als ein ubiquitäres Konzept, wobei der Verdienst von Born und Oppenheimer weniger darin besteht, diese in die Chemie eingeführt, sondern eine systematische Entwicklung angegeben zu haben, die es auch erlaubt, die Güte der Näherung abzuschätzen. Die feinen Unterschiede zwischen den verschiedenen adiabatischen Separationsansätzen werden dabei erst wichtig, wenn man gezwungen ist, über diese hinauszugehen.

Wir werden uns in dieser Arbeit an den Sprachgebrauch Ballhausens und Hansens halten. Für einen kritischen Vergleich der verschiedenen Nomenklaturen, sowie eine schöne Einführung in die verschiedenen adiabatischen Approximationen, sei weiterhin der Artikel von Azumi und Matsuzaki [5] empfohlen.

Wenn der Ausdruck „Born-Oppenheimer-Näherung“ also schon nicht einheitlich definiert ist, so gilt dies erst recht für den des „Zusammenbruchs“ der Born-Oppenheimer-Näherung, dessen Betrachtung in einem speziellen Fall, das Thema dieser Arbeit darstellt. Konsequenterweise werden wir deshalb im folgenden das Wort „Zusammenbruch“ weitgehend vermeiden. Es erscheint uns angebracht, zunächst einmal die verschiedenen Born-Oppenheimer-Prozeduren zu erklären und aufzuzeigen, wo dabei Probleme auftreten können und wo es notwendig wird, über die Born-Oppenheimer-Näherung hinauszugehen.

In Lehrbüchern der Quantenchemie wird die Born-Oppenheimer-Näherung meist nur knapp unter vornehmlich numerischen Gesichtspunkten abgehandelt und diese Abhandlungen schließen oft mit der Feststellung, daß die Born-Oppenheimer-Näherung es aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen Elektronen und Kernen gestatte, die Kerndynamik von der Elektronenbewegung zu separieren. Dies ist zwar richtig, aber wir können uns die Frage stellen, ob man damit viel gewonnen hat. Naiv könnte man nämlich argumentieren, daß in den meisten Molekülen die Anzahl der Elektronen wesentlich größer ist als die Anzahl

der Kerne, so daß die Born-Oppenheimer-Separation nur zu einer geringfügigen Reduktion der Dimensionalitäten der zu lösenden Probleme führt. Der springende Punkt hierbei ist jedoch, daß die Wechselwirkung der Elektronen untereinander rein abstoßend ist, so daß mean-field-Methoden wie die Hartree-Fock- oder auch die Kohn-Sham-Methode gute 0. Näherungen für die Elektronenwellenfunktionen liefern und Korrelationseffekte als relativ kleine Störung behandelt werden können. Wie sehr diese Näherungen davon abhängen, daß die Wechselwirkung der Teilchen untereinander rein abstoßenden Charakter hat, zeigt das Beispiel Supraleitung. Dort resultieren aus der Elektron-Phonon-Kopplung schwach anziehende effektive Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Dies führt zur Bildung von Cooper-Paaren und damit ist es nicht mehr möglich, das Elektronengas als eine Fermi-Flüssigkeit von Quasi-Teilchen zu behandeln. Interessanterweise ist dabei die Elektron-Phonon-Kopplung selbst ein nichtadiabatischer Effekt [6, 7]. Eine Störungsentwicklung um  $\kappa = 0$  wird also sehr singulären Charakter haben. Genau eine solche Störungsentwicklung führten Born und Oppenheimer jedoch aus. Wir werden die Störungsentwicklung in dem Parameter  $\kappa$  daher als Born-Oppenheimer-Entwicklung bezeichnen. Sie beschränkten sich dabei auf zweiatomige Moleküle und trieben die Störungsentwicklung nur soweit, daß sie damit die hierarchische Struktur von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsspektren erklären konnten. Die entsprechende Wellenfunktion 0. Ordnung entspricht dabei im modernen Sprachgebrauch nicht der Born-Oppenheimer-adiabatischen Näherung, sondern der sogenannten crude-adiabatischen Näherung (siehe unten).

Singuläre Störungstheorie war damals noch absolutes Neuland. Erst ein halbes Jahrhundert später zeigten Combes et al. [8–10] mathematisch rigoros, daß die Born-Oppenheimer-Entwicklung für zweiatomige Moleküle tatsächlich eine asymptotische Entwicklung im Sinne von Poincaré darstellt und später, daß dies auch für mehratomige Moleküle der Fall ist [11, 12]. Dabei bereitet besonders die Singularität der Coulombpotentiale Schwierigkeiten. Hagedorn [13, 14] konnte mit der Methode der multiplen Skalen erstmals allgemeine Ausdrücke für beliebige Ordnungen in dem Störparameter  $\kappa$  angeben. Hagedorn [15] hat auch eine Born-Oppenheimer-Entwicklung für Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung eingeführt.

Diese klassische Born-Oppenheimer-Entwicklung beinhaltet in 0. Ordnung nicht

nur eine adiabatische Separation der elektronischen von den Kernfreiheitsgraden, sondern auch eine WKB-artige Entwicklung in den Kernkoordinaten. Letztere bereitet nicht nur zusätzliche Probleme, sondern ist in molekularen Systemen oft nur schlecht zu rechtfertigen, obwohl die adiabatische Näherung bereits gut ist.

In numerischen Rechnungen wird deshalb meistens eine andere, auf dem Variationsprinzip basierende Methode zur adiabatischen Separation angewandt. Diese geht ebenfalls auf einen Artikel Borns<sup>1</sup> zurück [17], welcher wenig später in englischer Übersetzung in dem Buch von Born und Huang [18] erschien. Die dort eingeführte Näherung wird – wohl auch um eine mehrfache Belegung des Begriffs Bornsche Näherung zu vermeiden – Born-Huang-Näherung genannt. Dabei bestimmt man zunächst für alle möglichen Kernkonfigurationen die Lösungen  $\phi_j(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  der Schrödingergleichung

$$H^{\text{el}}\phi_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = V_j(\mathbf{x})\phi_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (1.1)$$

des sogenannten elektronischen oder auch „clamped-nuclei“-Hamiltonoperators

$$H^{\text{el}} = T^{\text{el}} + U(\mathbf{x}, \mathbf{y}). \quad (1.2)$$

Der Vektor  $\mathbf{y}$  bezeichne hierbei die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten, der Vektor  $\mathbf{x}$  die der Kernkoordinaten.  $T^{\text{el}}$  ist hier der kinetische Energieoperator der Elektronen und  $U$  beschreibt die Coulombwechselwirkung der Elektronen und Kerne. Die Funktionen  $V_j(\mathbf{x})$  sind die Born-Oppenheimer-Potentiale. Mit dem Ansatz  $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \psi_{jk}(\mathbf{x})\phi_j(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  minimiert man dann im Sinne eines Variationsproblems den Energieerwartungswert des totalen Hamiltonoperators

$$H \equiv T^{\text{nuc}} + H^{\text{el}}, \quad (1.3)$$

wobei  $T^{\text{nuc}}$  der kinetische Energieoperator der Kerne ist. Dies führt zu einer Schrödingergleichung für die effektive Kernwellenfunktion  $w(\mathbf{x})$ ,

$$\{T^{\text{nuc}} + V_j(\mathbf{x}) + C_j(\mathbf{x})\}\psi_{jk}(\mathbf{x}) = E_{jk}\psi_{jk}(\mathbf{x}). \quad (1.4)$$

---

<sup>1</sup>Diese Näherung wurde interessanterweise bereits kurz vor Erscheinen des Artikels von Born und Oppenheimer von Slater [16] beschrieben, fand damals aber anscheinend keine Beachtung.

Die Funktion  $C_j(\mathbf{x}) = \langle \phi_j | T^{\text{nuc}} | \phi_j \rangle_{\mathbf{y}}$  ist die sogenannte Diagonalkorrektur. Das Skalarprodukt umfaßt dabei nur die Integration über die elektronischen Freiheitsgrade  $\mathbf{y}$ . Die so bestimmten Funktionen  $\psi_{jk}(\mathbf{x})$  und Energien  $E$  definieren die Born-Huang-adiabatische Näherung. Vernachlässigt man die Diagonalkorrektur in Gleichung (1.4), so definiert dies die Born-Oppenheimer-adiabatische Näherung im engeren Sinne.

Entwickelt man die mit diesen Variationsfunktionen berechneten Energieerwartungswerte in eine Reihe nach dem Parameter  $\kappa$ , so findet man, daß die Abweichung von den exakten Energieeigenwerten im Falle der Born-Oppenheimer-Näherung 4. Ordnung in  $\kappa$  sind, während Abweichungen im Falle der Born-Huang-Näherung erst in 6. Ordnung auftreten. Deshalb wird die Born-Huang-Näherung oft als die bessere der beiden Näherungen angesehen. Wir werden jedoch zeigen, daß in Durchschneidungssituationen, wo die Entwicklung nach  $\kappa$  ohnehin ihren Sinn verliert, diese Einschätzung nicht richtig ist. Unter Durchschneidung verstehen wir hierbei, daß zwei oder im allgemeinen  $n$  elektronische Wellenfunktionen an einer bestimmten Kernkonfiguration energetisch entartet oder fast entartet sind, da sich dann die entsprechenden elektronischen Potentialflächen an dieser Stelle berühren oder sehr nahe kommen (d. h.  $V_i(x_0) \simeq V_j(x_0)$ ). In diesen Situationen wird die exakte Wellenfunktion nicht gut durch eine Variationswellenfunktion beschrieben, die sich von nur einer elektronischen Wellenfunktion  $\phi_j(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  ableitet. Dies bezeichnet man als den Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung. Im allgemeinen wird die Wellenfunktion jedoch auch in solchen Situationen durch eine Funktion

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_j \psi_{jk}(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (1.5)$$

gut beschrieben, wobei mit  $j$  gerade über die  $n$  (fast-)entarteten elektronischen Zustände summiert wird. Die Variationsrechnung mit diesen Funktionen führt auf ein System von  $n$  verkoppelten Schrödingergleichungen für die Funktionen  $\psi_{jk}(\mathbf{x})$ . Wir werden diese Näherung detailliert im Abschnitt 4.1 erörtern, so daß wir hier auf Einzelheiten verzichten. Die Kopplung zwischen diesen Gleichungen rührt dabei von nichtadiabatischen Termen  $A_{ij}(\mathbf{x}) = \langle \phi_j | \nabla_{\mathbf{x}} | \phi_i \rangle_{\mathbf{y}}$  her. Wenn sich die betrachteten elektronischen Zustände nicht durchschneiden, sind diese Funktionen beschränkt. Berücksichtigt man diese Terme störungstheoretisch, so folgt,

daß die sich ergebende Störungsreihe einen endlichen Konvergenzradius hat [19], sich im Vergleich mit der bereits besprochenen Born-Oppenheimer-Entwicklung also wohlverhält<sup>2</sup>.

Bis in die siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurden deshalb Raten für strahlungslose Prozesse gerne mit Fermis Goldener Regel – also störungstheoretisch in niedrigster Ordnung – berechnet [22–28]. In diesen Arbeiten wurde zu meist auch die Condon-Näherung [29] verwendet, d. h. die Ortsabhängigkeit der nichtadiabatischen Terme  $A_{ij}(\mathbf{x})$  wurde vernachlässigt. Diese Näherung ist gut im Falle vermiedener Durchschneidungen mit großer Aufspaltung der Potentialflächen. Als man jedoch, teilweise auch aufgrund der sprunghaft angewachsenen Rechnerleistung, mit Quantenchemieprogrammen einen besseren Überblick über die Potentialflächen auch elektronisch angeregter Zustände gewann, wurde erkenntlich, daß in vielen photochemischen Prozessen der entscheidende Schritt nicht ein relativ langsamer strahlungsloser Übergang aufgrund einer vermiedenen Durchschneidung ist, sondern daß die Reaktionspfade durch, aufgrund ihrer Geometrie „konisch“ genannte, echte Durchschneidungen verlaufen [30–34], so daß ein Wechsel der Potentialflächen im Femtosekundenbereich [35] möglich ist. Dieser Typ von Durchschneidungen war zwar in Jahn-Teller-Systemen [36, 37] schon lange bekannt, neu war jedoch, daß diese Durchschneidungen auch in Systemen ohne spezielle Symmetrien auftreten. Zu dieser Klasse von photochemischen Prozessen zählen auch biologisch wichtige, wie die Isomerisierung von Polyenen wie Rhodopsin [38–43] während des Sehprozesses und die Vitamin-D-Synthese [44].

Interessanterweise wurden nichtadiabatische Effekte, wie z. B. Raten strahlungsloser Prozesse, kaum je störungstheoretisch berechnet<sup>3</sup>. Ein Grund hierfür liegt

---

<sup>2</sup>Sutcliffe [11, 20] hat allerdings darauf hingewiesen, daß man, damit ein Variationsverfahren überhaupt angewandt werden kann, die Schwerpunktsbewegung des Moleküls abtrennen muß, da diese ein rein kontinuierliches Spektrum erzeugt. Die verbleibenden Koordinaten sind kollektive interne Koordinaten, welche nicht für alle Kernkonfigurationen wohldefiniert sind. Dies kann erhebliche Probleme bei der Definition der Born-Oppenheimer- oder Born-Huang-Näherung bereiten (vergleiche aber Ref. [21]). In der klassischen Born-Oppenheimer-Entwicklung treten diese Probleme nicht auf, da die Punkte, an denen diese Koordinatensysteme schlecht definiert sind, sich in klassisch verbotenen Regionen befinden und deshalb nur zu exponentiell kleinen Korrekturen anlaß geben, welche in der Störungsreihe also gar nicht erscheinen.

<sup>3</sup>Das unseres Wissens einzige Beispiel, in dem störungstheoretisch nichtadiabatische Effekte für Zustände in einer konischen Durchschneidungssituation berücksichtigt wurden, stammt von Slonczewski [45]. Dieser schätzt die Lebensdauern sogenannter Slonczewski-Resonanzen unter Verwendung der Goldenen Regel in der Condon-Approximation ab. Diese Näherung ist

wohl darin, daß an echten Durchschneidungen die nichtadiabatischen Kopplungen  $A_{ij}(\mathbf{x})$  divergieren. Es scheint generell die Auffassung vorzuherrschen, daß diese Divergenzen daher störungstheoretisch nicht behandelt werden können. Speziell Wagner [46] hat hierzu Argumente gesammelt. Er berechnet dabei Erwartungswerte des ungestörten Hamiltonoperators mit Eigenfunktionen des totalen Hamiltonoperators, konstatiert, daß diese divergieren und schließt daraus, daß es auch nicht möglich sei, eine Störungsentwicklung durchzuführen. Tatsächlich ist diese Situation aber generisch im Falle unbeschränkter Störungen. So führt z. B. ein Deltapotential als Störung zu einer Unstetigkeit der Ableitung der gestörten Wellenfunktion, so daß die Erwartungswerte des kinetischen Energieoperators divergent sind. Nichtsdestoweniger ist die resultierende Störungsreihe für dieses Beispiel sogar analytisch (vergleiche Abschnitt 2.3.1). Ähnliche Argumente wie die Wagners, führten auch Köppel [47, 48] zu der Aussage, daß die Born-Oppenheimer-Näherung für die Momente eines Spektrums divergente Ergebnisse liefert. In Abschnitt 2.5 werden wir zeigen, daß die korrekten spektralen Momente in Born-Oppenheimer-Näherung mit den endlichen spektralen Momenten übereinstimmen, die Köppel als „Momente in Franck-Condon-Näherung“ bezeichnet. Für das experimentell gut untersuchte Beispiel des Photoelektronenspektrums von Kohlendioxid [49–51] werden wir analytische Ausdrücke für die spektralen Momente als Funktion des Störparameters finden.

In Abschnitt 2.3.2 werden wir die Störungsreihe für ein Durchschneidungsproblem zweier elektronischer Zustände in Abhängigkeit von einer Kernkoordinate aufstellen und untersuchen. Diese wird sich allerdings wesentlich von der Störungstheorie für Situationen mit stark vermiedenen Durchschneidungen unterscheiden. So variieren die Funktionen  $A_{ij}(\mathbf{x})$  stark mit  $\mathbf{x}$ , so daß wir nicht in Condon-Näherung arbeiten können. Das Hauptproblem wird darin bestehen, die Störungsentwicklung so zu gestalten, daß sich die stärksten Divergenzen in jeder Ordnung gegenseitig auslöschen. Wir werden zeigen (vergleiche auch Referenz [52]), daß sich auch an echten Durchschneidungen analytische Störungsreihen ergeben und wir diese in dem betrachteten speziellen Fall sogar in allen Ordnungen aufsummieren können. Diese Argumentation läßt sich auch auf koni-

---

aber nur für Zustände 0. Ordnung gerechtfertigt, für die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Durchschneidungspunkt verschwindet.

sche Durchschneidungen übertragen (Abschnitt 3.2). Im Mehrdimensionalen tritt dabei ein neues Phänomen auf: Umläuft ein Wellenpaket adiabatisch den Durchschneidungspunkt, so gewinnt es zusätzlich zur dynamischen Phase noch eine geometrische Phase von  $\pi$ . Dieser Sachverhalt wurde im Falle konischer Durchschneidungen zwar schon früh von Longuet-Higgins [53] bemerkt, aber erst von Berry [54–57] wurde diese Phase als Charakteristikum jeder adiabatischen Bewegung erkannt. Ein anderes Beispiel für das Auftreten dieser Phase liefert der sogenannte Aharonov-Bohm-Effekt [58], in dem die geometrische Phase nicht auf eine Durchschneidung, sondern auf einen magnetischen Flußschlauch zurückzuführen ist. Das zugrundeliegende Problem ist dabei mathematisch wesentlich einfacher als das der konischen Durchschneidung. Wir werden deshalb am Beispiel des Aharonov-Bohm-Effektes zeigen, daß die Summation der Störungsreihe mit dem magnetischen Vektorpotential  $A$  als Störung die richtige geometrische Phase liefert.

Man mag sich fragen, welche Alternativen es zur Rechnung in einer adiabatischen Darstellung gibt. Eine wäre die Rechnung in einer crude-adiabatischen Basis<sup>4</sup>, die jedoch für eine beschränkte Anzahl an Basiszuständen nur recht ungenaue Ergebnisse liefert. Eine andere Möglichkeit besteht darin, zwar weiterhin in dem von den  $n$  adiabatischen Zuständen  $\phi_j(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  aufgespannten Teilraum zu arbeiten, jedoch in diesem mittels einer unitären Transformation  $\mathbf{S}^+(\mathbf{x})$  zu einer alternativen Basis überzugehen. Die Divergenzen der Größen  $A_{ij}(\mathbf{x})$  an Durchschneidungen rühren offensichtlich daher, daß sich der Charakter der adiabatischen Basisfunktionen am Durchschneidungspunkt sprunghaft ändert. Man definiert deshalb sogenannte diabatische Basisfunktionen  $\phi_j^{\text{DIA}}$  durch die Bedingung, daß die Elemente  $A_{ij}^{\text{DIA}}(\mathbf{x}) \equiv \langle \phi_j^{\text{DIA}} | \nabla_{\mathbf{x}} | \phi_i^{\text{DIA}} \rangle_{\mathbf{y}}$  der Matrix  $\mathbf{A}^{\text{DIA}}$  verschwinden, oder zumindest sehr klein sein sollen [59]. Diese Matrix  $\mathbf{A}$  der Elemente  $A_{ij}(\mathbf{x})$  transformiert sich dabei wie  $\mathbf{A}^{\text{DIA}} = \mathbf{A} + \mathbf{S}[\nabla_{\mathbf{x}}, \mathbf{S}^+]$ . Durch die Bedingung

$$\mathbf{A}^{\text{DIA}} = 0 \tag{1.6}$$

ist die Transformation  $\mathbf{S}^+$  und damit die diabatische Basis, bis auf eine globa-

---

<sup>4</sup>In der crude-adiabatischen Näherung hängen die elektronischen Basiszustände nicht von den Kernkoordinaten ab, vielmehr verwendet man als elektronische Basis die Zustände  $\phi_j(\mathbf{x}_0)$  zu einer festen Kernkonfiguration  $\mathbf{x}_0$ .

le Eichtransformation festgelegt. Die Größe  $\mathbf{A}$  besitzt Matrixcharakter bezüglich der elektronischen Zustände und zugleich Vektorcharakter, wobei die Dimension dieses Vektors durch die Zahl der Kernkoordinaten gegeben ist. Die Transformation  $\mathbf{S}$  hat zwar ebenfalls Vektorcharakter bezüglich der elektronischen Zustände, ist aber eine skalare Funktion der Kernkoordinaten. Hängt das betrachtete Problem also von mehr als einer Kernkoordinate ab, kann das Gleichungssystem (1.6) überbestimmt sein. Mead et al. [60–62] zeigten, daß die verallgemeinerte Rotation von  $\mathbf{A}$  verschwinden muß, damit es möglich ist, eine streng diabatische Basis einzuführen.

In Abschnitt 2.2 werden wir für das Zweizustandsproblem mit nur einer Kernkoordinate das nichtadiabatische Störungsproblem in der diabatischen Basis formulieren und lösen. In der Tat sind praktisch alle Modelle, die numerischen Berechnungen für Durchschneidungsprobleme zugrunde gelegt wurden [37, 48, 53, 63–66], in einer diabatischen Basis formuliert. Für mehrdimensionale Probleme wird die Rotationsbedingung allerdings nicht erfüllt sein, so daß keine streng diabatische Basis existiert. Es ist aber möglich, zumindest die an einer konischen Durchschneidung divergenten Anteile der Matrix  $\mathbf{A}$  durch eine Basistransformation zu eliminieren. Die Basis, die man so erhält, wird „quasidiabatisch“ genannt. Auch wenn Baer [67, 68] u. a. mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen an einigen einfachen Molekülen glaubt, zeigen zu können, daß in diesen eine vollständige diabatische Separation von Potentialflächen, die eine konische Durchschneidung aufweisen, möglich ist, erscheint es doch attraktiv, auf die Berechnung der diabatischen Basis zu verzichten und direkt in der adiabatischen Basis zu arbeiten, zumal in den letzten Jahren die Berechnung der nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente mit Standard-Quantenchemieprogrammen routinemäßig durchführbar ist [69–73]. In Abschnitt 2.4 werden wir denn auch zeigen, daß der totale Hamiltonoperator auch an einer echten Durchschneidung in einer adiabatischen Basis definiert werden kann, ohne schlecht definierte Limiten für die nichtadiabatische Kopplung betrachten zu müssen.

Im Zusammenhang mit der Störungstheorie erscheint uns ein Artikel von Špirko et al. [74] besonders erwähnenswert. Diese Autoren untersuchten an einem einfachen Zweizustandsmodell für eine vermiedene Durchschneidung mit nur einer Kernkoordinate numerisch, wie gut die nichtadiabatische Störungsreihe für Born-

Huang-adiabatische Zustände in 0. Ordnung im Vergleich mit der entsprechenden Störungsreihe für diabatische Zustände konvergiert. Sie verwendeten dabei eine von Hutson und Howard [75] vorgeschlagene Methode zur Konstruktion der Störungsreihe, die auf eine Entwicklung der Resolventen in Zustände 0. Ordnung verzichtet und stattdessen die langsame Koordinate diskretisiert. Während Hutson und Howard jedoch nur die Korrekturen niedrigster Ordnung berechnen, erweiterten Špirko et al. deren Algorithmus soweit, daß sie die Störungsreihe bis zu praktisch beliebig hoher Ordnung berechnen konnten. Außer für sehr kleine Aufspaltungen der Potentialkurven, fanden sie, daß die auf der adiabatischen Näherung basierende Störungsentwicklung wesentlich bessere Konvergenzeigenschaften aufweist. Trotzdem gingen sie in Fällen, wo die Störungsentwicklung basierend auf der Born-Huang-Basis aufgrund zufälliger Entartungen nicht konvergierte, zu einer Darstellung über, die weder rein diabatisch noch rein adiabatisch war. Wir werden zeigen (Abschnitt 4.4.5, vergleiche auch Ref. [76]), daß sich in solchen Situationen durch den Übergang zu einem Störungsschema, welches zwischen der Born-Huang- und der Born-Oppenheimer-Aufteilung in Störung und ungestörten Hamiltonoperator approximiert, Störungsreihen ergeben, die mindestens ebenso gut konvergieren. Dabei kommt uns zugute, daß die Born-Oppenheimer-Näherung eine untere Grenze, die Born-Huang-Näherung hingegen eine obere Grenze zumindest für die Grundzustandsenergie liefert [77]. Diese beiden adiabatischen Approximationen sind also in gewisser Weise komplementär zueinander.

In einer Reihe von Artikeln [78–80] wenden Špirko et al. die Methode von Hutson und Howard auf Vielzustandsprobleme aus unterschiedlichen Bereichen der Molekülphysik an, z. B. auf die Beschreibung von Fermi-Resonanzen in Wasserisotopomeren. In diesen Fällen ist die Konstruktion der diabatischen Basis mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden und wurde von Špirko et al. auch nicht durchgeführt. Wir werden sehen, daß sich in Situationen, in denen diese Autoren Schwierigkeiten hatten, im Rahmen einer auf der Born-Huang-Näherung basierenden Störungstheorie konvergente Ergebnisse zu erhalten, wir ohne irgendeinen Mehraufwand unter Verwendung einer alternativen adiabatischen Basis sehr genaue Energieeigenwerte berechnen können. Špirko et al. [80] benutzten die Methode von Hutson und Howard auch zur Berechnung nichtadiabatischer Zerfallsraten schwingungsangeregter van-der-Waals-Komplexe. Wir werden stattdessen

in Abschnitt 4.4.6 ein elektronisches Prädissoziationsproblem [81] betrachten, für welches Brems et al. [82] bereits mit anderen Methoden die Lebensdauern von Resonanzzuständen bestimmt hat.

Die Bestimmung von Zerfallsraten und Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen elektronischen Zuständen ist ein sehr altes Problem. Zener [83] bestimmte die Übergangswahrscheinlichkeit in einem Zweiniveausystem bereits 1932 unter der Annahme, daß die Kernbewegung klassisch beschrieben werden könne. Die entsprechenden Lösungen des Problems unter der Annahme, daß die Kernbewegung semiklassisch behandelt werden kann, stammen von Landau [84] und Stueckelberg [85,86], die asymptotische Methoden verwendeten. Im adiabatischen Grenzfall, d. h. bei großer Aufspaltung der Potentialflächen und kleiner Kerngeschwindigkeit, findet man, daß die Übergangswahrscheinlichkeit nur exponentiell klein ist [87,88]. Bereits Landau hat versucht, in diesem Grenzfall die Übergangswahrscheinlichkeit störungstheoretisch zu berechnen. Dabei erhielt er zwar in niedrigster Ordnung die richtige exponentielle Abhängigkeit, jedoch nicht den richtigen Vorfaktor 1, sondern  $\pi/3$ . Dies wurde lange Zeit als Paradoxon erachtet, da man wegen der Kleinheit der störungstheoretischen Korrektur erwartete, bereits in 1. Ordnung das korrekte Ergebnis zu erhalten. Die Situation wurde von Dykhne [89] sowie von Davis und Pechukas [90] untersucht, die dieses Verhalten mit der Unstetigkeit der Wellenfunktion an den komplexen Durchschneidungspunkten erklären. Später gelang es dann Berry [91,92], die höheren Terme der nichtadiabatischen Störungsreihe im adiabatischen Grenzfall explizit zu berechnen und zu zeigen, daß der Vorfaktor in höherer Ordnung tatsächlich gegen 1 konvergiert. Wir werden in Abschnitt 2.3.3 ein entsprechendes Problem im diabatischen Grenzfall, d. h. für echte Durchschneidungen, finden. Vernachlässigt man hier, daß nicht nur die nichtadiabatische Störung divergent, sondern auch die Wellenfunktion unstetig ist, unterschätzt man die Störung um einen Faktor  $\pi/4$ . Wir werden zeigen, wie die Berücksichtigung der Unstetigkeit der Wellenfunktion zu einer Renormierung des Störparameters führt, welcher dann den korrekten Vorfaktor liefert.

In der vorliegenden Arbeit werden wir uns vom Speziellen zum Allgemeineren vorarbeiten: So betrachten wir in Kapitel 2 ein einfaches Modell für die Durchschneidung zweier elektronischer Zustände als Funktion nur einer Koordinaten. Dieses Modell hat den Vorteil, explizit lösbar zu sein und wir werden diese Lösungen ana-

lytisch sowohl in der diabatischen Basis als auch durch Summation der nichtadiabatischen Störungsreihe konstruieren. In Kapitel 3 erweitern wir diese Störungstheorie auf Systeme, die von mehr als einer Kernkoordinate abhängen, speziell auf konische Durchschneidungssituationen. Schließlich berechnen wir in Kapitel 4 numerisch die störungstheoretischen Korrekturen, die sich aus der Berücksichtigung der nichtadiabatischen Kopplung ergeben. Wir betrachten dort zwar wiederum nur Modelle mit einer adiabatischen Koordinate, beschränken aber weder die Zahl der verkoppelten Zustände noch deren Potentiale und nichtadiabatische Kopplungen, so daß wir auch vermiedene Durchschneidungen von Zuständen zulassen.

# Kapitel 2

## Analytische Behandlung der nichtadiabatischen Verkopplung zweier sich schneidender Zustände in einer Dimension

### 2.1 Definition des Problems

Betrachten wir einen Hamiltonoperator, welcher zwei elektronische Zustände beschreibt, die durch einen (massengewichteten) Vibrationsfreiheitsgrad  $x$  miteinander verknüpft sind. In einer diabatischen Basis laute dieser

$$H^{\text{DIA}} = \left( -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) \right) \sigma_0 + f(x) \sigma_1 - g(x) \sigma_3. \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\sigma_0$  die  $2 \times 2$ -Einheitsmatrix und die  $\sigma_i$  mit  $i = 1, 2, 3$  sind Pauli-Matrizen. Die diagonalen Potentiale  $V_0(x)$  und  $g(x)$ , sowie die außerdiagonale Kopplung  $f(x)$  seien zunächst beliebig. Weiterhin definieren wir die Projektoren auf die Eigenzustände  $\alpha \equiv (1, 0)^T$  und  $\beta \equiv (0, 1)^T$  von  $\sigma_3$  zu  $\sigma_{\alpha/\beta} = \frac{1}{2}(1 \pm \sigma_3)$ . Wir führen eine Variable  $\zeta$  ein, welche die beiden Werte  $\alpha$  und  $\beta$  annehmen kann. Ist  $\zeta = \alpha/\beta$ , so sei  $\bar{\zeta} = \sigma_2 \zeta = \beta/\alpha$ , d. h. wir vereinbaren, daß die gequerte Größe gerade den inversen Wert der ungestrichenen Größe annehme.

Wir transformieren nun den Hamiltonoperator (2.1) mit der unitären Transformation

$$S = \exp(iP(x)\sigma_2), \quad (2.2)$$

wobei

$$P(x) = \frac{1}{2} \arctan \frac{f(x)}{g(x)} \quad (2.3)$$

sei. So gelangen wir zu dem Hamiltonoperator in der adiabatischen Darstellung

$$H = S^+ H^{\text{DIA}} S = H^{\text{BO}} + H^{\text{NA}}. \quad (2.4)$$

Diesen haben wir in den Born-Oppenheimer-Hamiltonoperator

$$H^{\text{BO}} = \left( -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) \right) \sigma_0 - \sqrt{f^2(x) + g^2(x)} \sigma_3 = H_\alpha \sigma_\alpha + H_\beta \sigma_\beta \quad (2.5)$$

und in einen nichtadiabatischen Anteil

$$H^{\text{NA}} = -S^+ \left[ \frac{d^2}{dx^2}, S \right] = \{p, P'(x)\sigma_2\} + (P'(x))^2 \sigma_0 \quad (2.6)$$

mit  $p \equiv -i\frac{d}{dx}$  aufgespalten. Die Ableitung der Funktion  $P(x)$  hängt dabei mit der bereits in der Einleitung eingeführten nichtadiabatischen Funktion  $A_{12}(x)$  über  $A_{12}(x) = -iP'(x)$  zusammen. Der Abstand der BO-Potentiale beträgt  $2\sqrt{f^2(x) + g^2(x)}$ . Ist dieser Abstand an einem Punkte  $x_0$  minimal aber ungleich Null, so sprechen wir von einer vermiedenen Durchschneidung. Ist er Null, so berühren sich die beiden adiabatischen Potentialflächen in diesem Punkt, wir sprechen dann von einer echten Durchschneidung. Offensichtlich muß dazu sowohl  $f(x_0) = 0$  und  $g(x_0) = 0$  gelten. Im allgemeinen ist es unwahrscheinlich, daß zwei verschiedene Funktionen ein und derselben Variablen am selben Punkt verschwinden; man spricht von einem „Durchkreuzungsverbot“ [93]. Dies ändert sich, wenn das betrachtete System zusätzliche Symmetrien aufweist. In diesem Falle sind echte Durchschneidungen auch in Systemen mit nur einem Freiheitsgrad möglich. Beispiele hierfür sind der sogenannte Renner-Teller-Effekt für Biegemoden linearer Moleküle und der  $E \times \beta$ -Jahn-Teller-Effekt in Molekülen mit vierzähliger Symmetrieachse. Anders sieht es aus, wenn man mehr als einen Frei-

heitsgrad hat. Ist das System zumindest zeitumkehrsymmetrisch, gibt es keinen Grund, der ein gleichzeitiges Verschwinden von  $f$  und  $g$  verbieten würde. Die dabei auftretenden Berührungspunkte der adiabatischen Potentialflächen werden konische Durchschneidungen genannt.

Im folgenden werden wir den Ursprung des Koordinatensystems so wählen, daß er mit dem (vermiedenen) Durchschneidungspunkt zusammenfällt, d. h.  $x_0 = 0$  (dies heißt nicht, daß es nicht mehrere Durchschneidungspunkte geben könnte. Wir können diese aber unabhängig voneinander betrachten). Des weiteren läßt sich durch eine globale Drehung  $\exp(iw\sigma_2)$  mit geeignet gewählter Phase  $w$  stets erreichen, daß  $f(x_0) = 0$ . An der vermiedenen Durchschneidung gilt  $\frac{d}{dx}(f^2 + g^2)(x_0) = 4(f(0)f'(0) + g(0)g'(0)) = 4g(0)g'(0) = 0$ , so daß dann auch  $g'(0) = 0$  ist. In generischen Fällen ohne Symmetrie werden allerdings sowohl  $f'(0)$  als auch  $g(0)$  nicht verschwinden. Wie bereits angemerkt, bilden sowohl der Renner-Teller-Effekt, als auch der  $E \times \beta$ -Jahn-Teller-Effekt eine Ausnahme, da bei diesen  $g(0) = 0$ . Im Falle des Renner-Teller-Effektes verschwindet sogar  $f'(0)$ . Dieser Fall wird deshalb im weiteren nicht betrachtet. Wir wollen uns zunächst auf Situationen mit nur einer Durchschneidung beschränken. Dann können wir stets annehmen, daß  $g(x) \geq 0$ . Es ist dabei auch in generischen Fällen nicht ungewöhnlich, daß  $\epsilon \equiv g(0)$  sehr klein ist.

Im folgenden werden wir die verschiedenen Beiträge in der nichtadiabatischen Kopplung (2.6) analysieren: Der Antikommutator auf der rechten Seite von (2.6) stellt eine impulsabhängige Kopplung der elektronischen Zustände dar. Der zweite Term ist nicht impulsabhängig und ergibt auch diagonale Beiträge zum Potential.

Diese nichtadiabatischen Terme (2.6) sind eigentlich gutartig, solange  $g(x) \neq 0$ : Wir können dann für die Funktion  $P'(x)$  eine obere Schranke finden. Der Operator proportional zu  $(P'(x))^2$  ist damit beschränkt. Andererseits ist der Operator  $p$  in  $\{p, P'\}$  zwar unbeschränkt, jedoch relativ zu dem kinetischen Energieoperator und damit auch bezüglich  $H^{\text{BO}}$  beschränkt (zum Begriff der relativen Beschränktheit, siehe z. B. [19, 77]). Diese Eigenschaft überträgt sich auf den Term  $\{p, P'\sigma_2\}$ . Betrachten wir den Hamiltonoperator

$$H^{\text{BO}} + \eta_1 \{p, P'\sigma_2\} + \eta_2 (P'(x))^2 \sigma_0, \quad (2.7)$$

so werden sowohl die Eigenenergien, als auch die Resolvente dieses Operators selbst, für genügend kleine Beträge der Störparameter  $\eta_1$  und  $\eta_2$  analytische Funktionen dieser Parameter sein. Die Störungsreihe (SR), die sich für die Eigenenergien ergibt, hat dann einen endlichen Konvergenzradius. Im Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  werden die nichtadiabatischen Terme  $P'(x)$  sehr spitze Funktionen, die, zumindest lokal bei  $x = 0$ , lorentzartig sind und deren Höhe – und damit auch obere Schranke – proportional zu  $1/\epsilon$  divergieren. Das Auftreten dieser Divergenzen ist offensichtlich auf das Verschwinden von  $g(x)$  an der Stelle  $x = 0$  zurückzuführen. Wir werden uns deshalb auf Hamiltonoperatoren (2.1) beschränken, für die  $g(x) = \epsilon = \text{const.}$  Damit wird aus (2.3)

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} P(x) = \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \arctan \frac{f(x)}{\epsilon} = \frac{\pi}{4} \text{sgn}(f(x)). \quad (2.8)$$

Für sehr kleine Werte von  $\epsilon$  hat die Kopplung  $P'(x)$  dann die Form einer Lorentzkurve,

$$\begin{aligned} P'(x) &= \frac{1}{2} \frac{\epsilon}{f^2(x) + \epsilon^2} f'(x) \\ &\sim \frac{1}{2} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2} \\ &\equiv \frac{\pi}{2} \delta_\gamma(x), \end{aligned} \quad (2.9)$$

mit der Breite  $\gamma = \epsilon/f'(0)$ . Für die nichtadiabatische Kopplung (2.6) ergibt sich so

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} H^{\text{NA}} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{2} \{p, \delta_\gamma(x) \sigma_2\} + \left( \frac{\pi}{2} \delta_\gamma(x) \right)^2 \sigma_0 \right). \quad (2.10)$$

Es ist nicht einfach zu sehen, ob dieser Limes für den Hamiltonoperator überhaupt definiert ist. Die Funktion  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} P'(x) = \frac{\pi}{2} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \delta_\gamma(x)$  kann vielleicht noch als Diracs Deltafunktion interpretiert werden, aber der diagonale Term  $(P'(x))^2$  würde dann wie das Quadrat einer Deltafunktion divergieren. Betrachten wir die Konvergenzradien der SR in den unabhängigen Parametern  $\eta_1$  und  $\eta_2$  für die Eigenenergien, so gehen diese mit  $\epsilon$  gegen 0. Wir können allerdings noch hoffen, daß es durch eine geeignete Verkopplung der Störparameter, indem wir diese als Funktionen  $\eta_1(\eta)$  und  $\eta_2(\eta)$  nur noch eines Parameters  $\eta$  betrachten, zu einer Auslöschung von Divergenzen innerhalb jeder Ordnung von  $\eta$  im

Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  kommt. Dann könnten auch die SR in  $\eta$ , z. B. für die Eigenenergien, in diesem Limes einen endlichen Konvergenzradius aufweisen. Dabei verdient folgender Sachverhalt, auf den zuerst Teller [94] hingewiesen hat, besondere Beachtung: Die nichtdiagonalen impulsabhängigen nichtadiabatischen Kopplungen liefern erst ab zweiter Ordnung ST einen Beitrag zur Energie. Dieser ist dann aber von gleicher Größenordnung wie der Beitrag des diagonalen nichtadiabatischen Terms, da jeder Ausdruck  $P'(0)$  von der Größenordnung  $1/\epsilon$  ist. Wollen wir erreichen, daß diese Terme sich zumindest teilweise aufheben, müssen wir offenbar  $\eta_2 \propto \eta_1^2$  wählen. Wir erreichen dies am einfachsten, indem wir in (2.6)  $P(x)$  durch  $\eta P(x)$  ersetzen. Der nichtadiabatische Term lautet also nun

$$\begin{aligned} H_\eta^{\text{NA}} &= -S_\eta^+ \left[ \frac{d^2}{dx^2}, S_\eta \right] \\ &= \{p, \eta P'(x)\sigma_2\} + (\eta P'(x))^2 \sigma_0, \end{aligned} \quad (2.11)$$

wobei

$$S_\eta \equiv \exp(i\eta P(x)\sigma_2). \quad (2.12)$$

Wir erhalten den verallgemeinerten Hamiltonoperator

$$H_\eta = H^{\text{BO}} + H_\eta^{\text{NA}} = (p\sigma_0 + \eta P'(x)\sigma_2)^2 + V_0(x)\sigma_0 - \sqrt{f^2(x) + g^2(x)}\sigma_3. \quad (2.13)$$

Für  $\eta = 1$  reduziert sich der Ausdruck (2.11) auf (2.6), während die nichtadiabatische Kopplung für  $\eta = 0$  ganz verschwindet, so daß sich der gesamte Hamiltonoperator (2.13) auf den BO-Operator (2.5) reduziert.

In Abschnitt 2.3.2 werden wir zeigen, daß die unbeschränkten Terme, die von dem diagonalen nichtadiabatischen Term stammen, tatsächlich exakt von Beiträgen des impulsabhängigen Teils der Kopplung in jeder Ordnung ST separat kompensiert werden<sup>1</sup>.

Als ein Beispiel betrachten wir den Fall  $V_0(x) = x^2/4 + 1$ ,  $f(x) = x$  und  $g(x) = 0$ . Für  $\eta = 1$  sind die Potentiale parabelförmig mit den Scheitelpunkten bei  $x = \lambda = \pm 2$  (Wir werden in Abschnitt 2.5 dieses Problem auch für

---

<sup>1</sup>Es sei noch angemerkt, daß der ursprüngliche Hamiltonoperator (2.1) für  $g(x) = 0$  durch die Transformation  $\tilde{S} = \exp(-i\sigma_2\pi/4)$  diagonalisiert wird. Für  $\eta \neq 1$  ist dies nicht mehr der Fall.

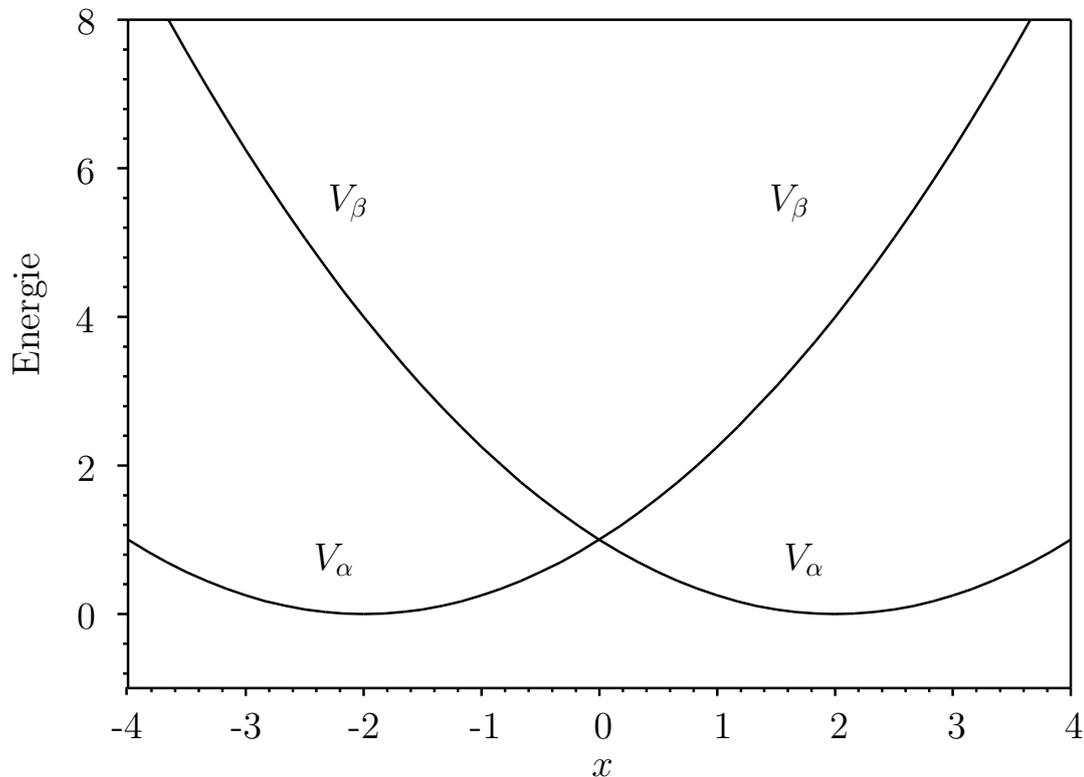


Abbildung 2.1: Die adiabatischen Potentiale  $V_{\alpha/\beta}(x)$  des Operators (2.1) mit  $V_0(x) = x^2/4 + 1$ ,  $f(x) = x$  und  $g(x) = 0$ .

andere Werte des Verschiebungsparameters  $\lambda$  betrachten) . Die adiabatischen Potentiale, welche per Definition nicht von  $\eta$  abhängen, unterscheiden sich in der Verknüpfung der Zweige bei  $x = 0$ , so daß ein W-förmiges unteres und ein V-förmiges oberes Potential resultieren,  $V_{\alpha/\beta} = x^2/4 + 1 \mp |x| = 1/4 \cdot (|x| \mp 2)^2$ . Diese Potentiale sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

## 2.2 Lösung in der diabatischen Basis

Wir können den totalen, nun von  $\eta$  abhängigen Hamiltonoperator (2.13) auch in der diabatischen Basis darstellen. Die Transformation von der adiabatischen auf die diabatische Basis wird durch den unitären Operator (2.12) vermittelt. Damit

erhalten wir

$$H_\eta^{\text{DIA}} = S_\eta H_\eta S_\eta^+ = \left( -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) \right) \sigma_0 - \sqrt{f^2(x) + g^2(x)} (-\sin(2\eta P(x)) \sigma_1 + \cos(2\eta P(x)) \sigma_3). \quad (2.14)$$

Im folgenden werden wir annehmen, daß  $g(x) = 0$  und daß  $f'(x) > 0$ . Dann lautet (2.14)

$$H_\eta^{\text{DIA}} = \left( -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) \right) \sigma_0 + \sin\left(\eta \frac{\pi}{2}\right) f(x) \sigma_1 - \cos\left(\eta \frac{\pi}{2}\right) |f(x)| \sigma_3. \quad (2.15)$$

Dabei ergibt sich die Transformation  $S_\eta$  aus (2.8) zu

$$S_\eta \equiv \exp\left(i\eta \frac{\pi}{4} \operatorname{sgn}(f(x)) \sigma_2\right) = \left\{ \begin{array}{ll} T^+ & : x < 0 \\ T & : x > 0 \end{array} \right\} \quad (2.16)$$

und damit

$$T = \cos\left(\eta \frac{\pi}{4}\right) \sigma_0 + i \sin\left(\eta \frac{\pi}{4}\right) \sigma_2. \quad (2.17)$$

Wir bemerken, daß der Hamiltonoperator (2.15) in  $\eta$  periodisch ist mit einer Periodenlänge von 4. Die Energieeigenwerte hingegen sind Funktionen von  $|\eta|$  und haben deshalb eine Periodenlänge von 2.

Die nichtadiabatischen Kopplung (2.7) und (2.8) ist nur am Durchschneidungspunkt singulär und von Null verschieden. Damit fällt der totale Hamiltonoperator (2.4) in adiabatischer Darstellung für  $x \neq 0$  mit  $H^{\text{BO}}$  zusammen und ist damit diagonal. Der diabatische Hamiltonoperator ist andererseits nur bei  $x = 0$  diagonal, aber dort sind seine Eigenfunktionen und Ableitungen stetig. Damit bietet sich folgender Lösungsweg an: Zuerst bestimmen wir die Lösungen der vom BO-Hamiltonoperator abgeleiteten Schrödingergleichung jeweils getrennt auf der linken und der rechten Halbachse. Nach Transformation in die diabatische Darstellung versuchen wir die logarithmischen Ableitungen stetig aneinander anzuschließen. Daraus resultiert eine Bedingungsgleichung für die erlaubten Energieeigenwerte. Auf den jeweiligen Halbachsen, gekennzeichnet durch die Indizes  $\pm$ ,

lautet die Schrödingergleichung in adiabatischer Darstellung

$$H_\zeta^{\text{BO}}\psi_\pm^\zeta = \tilde{E}\psi_\pm^\zeta. \quad (2.18)$$

Die Eigenfunktionen müssen dabei der Bedingung  $\psi_\pm^\zeta(\pm\infty) = 0$  genügen (natürlich nur auf jeweils einer Halbachse). Des weiteren normieren wir die Funktionen so, daß  $\psi_\pm^\zeta(0) = 1$ . Ihre logarithmischen Ableitungen an der Stelle  $x = 0$ ,

$$\Lambda_\pm^\zeta \equiv \frac{d\psi_\pm^\zeta(0)}{dx}/\psi_\pm^\zeta(0), \quad (2.19)$$

sind Funktionen von  $\tilde{E}$ . Die Wellenfunktion in der diabatischen Darstellung ergibt sich nun zu

$$\psi^{\text{DIA}}(x) = \left\{ \begin{array}{ll} T^+ \left( w_-^\alpha \psi_-^\alpha(x), w_-^\beta \psi_-^\beta(x) \right)^T & : x < 0 \\ T \left( w_+^\alpha \psi_+^\alpha(x), w_+^\beta \psi_+^\beta(x) \right)^T & : x > 0 \end{array} \right\} \quad (2.20)$$

mit noch zu bestimmenden Koeffizienten  $w_\pm^\zeta$ . Diese ergeben sich aus der geforderten Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung für  $x = 0$ :

$$T^+(w_-^\alpha, w_-^\beta)^T = T(w_+^\alpha, w_+^\beta)^T, \quad (2.21a)$$

$$T^+(w_-^\alpha \Lambda_-^\alpha, w_-^\beta \Lambda_-^\beta)^T = T(w_+^\alpha \Lambda_+^\alpha, w_+^\beta \Lambda_+^\beta)^T. \quad (2.21b)$$

Mit  $\mathbf{T} = T$ ,  $\mathbf{\Lambda}_\pm = \Lambda_\pm^\alpha(1 + \sigma_z)/2 + \Lambda_\pm^\beta(1 - \sigma_z)/2$  und  $\mathbf{w}_\pm = (w_\pm^\alpha, w_\pm^\beta)^T$  schreibt sich dies kompakter als

$$\mathbf{T}^+ \mathbf{w}_- = \mathbf{T} \mathbf{w}_+, \quad (2.22a)$$

$$\mathbf{T}^+ \mathbf{\Lambda}_- \mathbf{w}_- = \mathbf{T} \mathbf{\Lambda}_+ \mathbf{w}_+. \quad (2.22b)$$

Eliminieren wir  $\mathbf{w}_-$ , so ergibt sich das Eigenwertproblem

$$(\mathbf{T}^+ \mathbf{\Lambda}_- \mathbf{T} - \mathbf{T} \mathbf{\Lambda}_+ \mathbf{T}^+) \mathbf{T} \mathbf{w}_+ = 0. \quad (2.23)$$

Dieses hat nur eine Lösung, wenn die Determinante verschwindet,

$$|(\mathbf{T}^+ \mathbf{\Lambda}_- \mathbf{T} - \mathbf{T} \mathbf{\Lambda}_+ \mathbf{T}^+)| = 0. \quad (2.24)$$

Alternativ kann dies als

$$\begin{aligned} 0 = & (\Lambda_-^\alpha - \Lambda_+^\alpha)(\Lambda_-^\beta - \Lambda_+^\beta) \cos^2\left(\frac{\eta\pi}{2}\right) + \\ & + (\Lambda_-^\alpha - \Lambda_+^\beta)(\Lambda_-^\beta - \Lambda_+^\alpha) \sin^2\left(\frac{\eta\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

geschrieben werden. Da  $\mathbf{T}$  eine Funktion des Störparameters  $\eta$  und die logarithmischen Ableitungen Funktionen der Energie  $\tilde{E}$  sind, ist dies die gesuchte Quantisierungsbedingung. Ist  $\eta = 0$  (adiabatischer Grenzfall), so vereinfacht sich Gleichung (2.25) zu

$$(\Lambda_-^\alpha - \Lambda_+^\alpha)(\Lambda_-^\beta - \Lambda_+^\beta) = 0, \quad (2.26)$$

was Stetigkeit der adiabatischen Wellenfunktionen und ihrer ersten Ableitungen zum Ausdruck bringt. Entsprechend gilt für  $\eta = 1$  (diabatischer Grenzfall),

$$(\Lambda_-^\alpha - \Lambda_+^\beta)(\Lambda_-^\beta - \Lambda_+^\alpha) = 0, \quad (2.27)$$

wobei nun die diabatischen Wellenfunktionen und ihre ersten Ableitungen stetig sein müssen.

Die Gleichung (2.25) vereinfacht sich jedoch erheblich, wenn wir annehmen, daß der Hamiltonoperator (2.14) eine gewisse Symmetrie unter Inversion der  $x$ -Koordinate aufweist. Wählen wir speziell  $f(-x) = -f(x)$  und  $V_0(-x) = V_0(x)$ , so beschränken wir uns auf eine Klasse von Durchschneidungsproblemen die bereits von Fulton und Gouterman [95] näher untersucht wurden. Wir werden deshalb von Fulton-Gouterman-Symmetrie sprechen. Dann gilt für die Koeffizienten  $\mathbf{w}_- = \pm\sigma_3\mathbf{w}_+$  und für die logarithmischen Ableitungen  $\mathbf{\Lambda}_- = -\mathbf{\Lambda}_+$ . Wir erhalten aus (2.25)

$$-\frac{\Lambda_+^\alpha}{\Lambda_+^\beta} = \tan^2\left(\eta\frac{\pi}{4}\right) \text{ oder} \quad (2.28a)$$

$$-\frac{\Lambda_+^\beta}{\Lambda_+^\alpha} = \tan^2\left(\eta\frac{\pi}{4}\right). \quad (2.28b)$$

Die entsprechenden Wellenfunktionen ergeben sich aus (2.22), welche sich mit  $\mathbf{T}^+ \sigma_3 = \sigma_3 \mathbf{T}$  zu

$$\sigma_3 \mathbf{T} \mathbf{w}_+ = \pm \mathbf{T} \mathbf{w}_+ \quad (2.29)$$

vereinfacht. Die Lösung mit positivem (bzw. negativem) Vorzeichen gehört dabei zu Gleichung (2.28a) (bzw. (2.28b)). Die Koeffizienten  $\mathbf{w}_+$  ergeben sich zu

$$\mathbf{w}_+ = \left( \cos \left( \eta \frac{\pi}{4} \right), \sin \left( \eta \frac{\pi}{4} \right) \right)^T, \quad (2.30a)$$

für positives Vorzeichen in (2.29) und zu

$$\mathbf{w}_+ = \left( -\sin \left( \eta \frac{\pi}{4} \right), \cos \left( \eta \frac{\pi}{4} \right) \right)^T, \quad (2.30b)$$

für negatives Vorzeichen. Im ersten (bzw. zweiten) Fall (2.30a) (bzw. (2.30b)) ist die  $\alpha$ -Komponente der Wellenfunktion gerade (bzw. ungerade) und die  $\beta$ -Komponente ungerade (bzw. gerade).

Für den Modellhamiltonoperator mit  $V_0(x) = x^2/4 + 1$ ,  $f(x) = x$  und  $g(x) = 0$  aus dem vorigen Abschnitt wollen wir die Lösungen der Gleichungen (2.30) als Funktion des Parameters  $\eta$  diskutieren (Abbildung 2.2). Die Eigenfunktionen  $\psi^\zeta$  in Gleichung (2.18) lassen sich dann durch parabolische Zylinderfunktionen [96, 97] ausdrücken,  $\psi^\alpha(x) = D_{\tilde{E}_s - \frac{1}{2}}(x - 2)$ ,  $\psi^\beta(x) = D_{\tilde{E}_s - \frac{1}{2}}(x + 2)$ . Für  $\eta = 1$ , also im diabatischen Grenzfall, resultiert das Spektrum zweier entarteter harmonischer Oszillatoren. Für andere Werte von  $\eta$  können die Gleichungen (2.30) leicht numerisch gelöst werden (Abbildung 2.2). Im adiabatischen Grenzfall ( $\eta = 0$ ) ergibt sich das Spektrum als Überlagerung der Spektren zweier „Doppel-Oszillatoren“ [97] mit den Potentialen  $V_\alpha$  bzw.  $V_\beta$ .

Der Gültigkeitsbereich der hier abgeleiteten Ergebnisse, speziell der Gleichungen (2.22), kann ohne weiteres auf Situationen mit beliebig vielen Durchschneidungen ausgedehnt werden. Tatsächlich ist es nicht einmal notwendig, daß sich die adiabatischen Potentiale berühren. Wir haben in diesem Kapitel nur verwendet, daß die Transformation von der adiabatischen auf die diabatische Basis von der Form (2.16) ist und die diabatischen Wellenfunktionen sowie ihre Ableitungen stetig sind. Geben wir zwei beliebige adiabatische Potentiale  $V_{\alpha/\beta}$  und die Transformation (2.16) vor, können wir zu einer äquivalenten diabatischen Darstellung von

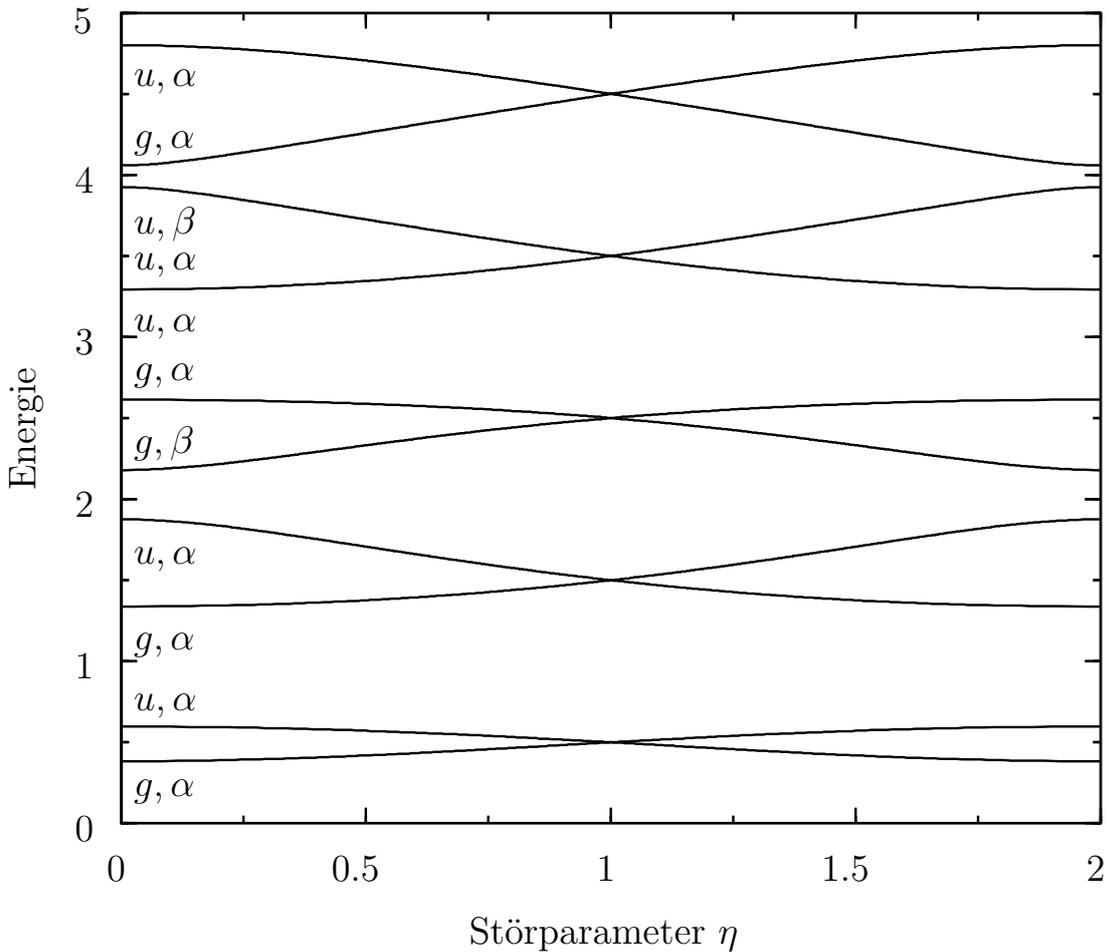


Abbildung 2.2: Das Spektrum des Hamiltonoperators (2.1) mit  $V_0(x) = x^2/4 + 1$ ,  $f(x) = x$  und  $g(x) = 0$ , als Funktion von  $\eta$ . Die Indizes der Flächen entsprechen denen der zugehörigen adiabatischen Potentiale  $V_{\alpha/\beta}(x)$  im adiabatischen Grenzfall,  $\eta = 0$ . Für  $\eta = 1$  hingegen, ist dies zweimal das Spektrum eines harmonischen Oszillators. Das Spektrum hat in  $\eta$  die Periode 2.

der Form (2.1) übergehen. Wenn die Potentiale sich an dem Punkt  $x_0$ , an welchem die Transformation unstetig ist, nicht berühren, werden die Elemente der entsprechenden diabatischen Potentialmatrix  $f(x)$  und  $g(x)$  ebenfalls unstetig sein. Die diabatischen Wellenfunktionen und ihre ersten Ableitungen sind jedoch weiterhin stetig, erst in den zweiten und höheren Ableitungen treten Unstetigkeiten auf.

In einführenden Texten zur Quantenmechanik [84, 97–99] werden gerne stückweise konstante Potentiale behandelt, da man dabei nur an den Sprungstellen

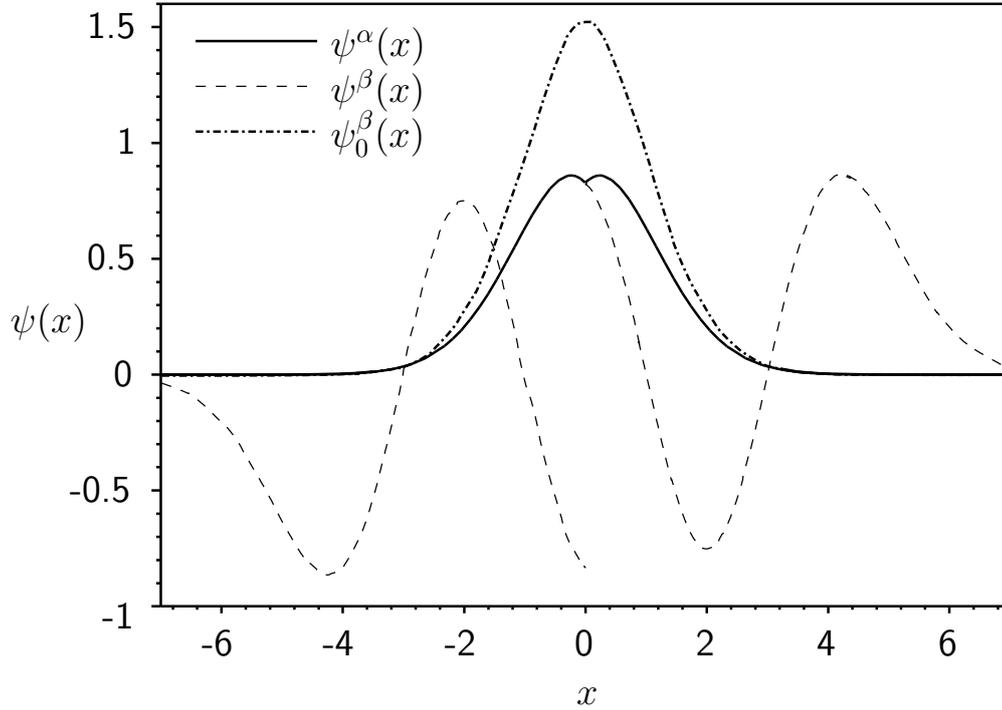


Abbildung 2.3: Die niedrigste adiabatische ( $\eta = 0$ ) Eigenfunktion  $\psi_0^\beta(x)$  zum Potential  $V_\beta$  des Hamiltonoperators (2.1) mit  $V_0(x) = x^2/4 + 1$ ,  $f(x) = x$  und  $g(x) = 0$ , sowie die Komponenten  $\psi^\alpha(x)$  und  $\psi^\beta(x)$  der entsprechenden Eigenfunktion mit  $\eta = 1$  (alle nicht normiert). Man beachte besonders die Unstetigkeit der Komponente  $\psi^\alpha(x)$ . Kombinieren wir die Funktionen  $\psi^\beta(x)$  für  $x < 0$  und  $\psi^\alpha(x)$  für  $x > 0$ , bzw.  $\psi^\alpha(x)$  für  $x < 0$  und  $-\psi^\beta(x)$  erhalten wir die Eigenfunktionen in diabatischer Darstellung. Diese sind einfach um  $\pm 2$  verschobene Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators.

des Potentials ein einfaches Anschlußproblem für die Wellenfunktionen zu lösen hat. Eine interessante Verallgemeinerung ergibt sich, wenn wir statt des diabatischen Hamiltonoperators einen BO-Hamiltonoperator  $H^{\text{BO}}$  und eine durch die Funktion  $P'(x)$  bestimmte nichtadiabatische Kopplung vorgeben. Wir können dieses Problem ebenfalls auf die Bestimmung einer Reihe von Anschlußbedingungen zurückführen, indem wir die Funktion  $P(x)$  durch eine Treppenfunktion  $\check{P}(x) = \sum_i P(x_i + l/2)\theta(x - x_i)$  approximieren. Die  $x_i$  sollen dabei ein äquidistantes Gitter, mit dem Punktabstand  $l = x_{i+1} - x_i$ , bilden. Die Transformation  $S$  wird dann durch  $\check{S} = c \prod_i S_{\eta_i}$  genähert, wobei die Transformationen

$S_{\eta_i} = \exp(\eta_i \pi / 4 \operatorname{sgn}(x - x_i) \sigma_2)$  mit  $\eta_i = 2/\pi \{P(x_i + l/2) - P(x_i - l/2)\}$  jede von der Form (2.16) sind. Die Konstante  $c$  ist hierbei nur ein von  $x$  unabhängiger Phasenfaktor. Das so diskretisierte Problem ist relativ einfach zu lösen, da zwischen den Sprungpunkten  $x_i$  die nichtadiabatische Kopplung verschwindet. Die beiden Komponenten der adiabatischen Wellenfunktion können also unabhängig voneinander propagiert werden, bis man zum nächsten Punkt  $x_i$  gelangt. Mit den Gleichungen (2.22) werden dann aus den Werten der Wellenfunktion und ihrer ersten Ableitung an der Stelle  $x_i$  neue Startwerte für die weitere Propagation berechnet. Durch Verfeinerung der Stufen können wir so theoretisch eine beliebig gute Näherung für die exakten Wellenfunktionen erhalten. Rücktransformation mit  $\check{S}$  liefert dabei einen diabatischen Hamiltonoperator

$$\check{H}^{\text{DIA}} = \{T + V_0(x)\} \sigma_0 - \check{g}(x) \sigma_3 + \check{f}(x) \sigma_1. \quad (2.31)$$

Als Beispiel betrachten wir einen adiabatischen Hamiltonoperator, der eine einfache vermiedene Durchschneidungssituation beschreibt: Die BO-Potentiale lauten  $V_\zeta = \pm \sqrt{1 + x^2}$  und die Kopplung sei durch  $P(x) = 1/2 \arctan x$  gegeben. Für den entsprechenden diabatischen Hamiltonoperator gilt dann, daß  $V_0(x) = 0$ ,  $f(x) = x$  und  $g(x) = 1$ . Wir diskretisieren die nichtadiabatische Kopplung, indem wir die Sprungpunkte  $x_i = i$  mit  $i \in \mathbb{Z}$  wählen. Die sich ergebenden BO-Potentiale, die nichtadiabatische Kopplung und die diabatischen Potentiale sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Martin et al. [100] diskutierten vor kurzem ein Modell, in welchem die diabatischen Potentiale jeweils stückweise konstant gewählt wurden. Offensichtlich ist dieser Ansatz dem unserem sehr ähnlich. Auch bei uns sind die diabatischen Potentiale  $\check{g}(x)$  und  $\check{f}(x)$  stückweise stetig, wenn auch nicht konstant. Diese Methode läßt sich im Prinzip auch leicht auf mehrdimensionale Probleme verallgemeinern (vergleiche auch Abschnitt 3.2). Die Funktion  $P(x_1, \dots, x_N)$  hängt dann von  $N$  Koordinaten  $x_i$  ab. Wir können auch diese Funktion wieder durch eine Stufenfunktion  $\check{P}(x_1, \dots, x_N)$  approximieren, welche jeweils auf kleinen (Hyper-)Rechtecken konstant ist. Dies würde zu einer Art Finite-Elemente-Methode führen.

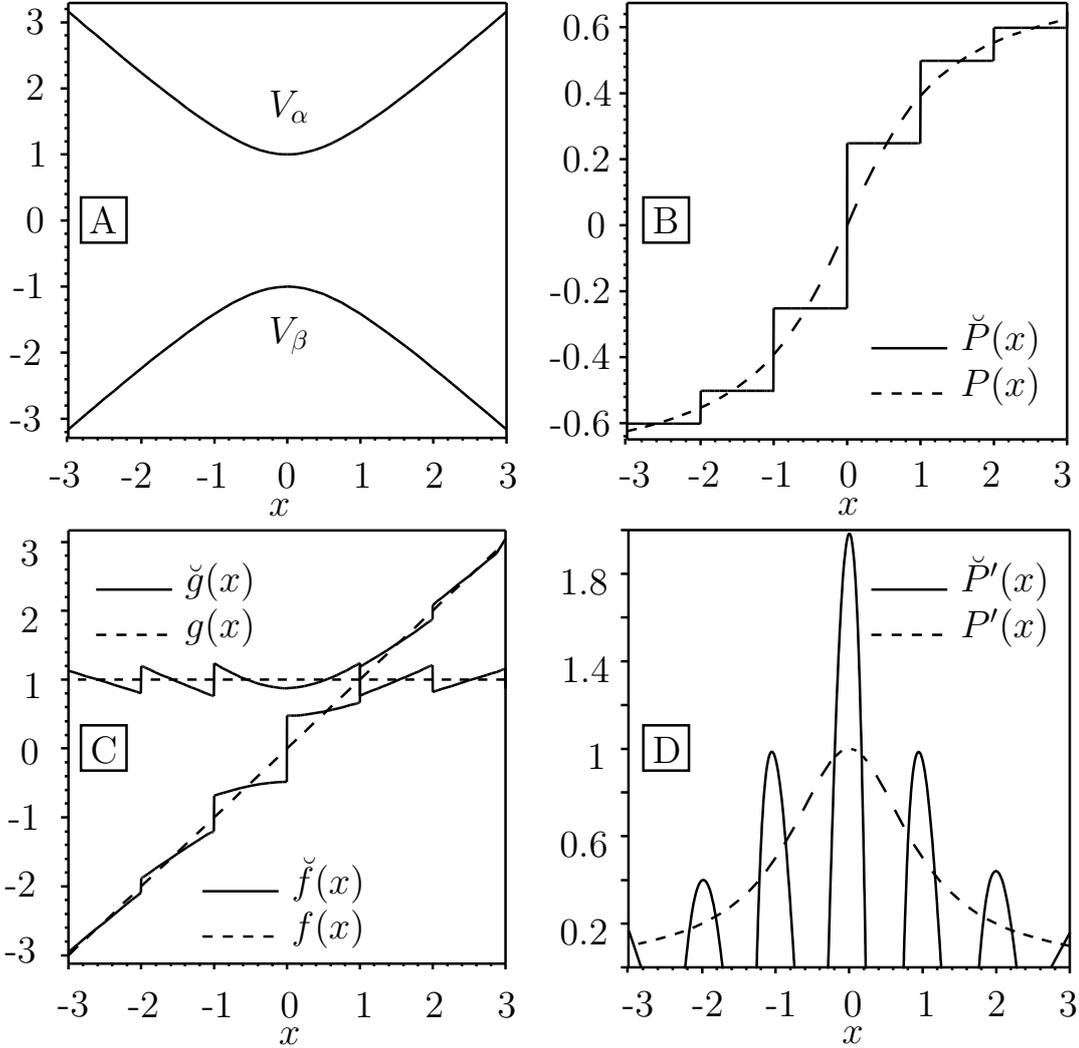


Abbildung 2.4: Diskretisierung der nichtadiabatischen Kopplung: A: adiabatische Potentiale  $V_{\alpha/\beta} = V_0(x) \pm \sqrt{g(x)^2 + f(x)^2}$ , mit  $V_0(x) = 0$ ,  $g(x) = 1$  und  $f(x) = x$ . B:  $P(x) = 1/2 \arctan(f(x)/g(x)) = 1/2 \arctan(x)$  (gestrichelt), bzw. eine Approximation durch eine Stufenfunktion  $\check{P}(x)$  (durchgezogene Linien). C: Die diabatischen Potentiale  $g(x)$  und  $f(x)$  (gestrichelt), bzw. die durch Transformation der adiabatischen Potentiale mit der diskretisierten Kopplung erhaltenen diabatischen Potentiale  $\check{g}(x)$  und  $\check{f}(x)$  (durchgezogene Linien). D: Die nichtadiabatische Kopplung  $P'(x)$  (gestrichelt) bzw. schematisiert, die diskretisierte Kopplung  $\check{P}'(x)$  (durchgezogene Linien).

## 2.3 Lösung mittels BW-Störungstheorie in der adiabatischen Basis

### 2.3.1 Brillouin-Wigner-Störungstheorie

Obwohl in fast jedem Lehrbuch der Quantenmechanik [77, 99, 101] hergeleitet, wird die Brillouin-Wigner-Störungstheorie (BW-ST) seltener angewandt als die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (RS-ST), hauptsächlich, da aus ihr nur implizite Gleichungen für die Energieeigenwerte resultieren, welche i. allg. iterativ gelöst werden müssen, während in RS-ST ein expliziter Ausdruck für die Energie in Abhängigkeit vom Störparameter erhalten wird. Ein weiterer Nachteil der BW-ST im Vergleich mit der RS-ST betrifft extensive Systeme: Sie ist nicht größenkonsistent. Obwohl der letzte Punkt in der Molekülphysik nicht relevant ist, wird dennoch die BW-ST selten verwendet, obwohl sie i. allg. wesentlich besser konvergiert. Um mit dieser Methode vertraut zu werden, lösen wir ein einfaches Beispiel, dessen Ergebnis im nächsten Unterkapitel benötigt wird.

Allgemein betrachten wir in BW-ST einen gestörten Hamiltonoperator  $H$ , der in einen ungestörten Hamiltonoperator  $H_0$  und eine Störung  $H'$  aufgespalten werden kann,

$$H = H_0 + H'. \quad (2.32)$$

Der ungestörte Hamiltonoperator  $H_0$  habe ein vollständiges System von Eigenfunktionen  $|n\rangle$ , mit entsprechenden Eigenenergien  $E_n$ ,

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (2.33)$$

Wir suchen die gestörten Eigenfunktionen  $|\tilde{s}\rangle$  zur Energie  $\tilde{E}_s$ ,

$$H|\tilde{s}\rangle = \tilde{E}_s|\tilde{s}\rangle. \quad (2.34)$$

Der Zustand  $|\tilde{s}\rangle$  soll dabei aus dem ungestörten Zustand  $|s\rangle$  hervorgehen. In

BW-ST erhalten wir ein implizites Gleichungssystem für die Energie  $\tilde{E}_s$ ,

$$\begin{aligned}\tilde{E}_s - E_s &= \langle s | H' \sum_{q=0}^{\infty} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \left( |n\rangle \langle n| \frac{1 - |s\rangle \langle s|}{\tilde{E}_s - H_0} H' \right)^q \right) | s \rangle \\ &= \langle s | H' \sum_{q=0}^{\infty} (RH')^q | s \rangle.\end{aligned}\quad (2.35)$$

Dabei steht  $R$  für die reduzierte Resolvente,

$$R = \frac{1 - |s\rangle \langle s|}{\tilde{E}_s - H_0}.\quad (2.36)$$

Während die bisherigen Ausführungen noch völlig allgemein gehalten waren, werden wir nun den Hamiltonoperator (2.32) weiter spezifizieren. Dieser bestehe aus einem kinetischen Energieoperator  $T = -\frac{d^2}{dx^2}$  und einem Potential  $V$ ,

$$H_0 = T + V.\quad (2.37)$$

Das Potential sei symmetrisch,

$$V(-x) = V(x).\quad (2.38)$$

Die Störung  $H'$  sei ein Vielfaches  $\eta$  der Diracschen Deltafunktion<sup>2</sup>  $\delta(x)$ ,

$$H' = \eta \delta(x).\quad (2.39)$$

Da für beliebige stetige Zustände  $|a\rangle, |b\rangle$  gilt, daß  $\langle a | \delta | b \rangle = \psi_a^*(0) \psi_b(0)$ , können wir folgende Identität angeben,

$$\langle a | \delta | b \rangle \langle b | \delta | a \rangle = \langle a | \delta | a \rangle \langle b | \delta | b \rangle.\quad (2.40)$$

---

<sup>2</sup>Ein nahe verwandtes Problem, in welchem analoge Punktwechselwirkungen behandelt werden, ist das Kronig-Penney-Modell [102], welches als Modellpotential für Elektronen in Festkörpern einen Kamm aus Deltafunktionen verwendet.

Damit können wir Gleichung (2.35) umformen,

$$\tilde{E}_s - E_s = \langle s|\eta\delta|s\rangle \sum_{q=0}^{\infty} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\langle n|\eta\delta|n\rangle}{\tilde{E}_s - E_n} \right) - \frac{\langle s|\eta\delta|s\rangle}{\tilde{E}_s - E_s} \right)^q, \quad (2.41)$$

oder, wenn wir ausnutzen, daß die Summe über  $q$  eine geometrische Reihe darstellt,

$$\frac{\langle s|\eta\delta|s\rangle}{\tilde{E}_s - E_s} = 1 - \left( \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\langle n|\eta\delta|n\rangle}{\tilde{E}_s - E_n} \right) - \frac{\langle s|\eta\delta|s\rangle}{\tilde{E}_s - E_s} \right). \quad (2.42)$$

Wir erhalten so eine implizite Gleichung für die Energieabhängigkeit des Störparameters  $\eta$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle n|\delta|n\rangle}{\tilde{E}_s - E_n} = \eta^{-1}. \quad (2.43)$$

In der Summe auf der linken Seite dieser Beziehung erkennen wir die Greensfunktion

$$G(x, x') = \langle x' | \frac{1}{\tilde{E}_s - H_0} | x \rangle = \langle x' | G | x \rangle \quad (2.44)$$

an der Stelle  $x = x' = 0$  wieder<sup>3</sup>, wobei  $G = (\tilde{E}_s - H_0)^{-1}$  die Resolvente oder der Greensoperator des Operators  $H_0$  ist.

Integrieren wir andererseits Gleichung (2.34) über ein infinitesimales Intervall  $[-\varepsilon, \varepsilon]$ , so erhalten wir

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left[ \left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) + \eta\delta(x) - E_s \right\} \tilde{\psi}_s(x) \right] dx = \tilde{\psi}'_s(-\varepsilon) - \tilde{\psi}'_s(\varepsilon) + \eta\tilde{\psi}_s(0) = 0. \quad (2.45)$$

Sei nun  $\psi_s(x)$  eine symmetrische Funktion, so ist auch  $\tilde{\psi}_s(x)$  symmetrisch und es gilt  $\tilde{\psi}'_s(\varepsilon) = -\tilde{\psi}'_s(-\varepsilon)$ . Daraus folgt

$$\frac{\tilde{\psi}'_s(0+)}{\tilde{\psi}_s(0+)} \equiv \Lambda = \frac{\eta}{2}. \quad (2.46)$$

Die logarithmische Ableitung  $\Lambda$  der Wellenfunktion  $\tilde{\psi}_s(x)$  springt also an der

---

<sup>3</sup>Die Greensfunktion hängt natürlich auch noch von der Energie ab. Im weiteren werden wir jedoch nur die Greensfunktion für die Energie  $\tilde{E}_s$  benötigen und deshalb die Energieabhängigkeit nicht explizit angeben

Stelle  $x = 0$  gerade um  $\eta$ . Mit Gleichung (2.43) folgt also, daß

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle n|\delta|n\rangle}{\tilde{E}_s - E_n} = G(0,0) = \frac{1}{2\Lambda}. \quad (2.47)$$

### 2.3.2 Berechnung der Energieeigenwerte

In diesem Abschnitt werden wir die nichtadiabatische Kopplung als Störung des BO-Problems (2.4) betrachten. Unter der zusätzlichen Annahme des Vorliegens von Foulton-Gouterman-Symmetrie ( $f(-x) = -f(x)$  und  $V_0(-x) = V_0(x)$ ), werden wir die resultierende SR sogar in allen Ordnungen berechnen können und zeigen, wie durch Summation der Reihe die schon bekannten Ausdrücke (2.28) resultieren. Statt den Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  des Operators (2.4) zu bilden, welchen wir erst in Abschnitt 2.4 erörtern werden, setzen wir den Ausdruck (2.10) für die nichtadiabatische Kopplung direkt in die BW-Formel (2.35) ein und lassen erst dann die Aufspaltung  $\epsilon$  zu Null gehen. Wir gebrauchen allerdings bereits, daß nach Gleichung (2.9) die Funktion  $P'(x)$  die Gestalt einer schmalen Lorentzkurve hat. Bevor wir beliebige Glieder der Störungsreihe betrachten, wollen wir die in zweiter Ordnung auftretenden Terme näher betrachten:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_s - E_s &= (\eta\pi/2)^2 (\langle s|p\sigma_2\delta_\gamma R\delta_\gamma p\sigma_2|s\rangle + \\ &\quad + \langle s|p\sigma_2\delta_\gamma R p\sigma_2\delta_\gamma|s\rangle + \langle s|\delta_\gamma p\sigma_2 R\delta_\gamma p\sigma_2|s\rangle \\ &\quad + \langle s|\delta_\gamma p\sigma_2 R p\sigma_2\delta_\gamma|s\rangle + \langle s|\sigma_0\delta_\gamma^2|s\rangle) + \\ &\quad + \text{höhere Ordnungen}, \end{aligned} \quad (2.48)$$

wobei  $|s\rangle$  wiederum einen ungestörten Eigenzustand des BO-Operators  $H^{\text{BO}} = H_\alpha\sigma_\alpha + H_\beta\sigma_\beta$  (2.5) bezeichne und  $R$  die reduzierte Resolvente

$$R \equiv \frac{\sigma_0 - |s\rangle\langle s|}{\tilde{E}_s\sigma_0 - H^{\text{BO}}}, \quad (2.49)$$

zur exakten Eigenenergie  $\tilde{E}_s$  des gestörten Zustands  $|\tilde{s}\rangle$  sei. Zur Diskussion dieser Ausdrücke gehen wir am besten zur Ortsdarstellung über. Die Matrixelemente der Resolvente  $G = (\tilde{E}_s\sigma_0 - H^{\text{BO}})^{-1}$  stimmen mit der Greensfunktion

$G(x, x') = \langle x' | G | x \rangle$  überein, die durch

$$\{H^{\text{BO}} - \tilde{E}_s \sigma_0\} G(x, x') = -\delta(x - x') \sigma_0 \quad (2.50)$$

definiert ist. In dieser Darstellung erhalten wir für den Ausdruck (2.48)

$$\begin{aligned} \tilde{E}_s - E_s = (\eta\pi/2)^2 \iint dx dx' \left( \right. & \\ & i\psi'_s(x) \delta_\gamma(x) \left( G(x, x') - \sigma_\zeta \frac{\psi_s(x) \psi_s(x')}{\tilde{E}_s - E_s} \right) \delta_\gamma(x') (-i) \psi'_s(x') + \\ & + i\psi'_s(x) \delta_\gamma(x) i \left( \frac{\partial G(x, x')}{\partial x'} - \sigma_\zeta \frac{\psi_s(x) \psi'_s(x')}{\tilde{E}_s - E_s} \right) \delta_\gamma(x') \psi_s(x') + \\ & + \psi_s(x) \delta_\gamma(x) (-i) \left( \frac{\partial G(x, x')}{\partial x} - \sigma_\zeta \frac{\psi'_s(x) \psi_s(x')}{\tilde{E}_s - E_s} \right) \delta_\gamma(x') (-i) \psi'_s(x') + \\ & + \psi_s(x) \delta_\gamma(x) \left( \frac{\partial^2 G(x, x')}{\partial x \partial x'} - \sigma_\zeta \frac{\psi'_s(x) \psi'_s(x')}{\tilde{E}_s - E_s} \right) \delta_\gamma(x') (-i) \psi'_s(x') + \\ & \left. + \psi_s(x) \delta_\gamma(x) \delta(x - x') \delta_\gamma(x') \psi_s(x') \right). \quad (2.51) \end{aligned}$$

Der Index  $\zeta$  ist hierbei entweder  $\alpha$  oder  $\beta$ , je nachdem, zu welcher Potentialfläche der Zustand<sup>4</sup>  $|s\rangle$  gehört. In der letzten Zeile haben wir den Ausdruck für die Diagonalkorrektur durch Einschieben der Einheit ( $\delta(x - x')$ ) modifiziert.

Die Greensfunktionen erfüllt allgemein die Gleichung  $(G(x, x'))^* = G(x', x)$ . Wir können für sie den Ansatz

$$G(x, x') = \sum_{\zeta=\alpha,\beta} \sigma_\zeta \left( -\frac{1}{2} |x - x'| \cdot q_\zeta(x, x') + r_\zeta(x, x') \right) = G_\alpha(x, x') + G_\beta(x, x') \quad (2.52)$$

verwenden. Die  $G_\zeta(x, x')$  sind die Greensfunktionen für die einzelnen BO-Potentiale. Die Funktionen  $q_\zeta(x, x')$  und  $r_\zeta(x, x')$  sind stetig und mindestens einmal stetig differenzierbar. Außerdem gilt, daß  $q_\zeta(0, 0) = 1$ . Die Funktion  $\psi_s(x)$  sowie ihre Ableitung  $\psi'_s(x)$  sind stetig. Auch die Greensfunktion  $G(x, x')$  selbst ist stetig, jedoch nicht ihre Ableitungen: So erhalten wir z. B. für die erste Ableitung

---

<sup>4</sup>Da diese Zustände nicht entartet sein sollen, können wir sie als reell voraussetzen.

nach  $x$ ,

$$\frac{\partial G(x, x')}{\partial x} = \sum_{\zeta=\alpha, \beta} \sigma_{\zeta} \left( -\frac{1}{2} \operatorname{sgn}(x - x') \cdot q_{\zeta}(x, x') - \frac{1}{2} |x - x'| \frac{\partial q_{\zeta}(x, x')}{\partial x} + \frac{\partial r_{\zeta}(x, x')}{\partial x} \right). \quad (2.53)$$

Speziell für kleine Werte von  $x$  und  $x'$  gilt,

$$\partial_x G(x, x') \simeq \sum_{\zeta=\alpha, \beta} \sigma_{\zeta} \left( -\frac{1}{2} \operatorname{sgn}(x - x') + \frac{\partial r_{\zeta}}{\partial x}(0, 0) \right). \quad (2.54)$$

Die zweiten Ableitungen der Greensfunktion enthalten offenbar singuläre Terme, in denen die Deltafunktion  $\delta(x - x')$  auftritt. Wir können also drei Typen von Termen unterscheiden:

Der erste Typ wird durch den ersten Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.48) bzw. (2.51) repräsentiert. In ihm treten nur in  $x$  und  $x'$  stetige Funktionen auf. Im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  können wir sowohl die Lorentzfunktionen einfach durch Deltafunktionen, als auch die Greensfunktion durch ihren Wert an der Stelle  $x = x' = 0$  ersetzen. In Abschnitt 2.3.1 waren offensichtlich alle Matrixelemente von diesem Typ, da die Störung ja keine Impulse enthielt, die zu unstetigen Ableitungen der Greensfunktion hätten führen können.

Der zweite Typ tritt z. B. im 2. und 3. Term in Gleichung (2.48) bzw. (2.51) auf, in denen erste Ableitungen der Greensfunktion vorkommen. Diese Ableitungen enthalten einen unstetigen Anteil, proportional zur Signumfunktion  $\operatorname{sgn}(x - x')$ . Offensichtlich können wir die Lorentzfunktionen nicht einfach durch Deltafunktionen ersetzen. Speziell der Wert der Ableitung der Greensfunktion an der Stelle  $x = x' = 0$  ist undefiniert. Trotzdem werden wir sehen, daß diese Terme weder verschwinden, noch divergieren. Wir werden diese Terme erst in Abschnitt 2.3.3 auswerten.

Der dritte Typ enthält im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  Produkte von Deltafunktionen. Diese Terme sind offensichtlich divergent. In Gleichung (2.48) bzw. (2.51) sind aus diesem Grunde sowohl der 4. als auch der 5. Term auf der rechten Seite für sich divergent. Die Summe dieser Terme in (2.48) ist jedoch interessanterweise nicht divergent. Vielmehr heben sich die Divergenzen dieser Ausdrücke vom dritten Typ

gegenseitig weg. Um dies zu sehen, kehren wir am besten zur basisunabhängigen Darstellung zurück. Für diese Summe erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle s | \delta_\gamma \sigma_2 p G p \sigma_2 \delta_\gamma | s \rangle + \langle s \sigma_0 | \delta_\gamma^2 | s \rangle = \\ \langle s | \delta_\gamma p \sigma_2 (\sigma_0 \tilde{E}_s - H^{\text{BO}})^{-1} p \sigma_2 \delta_\gamma | s \rangle + \\ + \langle s | \delta_\gamma (\sigma_0 (\tilde{E}_s - p^2) - (\sigma_\alpha V_\alpha + \sigma_\beta V_\beta)) (\sigma_0 \tilde{E}_s - H^{\text{BO}})^{-1} \delta_\gamma | s \rangle, \end{aligned} \quad (2.55)$$

wobei wir in der Diagonalkorrektur mit  $(\sigma_0 \tilde{E}_s - H^{\text{BO}})$  erweitert haben. Da in der Ortsdarstellung die Potentiale  $V_\zeta(x)$  sowie die Greensfunktion  $G(x, x')$  nicht-singuläre Funktionen von  $x$  bzw.  $x'$  sind, sind auch die aus diesen gebildeten Matrixelemente nicht divergent. Die einzigen divergenten Terme rühren von den Termen  $\langle s | \delta_\gamma \sigma_2 p G p \sigma_2 \delta_\gamma | s \rangle$  bzw.  $-\langle s | \delta_\gamma (\sigma_0 p^2 G \delta_\gamma | s \rangle$  in Ausdruck (2.55) her. Aus der Kommutatorrelation von  $p$  mit  $H^{\text{BO}}$  folgt dabei für deren Summe, daß

$$\sigma_2 p G p \sigma_2 - p^2 G = \sigma_2 p [G, p \sigma_2] = p \sigma_2 G \sigma_2 [p, H^{\text{BO}}] G. \quad (2.56)$$

In der Ortsdarstellung enthält dieser Ausdruck zwar vielleicht unstetige Anteile, da die erste Ableitung der Greensfunktion bzw. der BO-Potentiale  $V_\zeta$  auftreten, ist aber nicht divergent. Wir wollen es trotzdem vermeiden, mit Ausdrücken der Form (2.56) zu arbeiten, welche die Greensfunktion für andere Werte als  $x = x' = 0$ , sowie Ableitungen der Potentiale  $V_\zeta$  enthalten. Offensichtlich würde der Term (2.56) verschwinden, wenn der Impulsoperator  $p$  nicht nur mit dem kinetischen Energieoperator, sondern mit dem ganzen BO-Operator  $H^{\text{BO}}$  vertauschen würde. Wir können die BO-Hamiltonoperatoren  $H_\zeta$  allerdings quadrieren,

$$H_\zeta = Q_\zeta^+ Q_\zeta + k_\zeta, \quad (2.57)$$

wobei die  $Q_\zeta$  dem supersymmetrischen Operator  $Q$  aus Anhang A entsprechen. Der Impulsoperator  $p$  kommt in Gleichung (2.48) immer in Verbindung mit einer schmalen Lorentzfunktion  $\delta_\gamma$  vor. Im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  können wir  $\delta_\gamma p$  durch  $\delta_\gamma (p - iW)$  ersetzen, wenn die Funktion  $W(x)$  für  $x = 0$  verschwindet,  $W(0) = 0$ . Speziell können wir für  $W(x)$  die Superpotentiale aus Gleichung (A.2) verwenden, die dieser Einschränkung genügen. Somit ist es uns möglich, sowohl die Resolvente  $G$  des BO-Operators als auch die nichtadiabatische Kopplung durch die

supersymmetrischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken.

In der Supersymmetrie (SUSY) spielen dabei die logarithmischen Ableitungen eine besondere Rolle. Im letzten Abschnitt haben wir schon gesehen, daß sich die Berechnung der exakten Eigenzustände im wesentlichen auf ein Anschlußproblem für die logarithmischen Ableitungen reduziert. Wir werden nun den BO-Hamiltonoperator sowie die nichtadiabatische Kopplung durch die SUSY-Operatoren  $Q_\zeta$  ausdrücken und die Störterme beliebiger Ordnung aufstellen.

Mit Gleichung (2.57) gilt für den BO-Hamiltonoperator (2.5)

$$\begin{aligned} H^{\text{BO}} &= H_\alpha \sigma_\alpha + H_\beta \sigma_\beta \\ &= (Q_\alpha^+ Q_\alpha + k_\alpha) \sigma_\alpha + (Q_\beta^+ Q_\beta + k_\beta) \sigma_\beta. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Der Superpartner von  $H_\zeta$  ist gegeben durch

$$\hat{H}_\zeta = (Q_\zeta Q_\zeta^+ + k_\zeta). \quad (2.59)$$

Unter Verwendung von

$$p = -i(Q_\zeta - W_\zeta) = -i(-Q_\zeta^+ + W_\zeta) \quad (2.60)$$

lautet die nichtadiabatische Kopplung (2.11) ausgedrückt durch die Erzeuger und Vernichter

$$\begin{aligned} H^{\text{NA}} &= (\eta P'(x))^2 \sigma_0 + ((-\sigma_- Q_\beta^+ + \sigma_+ Q_\alpha^+) \eta P'(x) + \eta P'(x) (\sigma_- Q_\alpha - \sigma_+ Q_\beta)) + \\ &\quad + (W_\beta - W_\alpha) \eta P'(x) \sigma_1 \\ &= (\eta P'(x))^2 \sigma_0 + \overleftarrow{A} + \overrightarrow{A} + D. \end{aligned} \quad (2.61)$$

mit den Definitionen,

$$\begin{aligned} \overleftarrow{A} &= (-\sigma_- Q_\beta^+ + \sigma_+ Q_\alpha^+) \eta P'(x), \\ \overrightarrow{A} &= \eta P'(x) (\sigma_- Q_\alpha - \sigma_+ Q_\beta) = \overleftarrow{A}^+ \end{aligned} \quad (2.62)$$

und

$$D \equiv (W_\beta - W_\alpha) \sigma_1 \eta P'(x). \quad (2.63)$$

Für die weitere Rechnung ist es nun von äußerster Wichtigkeit, den zu unbeschränkten Matrixelementen führenden Anteil des Terms  $(\eta P'(x))^2$ , also der Diagonalkorrektur zum Potential, ebenfalls durch die Operatoren  $\overleftarrow{A}$  und  $\overrightarrow{A}$  auszudrücken, und zwar so, daß sich der resultierende Term in einer Störungsrechnung herauskürzt. An dieser Stelle kommen die Superpartner (2.58) der BO-Hamiltonoperatoren ins Spiel<sup>5</sup>,

$$(\eta P'(x))^2 \sigma_0 = \eta P'(x) \frac{\tilde{E}_s \sigma_0 - k_\alpha \sigma_\beta - k_\beta \sigma_\alpha - Q_\alpha Q_\alpha^+ \sigma_\beta - Q_\beta Q_\beta^+ \sigma_\alpha}{\tilde{E}_s \sigma_0 - (Q_\alpha Q_\alpha^+ + k_\alpha) \sigma_\beta - (Q_\beta Q_\beta^+ + k_\beta) \sigma_\alpha} \eta P'(x). \quad (2.64)$$

Unter Verwendung der Verflechtungsrelation (A.7) lassen sich die Erzeuger  $Q_\alpha^+$  und  $Q_\beta^+$  durch die Resolvente „hindurchziehen“,

$$\begin{aligned} (\eta P'(x))^2 \sigma_0 &= \eta P'(x) \frac{\tilde{E}_s \sigma_0 - k_\alpha \sigma_\beta - k_\beta \sigma_\alpha}{\tilde{E}_s \sigma_0 - \hat{H}_\alpha \sigma_\beta - \hat{H}_\beta \sigma_\alpha} \eta P'(x) + \\ &\quad + \eta P'(x) \frac{-Q_\alpha Q_\alpha^+ \sigma_\beta - Q_\beta^+ Q_\beta \sigma_\alpha}{\tilde{E}_s \sigma_0 - (Q_\alpha Q_\alpha^+ + k_\alpha) \sigma_\beta - (Q_\beta^+ Q_\beta + k_\beta) \sigma_\alpha} \eta P'(x) \\ &= C - \eta P'(x) (\sigma_- Q_\alpha - \sigma_+ Q_\beta) \frac{\sigma_0}{\tilde{E}_s \sigma_0 - H_\alpha \sigma_\alpha - H_\beta \sigma_\beta} (-\sigma_- Q_\beta^+ + \sigma_+ Q_\alpha^+) \eta P'(x) \\ &= C - \overrightarrow{A} R \overleftarrow{A} - \overrightarrow{A} \frac{|s\rangle\langle s|}{\tilde{E}_s - E_s} \overleftarrow{A} = C + B_\perp + B_\parallel, \end{aligned} \quad (2.65)$$

wobei

$$\begin{aligned} C &\equiv \frac{1}{2} \eta P'(x) \frac{\tilde{E}_s \sigma_0 - k_\alpha \sigma_\beta - k_\beta \sigma_\alpha}{\tilde{E}_s \sigma_0 - \hat{H}_\alpha \sigma_\beta - \hat{H}_\beta \sigma_\alpha} \eta P'(x) \\ &= (\tilde{E}_s \sigma_0 - k_\alpha \sigma_\beta - k_\beta \sigma_\alpha) \frac{1}{2} \eta P'(x) \hat{G} \eta P'(x), \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$B_\perp \equiv -\overrightarrow{A} R \overleftarrow{A} \quad (2.67)$$

<sup>5</sup>Wir verwenden folgende Notation: Seien  $X$  und  $Y^{-1}$  miteinander kommutierende Operatoren, so schreiben wir  $\overleftarrow{X} \equiv XY^{-1} = Y^{-1}X$ .

und

$$B_{\parallel} \equiv -\overrightarrow{A} \frac{|s\rangle\langle s|}{\tilde{E}_s - E_s} \overleftarrow{A} \quad (2.68)$$

sind.  $\hat{G} = (\tilde{E}_s \sigma_0 - \hat{H}_\alpha \sigma_\beta - \hat{H}_\beta \sigma_\alpha)^{-1}$  ist dabei wiederum der Superpartner der Resolvente  $G$ . Wir werden zeigen, daß von den obigen Termen nur  $B_{\perp}$  im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  zu unbeschränkten Matrixelementen führt, während  $B_{\parallel}$  und  $C$  wohldefiniert bleiben.

Die gesamte nichtadiabatische Kopplung lautet jetzt also,

$$H_{\eta}^{\text{NA}} = \overleftarrow{A} + \overrightarrow{A} + D + B_{\perp} + B_{\parallel} + C. \quad (2.69)$$

Diesen Ausdruck setzen wir nun direkt in die allgemeine Formel für die BW-SR (2.35) der Eigenenergien ein,

$$\begin{aligned} \tilde{E}_s - E_s &= \sum_{n=0}^{\infty} \langle s | H^{\text{NA}} (RH^{\text{NA}})^n | s \rangle \\ &= \langle s | \left( \overleftarrow{A} + \overrightarrow{A} + \overleftarrow{A}R\overleftarrow{A} + \overleftarrow{A}R\overrightarrow{A} + \overrightarrow{A}R\overleftarrow{A} + \overrightarrow{A}R\overrightarrow{A} + \right. \\ &\quad \left. + B_{\perp} + B_{\parallel} + C + D + \text{höhere Ordnungen} \right) | s \rangle. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Erst jetzt werden wir versuchen, den Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  zu bilden. Für sehr kleine Werte von  $\epsilon$  hat die Kopplung  $P'(x)$  die Form einer Lorentzkurve (2.9). Sei nun  $\nu(x)$  eine Funktion von beschränkter Variation mit  $\nu(0) = 0$ . Dann verschwindet  $\lim_{\gamma \rightarrow 0} P'(x)\nu(x)$ . Damit können wir die SR (2.70) bereits stark vereinfachen:

- Im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  verschwindet  $D$ , da  $W(0) = 0$  und  $W(x)$  nur langsam variieren.
- Für jeden Term in dem an irgendeiner Stelle  $\overrightarrow{A}R\overleftarrow{A}$  steht, können wir genau einen anderen Term finden, bei dem an der entsprechenden Stelle  $B_{\perp}$  steht und vice versa. Offensichtlich annullieren sich diese Terme gerade. In der Tat verschwinden so alle Terme, die  $\overrightarrow{A}R\overleftarrow{A}$  oder  $B_{\perp}$  enthalten. Die Terme, die sich dabei gegenseitig wegheben, sind stets von gleicher Ordnung. Dies ist sehr befriedigend, da dies die einzigen unbeschränkten Beiträge zu  $H_{\eta}^{\text{NA}}$  sind.

Bisher haben wir keine einschränkenden Annahmen über die Funktionen  $f(x)$  und  $V_0(x)$  in Ausdruck (2.14) getroffen. Die Störungsreihe vereinfacht sich nochmals erheblich, wenn wir in Ausdruck (2.1) wieder Fulton-Gouterman-Symmetrie voraussetzen, d. h.  $f(-x) = -f(x)$  und  $V_0(-x) = V_0(x)$ . Speziell die Eigenfunktionen des BO-Hamiltonoperators sind dann von definierter Parität (vergleiche Abbildung 2.3). Wir werden im weiteren annehmen, daß der Zustand nullter Ordnung  $\psi_s(x)$  von gerader Parität sei, d. h.  $\psi_s(-x) = \psi_s(x)$ . Die entsprechende Störungsentwicklung für Zustände ungerader Parität kann in völlig analoger Weise durchgeführt werden. Daraus ergeben sich folgende weitere Vereinfachungen:

- $\vec{A}|s\rangle = 0$ , da  $|s\rangle$  eine gerade Funktion bezüglich  $x$  ist und sowohl das Produkt  $Q_C|s\rangle$  als auch  $p|s\rangle$  somit wiederum langsam variierende ungerade Funktionen sind. Mit der gleichen Begründung folgt  $B_{\parallel} = 0$ .
- Die Operatoren  $\overleftarrow{A}$ ,  $\overrightarrow{A}$  sind ungerade bezüglich  $x$ , während  $B_{\perp}$  und  $C$  gerade sind. Es werden deshalb nur die Ausdrücke von Null verschieden sein, die eine gerade Anzahl von  $A$ -Operatoren enthalten.

Mit Hilfe dieser Regeln reduziert sich z. B. die SR bis zweiter Ordnung auf den Ausdruck  $\langle s|C|s\rangle$ . Im Sinne einer kompakten Schreibweise führen wir den Operator

$$F \equiv \sum_{m=0}^{\infty} (\vec{A}R)^{2m} C \sum_{n=0}^{\infty} (R\overleftarrow{A})^{2n} \quad (2.71)$$

ein. Die gesamte SR lautet damit

$$\tilde{E}_s - E_s = \langle s|F \sum_{q=0}^{\infty} (RF)^q |s\rangle. \quad (2.72)$$

Die Verbleibenden Ausdrücke haben die Form von Ketten, die von den Operatoren  $\vec{A}$ ,  $\overleftarrow{A}$ ,  $R$  und  $C$  gebildet werden. Wie wir am Anfang dieses Abschnittes bereits für die Ausdrücke zweiter Ordnung gezeigt haben, sind in diesen Ketten drei verschiedene Typen von „Kettengliedern“ möglich, je nachdem ob in der Ortsdarstellung die Greensfunktionen, ihre ersten Ableitungen oder ihre zweiten Ableitungen auftreten. Ein Glied dieser Kette sei dabei durch zwei Operatoren  $\delta_{\gamma}$  begrenzt.

Die Glieder vom ersten Typ entstehen dabei aus  $\langle \dots C \dots \rangle$  oder  $\langle \dots \overleftarrow{A} R \overrightarrow{A} \dots \rangle$ . Wären alle Glieder von diesem Typ, könnten wir den Grenzübergang von den Lorentzfunktionen  $\delta_\gamma(x)$  zu Deltafunktionen  $\delta(x)$  vollziehen. Diese Situation liegt z. B. in dem in Abschnitt 2.3.1 behandelten Beispiel vor. Da die Greensfunktionen  $G(x, x')$  bzw.  $\hat{G}(x, x') = \langle x' | \hat{G} | x \rangle$  jedoch stetig sind, können wir diese Funktionen im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  durch ihren Wert  $G(0, 0)$  bzw.  $\hat{G}(0, 0)$  ersetzen.

Die Terme vom zweiten Typ entstehen aus  $\langle \dots \overrightarrow{A} R \overrightarrow{A} \dots \rangle$ ,  $\langle \dots \overleftarrow{A} R \overleftarrow{A} \dots \rangle$ ,  $\langle \dots \overrightarrow{A} R C \dots \rangle$  oder  $\langle \dots C R \overleftarrow{A} \dots \rangle$ . Nach Gleichung (2.54) enthalten diese Terme in der Ortsdarstellung die erste Ableitung der Greensfunktion (2.54) die nebst eines stetigen Anteils  $\frac{\partial r_\zeta}{\partial x}(x, x')$  einen unstetigen Anteil  $\frac{1}{2} \text{sgn}(x - x')$  aufweist. Bei Vorliegen von Foulton-Gouterman-Symmetrie sind die Funktionen  $q(x, x')$  und  $r(x, x')$  symmetrisch,  $q(x, x') = q(-x, -x')$  und  $r(x, x') = r(-x, -x')$ , so daß der stetige Anteil  $\frac{\partial r_\zeta}{\partial x}(x, x')$  für  $x = x' = 0$  verschwindet.

Die divergenten Terme vom dritten Typ entstehen aus  $\overrightarrow{A} R \overleftarrow{A}$  und  $B_\perp$ . Wir haben gerade gezeigt, daß sich diese Divergenzen gegenseitig auslöschen. Im folgenden benötigen wir die supersymmetrischen Operatoren  $Q_\zeta$  nicht mehr. Wir werden daher einfach wieder  $\overrightarrow{A} = (\eta\pi/2)\delta_\gamma(x)p\sigma_2$  setzen. Da die Signumfunktion in den Gliedern vom zweiten Typ unstetig ist, können wir nicht einfach von den Lorentzfunktionen zu Deltafunktionen übergehen<sup>6</sup>. Die funktionale Form dieser Unstetigkeit hängt offensichtlich nicht von den Details des zugrundeliegenden BO-Problems ab. Wir werden nun den Beitrag dieser unstetigen Terme separieren. Dazu führen wir eine Funktion  $|\text{one}, \zeta\rangle$  ein, für die  $\langle \text{one}, \zeta | \delta_\gamma(x) \sigma_0 | \text{one}, \zeta \rangle = 1$  für genügend kleine  $\gamma$  gelten soll. Eine mögliche Realisierung dieser Funktion besteht z. B. in einer Stufenfunktion, die in einer Umgebung von  $x = 0$  den Wert 1 annimmt und außerhalb dieser Umgebung den Wert 0.  $\zeta$  sei dabei gleich dem  $\zeta$  des ungestörten Zustandes  $|s\rangle$  (Wir werden allerdings oft nur  $|\text{one}\rangle$  schreiben und den Index  $\zeta$  nur dann verwenden, wenn es uns notwendig erscheint). Damit können wir die Summe  $\sum_{m=0}^{\infty} \left( \overrightarrow{A} R \right)^{2m}$ , die aus Reihenungen unstetiger Ableitungen der

<sup>6</sup>Ein analoges Problem wurde von McKellar et al. [103] gefunden, als diese die Diracgleichung mit einem deltafunktionsartigen Potential untersuchten. Da die Diracgleichung im Unterschied zur Schrödingergleichung eine Differentialgleichung erster Ordnung in den Koordinaten ist, ist die Greensfunktion selbst bereits unstetig,  $G(x, x') \propto \text{sgn}(x - x')$ . Es ist also wiederum nicht möglich, von schmalen Lorentz- zu Deltafunktionen überzugehen. Eine ähnliche Argumentation läßt sich auch auf Schrödingeroperatoren mit  $\delta'$ -Störung anwenden [104, 105].

Greensfunktionen besteht, aus dem Term (2.71) herausschneiden. Wir betrachten dazu ein Matrixelement der Lorentzfunktion  $\delta_\gamma(x)$  zwischen einem Zustand  $|n\rangle$ , der langsam variieren soll, und einem beliebigen Zustand  $|v\rangle$ . Wir können das Matrixelement in folgender Weise zerlegen,

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \langle n | \delta_\gamma(x) | v \rangle = \langle n | \delta(x) | \text{one} \rangle \lim_{\gamma \rightarrow 0} \langle \text{one} | \delta_\gamma(x) | v \rangle. \quad (2.73)$$

Da die Funktionen  $|\text{one}\rangle$  und  $|n\rangle$  nur langsam variieren sollen, ist es gestattet, in dem ersten Matrixelement auf der rechten Seite den Übergang zur Deltafunktion auszuführen. Im folgenden haben wir immer den Limes  $\lim \gamma \rightarrow 0$  im Sinn, ohne dies jedesmal explizit auszuschreiben.

Da in dem Ausdruck (2.72) nur eine gerade Anzahl an  $\sigma_{+/-}$ -Verschiebungsoperatoren auftritt, können wir diese eliminieren. In dem verbleibenden Ausdruck sind entweder nur die Matrixelemente von  $\sigma_\alpha$  von Null verschieden oder die von  $\sigma_\beta$ , je nach dem Charakter des Anfangszustands  $|s\rangle$ . Die Mannigfaltigkeit zu der dieser Zustand gehört, ist durch den Index  $\zeta$  bestimmt. Wir formen nun den Operator  $C$  um,

$$\begin{aligned} C &= \left(\eta \frac{\pi}{2}\right)^2 \delta_\gamma \frac{\tilde{E}_s \sigma_0 - k_\alpha \sigma_\beta - k_\beta \sigma_\alpha}{\tilde{E}_s \sigma_0 - \hat{H}_\alpha \sigma_\beta - \hat{H}_\beta \sigma_\alpha} \delta_\gamma = \sum_n \left(\eta \frac{\pi}{2}\right)^2 \delta_\gamma \left| \widehat{n, \bar{\zeta}} \right\rangle \frac{\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}}{\tilde{E}_s - \hat{E}_n^{\bar{\zeta}}} \left\langle \widehat{n, \bar{\zeta}} \right| \delta_\gamma \\ &= \left(\eta \frac{\pi}{2}\right)^2 \delta_\gamma |\text{one}\rangle \sum_n \langle \text{one} | \delta \left| \widehat{n, \bar{\zeta}} \right\rangle \frac{\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}}{\tilde{E}_s - \hat{E}_n^{\bar{\zeta}}} \left\langle \widehat{n, \bar{\zeta}} \right| \delta |\text{one}\rangle \langle \text{one} | \delta_\gamma \\ &= \left(\eta \frac{\pi}{2}\right)^2 (\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}) \hat{G}_{\bar{\zeta}}(0, 0) \delta_\gamma |\text{one}\rangle \langle \text{one} | \delta_\gamma. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Dabei benutzen wir, daß

$$\hat{G}_{\bar{\zeta}}(0, 0) = \left( \sum_n \frac{\left\langle \widehat{n, \bar{\zeta}} \right| \delta \left| \widehat{n, \bar{\zeta}} \right\rangle}{\tilde{E}_s - \hat{E}_n^{\bar{\zeta}}} \right). \quad (2.75)$$

$G_\zeta(x, x')$  bzw.  $\hat{G}_\zeta(x, x')$  ist dabei die zu dem Operator  $H_\zeta$  bzw.  $\hat{H}_\zeta$  gehörige Greensfunktion. Entsprechend gilt

$$G_\zeta(0, 0) = \left( \sum_n \frac{\langle n, \zeta | \delta | n, \zeta \rangle}{\tilde{E}_s - E_n^\zeta} \right). \quad (2.76)$$

In Gleichung (2.72) erscheint die Resolvente  $R$  auch zwischen den Operatoren  $\overleftarrow{A}$  und  $\overrightarrow{A}$ , als  $\overleftarrow{A}R\overrightarrow{A}$ . Diesen Term können wir analog zu (2.74) umformen,

$$\overleftarrow{A}R\overrightarrow{A} = \left( G_\zeta(0,0) - \frac{\langle s|\delta|s\rangle}{\tilde{E}_s - E_s} \right) \overleftarrow{A} |\text{one}\rangle \langle \text{one}| \overrightarrow{A}. \quad (2.77)$$

Schließlich schreiben wir

$$\begin{aligned} \xi &\equiv \eta \frac{\pi}{2} \langle \text{one}| \delta_\gamma \sum_n \left( R\overleftarrow{A} \right)^{2n} |\text{one}\rangle \\ &= 2 \tan \left( \eta \frac{\pi}{4} \right), \end{aligned} \quad (2.78)$$

wobei wir den Beweis des zweiten Teils der Gleichung erst in Abschnitt 2.3.3 führen werden. Wir werden den Parameter  $\xi$  im weiteren als „renormierten“ Störparameter bezeichnen.

Für die SR ergibt sich nun folgender Ausdruck,

$$\begin{aligned} \tilde{E}_s - E_s &= \\ \xi^2 \langle s|\delta|s\rangle (\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}) \hat{G}_{\bar{\zeta}}(0,0) \sum_{q=0}^{\infty} \left( \xi^2 (\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}) \hat{G}_{\bar{\zeta}}(0,0) \left( G_\zeta(0,0) - \frac{\langle s|\delta|s\rangle}{\tilde{E}_s - E_s} \right) \right)^q &= \\ \xi^2 \langle s|\delta|s\rangle (\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}) \hat{G}_{\bar{\zeta}}(0,0) \left( 1 - \xi^2 (\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}) \hat{G}_{\bar{\zeta}}(0,0) \left( G_\zeta(0,0) - \frac{\langle s|\delta|s\rangle}{\tilde{E}_s - E_s} \right) \right)^{-1} & \end{aligned} \quad (2.79)$$

Daraus resultiert eine implizite Gleichung für die Energie,

$$\xi^2 \left( \tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}} \right) \hat{G}_{\bar{\zeta}}(0,0) G_\zeta(0,0) = 1. \quad (2.80)$$

In der Tat ist diese Gleichung identisch mit den Gleichungen (2.28), denn, wie in Abschnitt 2.3.1 gezeigt, sind die Inversen der Greensfunktionen  $G_\zeta(0,0)$  (2.75) bzw.  $\hat{G}_{\bar{\zeta}}(0,0)$  (2.76) an der Stelle  $x = x' = 0$ , gleich den logarithmischen Ableitungen  $2\Lambda_+^\zeta$  bzw.  $2\hat{\Lambda}_+^{\bar{\zeta}}$  bei  $x = 0$  der Eigenzustände  $\tilde{\psi}_\zeta(x)$  bzw.  $\hat{\psi}_{\bar{\zeta}}(x)$  zur Energie  $\tilde{E}_s$  der Hamiltonoperatoren  $H_\zeta$  bzw.  $\hat{H}_{\bar{\zeta}}$ . Wie in Gleichung (2.18), ist die Funktion  $\tilde{\psi}_\zeta(x)$  im allgemeinen nicht normierbar, wenn  $\tilde{E}_s \neq E_s$ . Zur Festlegung von  $\Lambda_+^\zeta$  fordern wir wiederum, daß  $\tilde{\psi}_\zeta(+\infty) = 0$ . Entsprechendes gelte für  $\hat{\psi}_{\bar{\zeta}}(x)$ . Der

Wert von  $\zeta$  sei dabei der des Anfangszustands  $|s\rangle$ . Nach Gleichung (A.15) gilt

$$\begin{aligned} (\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}) \hat{G}_{\bar{\zeta}}(0, 0) &= \frac{\tilde{E}_s - k_{\bar{\zeta}}}{2\hat{\Lambda}_{+}^{\bar{\zeta}}} \\ &= -\Lambda_{+}^{\bar{\zeta}}/2 \\ &= -\frac{1}{2} \ln \left( \tilde{\psi}_{\bar{\zeta}}(x) \right)' \Big|_{x=0}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Verwenden wir noch  $\xi = 2 \tan(\eta\pi/4)$ , so ergibt sich aus (2.79),

$$-\frac{\Lambda_{+}^{\zeta}}{\Lambda_{+}^{\bar{\zeta}}} = \tan^2 \left( \eta \frac{\pi}{4} \right), \quad (2.82)$$

was, je nach Wert von  $\zeta$ , entweder Gleichung (2.28a) oder (2.28b) entspricht.

Es bleibt noch, die Konvergenzeigenschaften der SR zu untersuchen. Der Ausdruck (2.82) ist eine implizite Gleichung für die Energie  $\tilde{E}_s$  als Funktion des Störparameters  $\eta$ . Betrachten wir zunächst Gleichung (2.28a). Damit die ST anwendbar ist, müssen wir voraussetzen, daß  $E_s$  ein isolierter Eigenwert des BO-Hamiltonoperators (2.5) sei. Die Energie  $E_s$  gehört entweder zu einer symmetrischen Eigenfunktion von  $H_{\alpha}$  oder einer antisymmetrischen Eigenfunktion von  $H_{\beta}$ . Der Quotient  $\Lambda_{+}^{\alpha}/\Lambda_{+}^{\beta}$  in Gleichung (2.28a) ist eine analytische Funktion von  $E$  in einer Umgebung von  $E_s$ . Außerdem ist die Ableitung des Quotienten nach  $E$  an der Stelle  $E_s$  verschieden von 0. Die Funktion  $\tan^2(\eta\pi/4)$  ist ebenfalls analytisch bei  $\eta = 0$ . Aus dem Theorem über implizite Funktionen folgt, daß auch  $\tilde{E}_s(\eta)$  eine analytische Funktion in einer Umgebung von  $\eta = 0$  ist. Dies zeigt, daß die von uns betrachtete Störung regulär ist, d. h., daß die SR einen nichtverschwindenden Konvergenzradius hat.

Allein aus der Regularität der Störung folgt natürlich noch nicht, daß die SR auch für den physikalisch interessanten Fall  $\eta = 1$  schnell konvergiert, nicht einmal notwendigerweise, daß dieser Wert noch innerhalb des Konvergenzradius liegt. Für das Beispiel aus Abschnitt 2.1 wollen wir das Konvergenzverhalten daher näher untersuchen. Da der Zusammenhang zwischen  $\eta$  und  $\xi$  trivial ist, werden wir gleich  $\xi$  als Störparameter verwenden. Aus der Serie (2.79) ergibt sich für

PES	Symmetrie	$E_0$	$E_2$	$E_{\text{exakt}}$
$\alpha$	g	0.38312	0.54776	0.5
$\alpha$	u	0.59727	0.48148	0.5
$\alpha$	g	1.33761	1.48534	1.5
$\alpha$	u	1.87512	1.34022	1.5
$\beta$	g	2.18041	2.48154	2.5
$\alpha$	g	2.61346	2.52763	2.5
$\alpha$	u	3.29324	3.45680	3.5
$\beta$	u	3.92482	3.53340	3.5
$\alpha$	g	4.05872	4.52585	4.5
$\alpha$	u	4.80058	4.52443	4.5
$\beta$	g	5.33855	5.48101	5.5
$\alpha$	g	5.59001	5.51879	5.5
$\alpha$	u	6.36729	6.47355	6.5
$\beta$	u	6.72317	6.52619	6.5

Tabelle 2.1: Energien in zweiter Ordnung BW-ST

einen symmetrischen Zustand  $|s\rangle$  in zweiter Ordnung

$$\tilde{E}_s - E_s = -\frac{1}{2}|\xi|^2 \langle s|\delta|s\rangle \Lambda_+^{\bar{\zeta}}(\tilde{E}_s). \quad (2.83)$$

Für die numerische Rechnung ist es vorteilhaft,  $\langle s|\delta|s\rangle$  als Residuum der Greensfunktion  $G_{\zeta}(0, 0)$  an der Stelle  $E_s$  anzusehen. Dies läßt sich auch schreiben als

$$\langle s|\delta|s\rangle = \left( 2 \frac{d\Lambda_+^{\zeta}(E)}{dE} \Big|_{E_s} \right)^{-1}. \quad (2.84)$$

Ähnliche Formeln gelten für ungerade Zustände. Numerisch finden wir mit den Lösungen  $\tilde{E}_s$  der Gleichung (2.83) bereits in zweiter Ordnung BW-ST in  $\xi$  Energien, die sehr nahe bei den exakten Eigenwerten<sup>7</sup> liegen (Tabelle 2.1). Die SR scheint also schnell zu konvergieren. Das Konvergenzverhalten der RS-Störungs-

<sup>7</sup>Im allgemeinen wird die Konvergenz der SR nicht nur vom Wert des Störparameters  $\eta$  abhängen, sondern auch von der Verschiebung der Potentialflächen  $\lambda$  (vergleiche [106]). Wir wollen letztere Abhängigkeit nicht näher untersuchen. Für kleinere Werte von  $\lambda$  sollte die Störungsreihe jedoch schneller konvergieren. Finden wir für  $\lambda = 2$ , daß die 2. Ordnung ST noch eine gute Näherung liefert, so sollte dies erst recht für z. B.  $\lambda = 1.12$ , wie in dem Beispiel in Abschnitt 2.5, gelten.

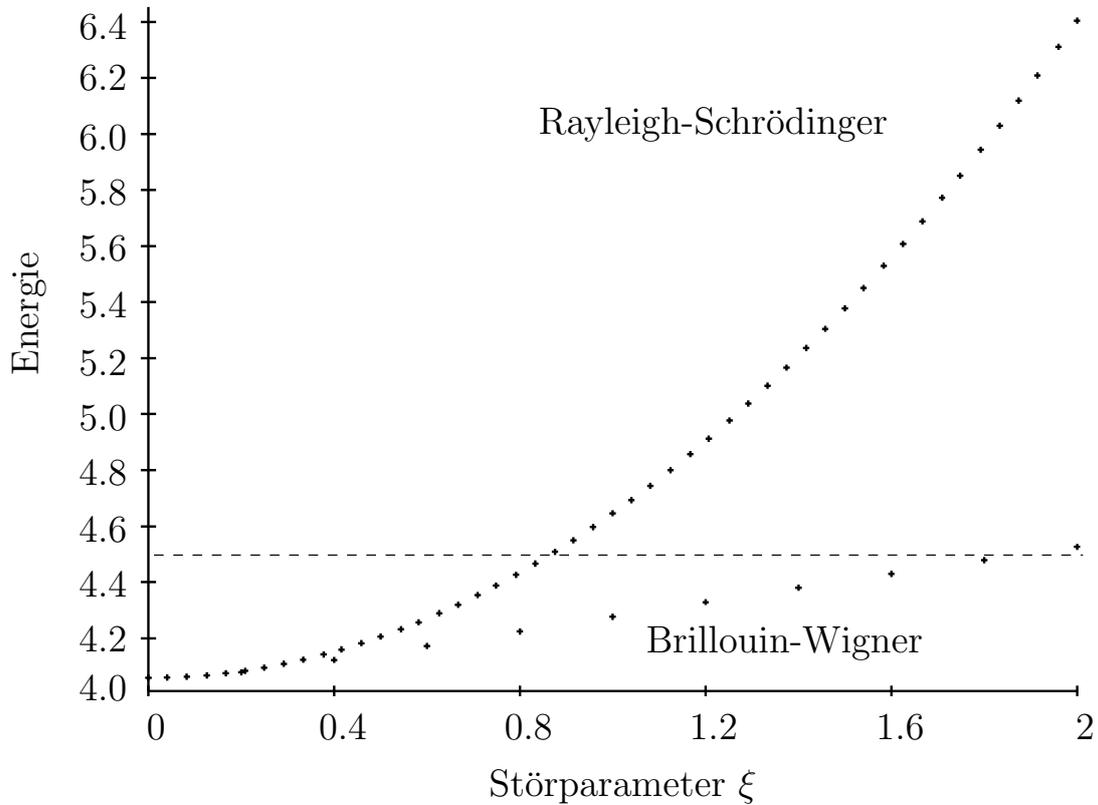


Abbildung 2.5: Vergleich der Brillouin-Wigner- und der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie in 2. Ordnung für einen repräsentativen Zustand in Abhängigkeit von dem renormierten Störparameter  $\xi$ . Während die BW-Störungstheorie bereits in 2. Ordnung noch für  $\xi = 2$  ( $\eta = 1$ ) eine gute Näherung darstellt, weicht das RS-Ergebnis schon für kleine  $\xi$  stark ab. Die gestrichelte Linie gehört zu dem exakten Eigenwert  $E = 4.5$  (Vergleiche auch Tabelle 2.1).

reihe ist dem gegenüber viel schlechter (Abbildung 2.5). Für  $\eta = 1$  ergeben sich in zweiter Ordnung wesentlich schlechtere Energien als in 0. Ordnung.

### 2.3.3 Berechnung des renormierten Störparameters $\xi$

Wir haben für eine Summe von Termen die Abkürzung  $\xi$  eingeführt (2.78). Dieser Ausdruck soll nun ausgewertet werden. Dabei wird sich zeigen, daß es sich gerade um eine Renormierung des Störparameters  $\eta$  handelt.

$\xi$  ist eine Summe von Ausdrücken von folgender Struktur

$$\begin{aligned} & \eta \frac{\pi}{2} \langle \text{one}, \zeta | \delta_\gamma (R \overleftarrow{A})^{2n} | \text{one}, \zeta \rangle \\ &= \left( \eta \frac{\pi}{2} \right)^3 \times \begin{cases} \langle v, \alpha | \delta_\gamma R Q_\alpha^+ \sigma_+ \delta_\gamma R Q_\beta^+ \sigma_- \delta_\gamma | w, \alpha \rangle & \text{für } \zeta = \alpha \\ \langle v, \beta | \delta_\gamma R Q_\beta^+ \sigma_- \delta_\gamma R Q_\alpha^+ \sigma_+ \delta_\gamma | w, \beta \rangle & \text{für } \zeta = \beta, \end{cases} \end{aligned} \quad (2.85)$$

wobei die Zustände

$$|w, \zeta\rangle = (R \overleftarrow{A})^{2m} |one, \zeta\rangle \quad \text{und} \quad \delta_\gamma |v, \zeta\rangle = (\overrightarrow{A} R)^{2(n-m-1)} \delta_\gamma |one, \zeta\rangle$$

gerade Funktionen von  $x$  sind, mit  $m \in [0, n-1]$ . Im folgenden werden wir uns auf  $\zeta = \alpha$  in Gleichung (2.85) beschränken. Die Rechnung für  $\zeta = \beta$  Term verläuft analog und führt zu dem selben Ergebnis. Am schnellsten gelangen wir zum Ziel, wenn wir den Ausdruck (2.85) in der Ortsdarstellung auswerten und dabei ausnutzen, daß die Ableitungen der Greensfunktionen für kleine  $x$  und  $x'$  proportional zur Signumfunktion sind,  $\partial_x G(x, x') \simeq -\frac{1}{2} \text{sgn}(x - x')$  (vergleiche Gleichung (2.54)). Damit gelangen wir direkt zu Gleichung (2.92) (siehe weiter unten). Gewöhnlich setzt man jedoch in der BW- oder RS-ST keine Informationen über analytische Eigenschaften der ungestörten Greensfunktionen voraus, sondern entwickelt diese einfach in die Basis ihrer Eigenzustände. Wie wir zeigen werden, ergibt sich in unserem Problem die ungewöhnliche Situation, daß man sich dabei nicht auf eine endliche Zahl von Eigenzuständen beschränken kann, sondern im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  im Gegenteil gerade nur die Zustände „unendlich“ hoher Energie einen Beitrag liefern:

Einschieben von Eigensystemen von  $H_\zeta \sigma_\zeta$  in Gl. (2.85) liefert für die rechte Seite

$$\begin{aligned} & \left( \eta \frac{\pi}{2} \right)^3 \langle v, \alpha, g | \delta_\gamma \sum_n \left( |n_\alpha, \alpha, g\rangle \langle n_\alpha, \alpha, g | \frac{1}{H_\alpha \sigma_\alpha - \tilde{E}_s} Q_\alpha^+ \sigma_+ \delta_\gamma \times \right. \\ & \quad \left. \times \sum_m \left( |m_\beta, \beta, u\rangle \langle m_\beta, \beta, u | \frac{1}{H_\beta \sigma_\beta - \tilde{E}_s} Q_\beta^+ \sigma_- \delta_\gamma | w, \alpha, g \rangle \right) \right). \end{aligned} \quad (2.86)$$

Die Spinfreiheitsgrade lassen sich nun leicht eliminieren. Dann gebrauchen wir

die Relationen (A.8) und (A.9),

$$\left(\frac{\eta\pi}{2}\right)^3 \langle v, g | \delta_\gamma \sum_n \left( |n_\alpha, g\rangle \frac{\sqrt{E_{n_\alpha} - k_\alpha}}{E_{n_\alpha} - \tilde{E}_s} \langle \widehat{(n_\alpha - 1)}, u | \delta_\gamma \times \right. \\ \left. \times \sum_m \left( |m_\beta, u\rangle \frac{-\sqrt{E_{m_\beta} - k_\beta}}{E_{m_\beta} - \tilde{E}_s} \langle \widehat{(m_\beta - 1)}, g | \delta_\gamma | w, g\rangle \right) \right). \quad (2.87)$$

Zur Verdeutlichung ist die Symmetrie der jeweiligen Funktionen durch den Index  $g/u$  angegeben. Wichtig ist das Vorzeichen der zweiten Wurzel. Aus Gründen, die wir gleich darlegen werden, weichen hier von der Condon-Shortley-Konvention ab, indem wir den Phasenfaktor  $C_n$  in Gleichung (A.8) zu  $C_n = -1$  wählen, wenn der SUSY-Operator  $Q_\zeta$  auf eine ungerade Funktion  $\psi_n^\zeta$  wirkt. Ist hingegen  $\psi_n^\zeta$  gerade, wählen wir weiterhin  $C_n = 1$ .

In der Formel (2.87) treten Matrixelemente der Lorentzfunktion  $\langle n, u | \delta_\gamma(x) | m, u \rangle$  zwischen zwei ungeraden (stetigen) Funktionen auf. Da ungerade stetige Funktionen bei  $x = 0$  ebenfalls den Wert 0 annehmen, sollten diese Matrixelemente im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  gegen 0 konvergieren, da die Folge der Lorentzfunktionen schwach gegen die Diracsche Deltadistribution konvergiert. Diese Konvergenz ist jedoch nicht gleichmäßig, d. h., es lassen sich für jeden Wert von  $\gamma$  Matrixelemente finden, die von Null verschieden sind. Diese Matrixelemente stammen von Zuständen mit großem Index  $n, m$ , d. h. von Zuständen mit hoher Energie. Diese werden nämlich auf einer Längenskala oszillieren, die vergleichbar oder kleiner als die Breite  $\gamma$  der Lorentzfunktion  $\delta_\gamma(x)$  ist. Auf dieser Breite können wir diese Funktionen dann allerdings asymptotisch ( $\gamma \rightarrow 0$ ) durch ihre Wenzel-Krammers-Brillouin-Approximation (WKB-Approximation) [84]

$$\psi_{n,g}(x \approx 0) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi}} \rho_p^{-1/2} \cos(p(0)x) \equiv \psi_{n,g}^{\text{WKB}}(x), \\ \psi_{n,u}(x \approx 0) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi}} \rho_p^{-1/2} \sin(p(0)x) \equiv \psi_{n,u}^{\text{WKB}}(x), \quad (2.88)$$

ersetzen<sup>8</sup>. Hier ist  $p(x) = \sqrt{(E_n - V(x))}$ . Speziell für  $x = 0$  und  $E_n \gg V(0)$  erhalten wir  $p(0) \sim \sqrt{E_n} \equiv p_0$ . Damit gilt für die Zustandsdichte  $\rho_p = dn/dp_0$ .

<sup>8</sup>Die Wellenfunktionen  $\psi_{n,g}$  seien dabei auf 1 normiert.

Auf diese Funktionen hoher Energie wirkt der Operator  $Q_\zeta$  wie  $-\frac{\partial}{\partial x}$ . Mit der vorher gewählten Phasenkonvention ist die Asymptotik der geraden und ungeraden Superpartner  $\hat{\psi}_n^\zeta$  ebenfalls durch Gleichung (2.88) gegeben. In Gleichung (2.87) können wir asymptotisch die Summation über  $n$  durch eine Integration über  $p_0$  ersetzen<sup>9</sup>,  $\sum_{n,g/u} \dots \sim \int_0^\infty dp_0 \frac{\rho_p}{2} \dots$ , und analog die Quotienten  $\frac{\sqrt{E_n - k}}{E_n - \tilde{E}_s}$  durch  $p_0^{-1}$ . Damit lautet der Ausdruck (2.87)

$$\begin{aligned} & \eta \frac{\pi}{2} \langle v, \alpha, g | \delta_\gamma \int_0^\infty \left( \frac{dp_0}{p_0} \rho_p \left( \eta \frac{\pi}{4} \right) |p_0, g, WKB\rangle \langle p_0, u, WKB| \right) \times \\ & \times \delta_\gamma \int_0^\infty \left( -\frac{dp'_0}{p'_0} \rho_{p'} \left( \eta \frac{\pi}{4} \right) |p'_0, u, WKB\rangle \langle p'_0, g, WKB| \right) \delta_\gamma |w, \alpha, g\rangle. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Das läßt sich symmetrischer schreiben, wenn wir  $-1 = i^2$  benutzen. In Gleichung (2.89) tritt aus Symmetriegründen immer nur eine gerade Zahl an Integrationen über  $p_0$  auf, Terme mit einer ungeraden Zahl an Integrationen verschwinden ohnehin. Dies können wir zur weiteren Vereinfachung ausnutzen und schreiben für den Term (2.89),

$$i \left( \eta \frac{\pi}{2} \right)^2 \int_0^\infty \frac{dp_0}{p_0} \frac{\rho_p}{2} \langle v', g | \delta_\gamma |p_0, g, WKB\rangle \langle p_0, u, WKB | \delta_\gamma |w', u\rangle, \quad (2.90)$$

wobei wir die Zustände  $|v', g\rangle$  bzw.  $|w', u\rangle$  wiederum nur als (neue) Platzhalter fungieren. Entscheidend ist hierbei, daß wir diese Zustände und damit den ganzen Ausdruck (2.90), so als vielfaches Integral über Matrixelemente der Lorentzfunktionen  $\delta_\gamma$  mit abwechselnd geraden und ungeraden Funktionen darstellen können. In der Ortsdarstellung lautet dieser Ausdruck (2.90) unter Verwendung

---

<sup>9</sup>Der Faktor  $1/2$  rührt daher, daß entweder nur über die geraden oder nur über die ungeraden Zustände summiert wird. Deren Zustandsdichte ist aber nur gerade halb so groß wie die Gesamtzustandsdichte.

der Ausdrücke (2.88),

$$\begin{aligned}
& \frac{i}{\pi} \left( \eta \frac{\pi}{2} \right)^2 \iint_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \psi_{v,g}(x_1) \delta_\gamma(x_1) \psi_{w,u}(x_2) \delta_\gamma(x_2) \int_0^\infty \frac{dp_0}{p_0} \cos(p_0 x_1) \sin(p_0 x_2) \\
&= \frac{i}{\pi} \left( \eta \frac{\pi}{2} \right)^2 \iint_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \psi_{v,g}(x_1) \delta_\gamma(x_1) \psi_{w,u}(x_2) \delta_\gamma(x_2) \times \\
&\quad \times \int_0^\infty \frac{dp_0}{p_0} \frac{\sin(p_0(x_1 + x_2)) + \sin(p_0(x_2 - x_1))}{2} \\
&= \frac{i}{\pi} \left( \eta \frac{\pi}{2} \right)^2 \iint_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \psi_{v,g}(x_1) \delta_\gamma(x_1) \psi_{w,u}(x_2) \delta_\gamma(x_2) \int_0^\infty \frac{dp_0}{p_0} \sin(p_0(x_2 - x_1)) \\
&= \frac{i}{2} \left( \eta \frac{\pi}{2} \right)^2 \iint_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \psi_{v,g}(x_1) \delta_\gamma(x_1) \psi_{w,u}(x_2) \delta_\gamma(x_2) \operatorname{sgn}(x_2 - x_1).
\end{aligned} \tag{2.91}$$

Damit sind wir in der Lage, einen expliziten Ausdruck für den renormierten Störparameter  $\xi$  angeben zu können,

$$\begin{aligned}
\xi &= -i \sum_{n=1}^{\infty} \left( i \eta \frac{\pi}{2} \right)^n \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \delta_\gamma(x_1) \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \delta_\gamma(x_2) \frac{1}{2} \operatorname{sgn}(x_2 - x_1) \dots \\
&\quad \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i \delta_\gamma(x_i) \frac{1}{2} \operatorname{sgn}(x_i - x_{i-1}) \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n \delta_\gamma(x_n) \frac{1}{2} \operatorname{sgn}(x_n - x_{n-1}). \tag{2.92}
\end{aligned}$$

Wie bereits angemerkt, hätten wir direkt zu dieser Formel gelangen können, wenn wir direkt  $\partial_x G(x, x') \simeq -1/2 \operatorname{sgn}(x - x')$  in Gleichung (2.85) eingesetzt hätten. Offensichtlich ist die Notwendigkeit, in der Entwicklung der Resolvente nach Eigenzuständen 0. Ordnung Zustände beliebig hoher Energie mitzunehmen, auf die ungleichmäßige Konvergenz der Approximation der unstetigen Funktion  $\partial_x G(x, x')$  durch stetige Funktionen zurückzuführen. Gerade die Region um diese Unstetigkeitsstellen wird durch die Funktionen  $\delta_\gamma(x)$  zunehmend herausvergrößert. Entwickeln wir  $\partial_x G(x, x')$  in eine trunkierte Basis von Eigenfunktionen des BO-Operators, so müssen die Wellenlängen der kürzestwelligen Funktionen in dieser Basis wesentlich kleiner als die Breite  $\gamma$  gewählt werden.

Um das Mehrfachintegral (2.92) auszuwerten, ersetzen wir die Signumfunktion,

$$\frac{1}{2} \operatorname{sgn}(x) = \left( -\frac{1}{2} + \theta(x) \right). \quad (2.93)$$

$\theta(x)$  ist die Heavisidesche Thetafunktion. Stünden in den Integranden nur Thetafunktionen, wären die Integrationen sehr einfach. Wir würden dann nämlich über einen Sektor eines  $n$ -dimensionalen Raumes integrieren wobei die Integranden,  $F(x) = i\eta\frac{\pi}{2}\delta_\gamma(x)$ , symmetrisch sind. Für solche Integrale gilt,

$$\int_{x_1 < \dots < x_i < \dots < x_n} \dots \int (dx^n F(x_1) \dots F(x_n)) = \frac{1}{n!} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx F(x) \right)^n. \quad (2.94)$$

Für das Integral (2.92) wollen wir symbolisch  $[1, \theta, \dots, \theta, \dots, \theta] \equiv [1, \theta^{n-1}]$  schreiben. Hier steht ein  $\theta$  in der  $i$ -ten Position für  $\int_{-\infty}^{+\infty} (dx_i F(x_i) \theta(x_i - x_{i-1}) \dots$  und eine Zahl  $c$  für  $\int_{-\infty}^{+\infty} (dx_i F(x_i) c \dots$ . In Gleichung (2.94) ist speziell  $c = 1$  für  $i = 1$ . Weiterhin sei  $[c] = c$ .

Die Gleichung (2.92) liest sich mit dieser Stenographie einfach

$$\xi = -i \sum_{n=0}^{\infty} [1, (-\frac{1}{2} + \theta)^n]. \quad (2.95)$$

Wie wir sehen, summieren wir über alle möglichen Klammern, die sich bilden lassen, wenn wir in der  $i$ -ten Position ( $i \geq 2$ ) entweder  $c = -\frac{1}{2}$  oder  $\theta$  zulassen,

$$\xi = 2i \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{\{n\}=\{0, \dots, 0\}}^{\{\infty, \dots, \infty\}} [-\frac{1}{2}, \theta^{n_1}, \dots, -\frac{1}{2}, \theta^{n_j}]. \quad (2.96)$$

Diese Ausdrücke vereinfachen sich weiter, da z. B.

$$[-\frac{1}{2}, \theta^n, -\frac{1}{2}, \theta^m] = [-\frac{1}{2}, \theta^n] [-\frac{1}{2}, \theta^m]. \quad (2.97)$$

Aus Gleichung (2.94) folgt andererseits

$$\sum_{n=0}^{\infty} [-\frac{1}{2}, \theta^n] = -\frac{1}{2} \left\{ \exp \left( \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) dx \right) - 1 \right\}. \quad (2.98)$$

So zeigen wir endlich

$$\begin{aligned}
\xi &= 2i \sum_{j=1}^{\infty} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \left[ -\frac{1}{2}, \theta^n \right] \right)^j \\
&= 2i \sum_{j=1}^{\infty} \left( -\frac{1}{2} (e^{i\eta\pi/2} - 1) \right)^j \\
&= 2 \tan \left( \eta \frac{\pi}{4} \right), \tag{2.99}
\end{aligned}$$

d. h. die Aussage (2.78).

Das Ergebnis zeigt schön, daß es keineswegs immer möglich ist, den Limes  $\gamma \rightarrow 0$  für den Operator  $\delta_\gamma$  einfach mit  $\delta$  zu identifizieren. Dabei ist es besonders interessant, daß die Differenz zwischen  $\xi$  und  $\eta\pi/4$  nur auf Beimischung von Zuständen „unendlich“ hoher Energie zurückzuführen ist und trotzdem ein wohldefinierter Ausdruck für  $\xi$  resultiert. Die funktionale Form  $\xi = 2 \tan \left( \eta \frac{\pi}{4} \right)$  hängt dabei in keiner Weise von der speziellen Form des BO-Hamiltonoperators  $H^{\text{BO}}$  ab.

Eine ganz analoge Situation findet sich allerdings schon, wenn man die Kerndynamik klassisch beschreibt. Nehmen wir hierzu an, daß sich die Kerne mit konstanter Geschwindigkeit bewegen,  $x = x(t) = vt$ . Mit denselben Bezeichnungen wie in Gleichung (2.15) erfüllt die elektronische Wellenfunktion  $\psi_{\text{CLAS}}^{\text{DIA}}(x(t)) = (c_1^{\text{DIA}}(x(t)), c_2^{\text{DIA}}(x(t)))^T$  die Schrödingergleichung

$$iv \frac{d\psi_{\text{CLAS}}^{\text{DIA}}(t)}{dt} = H_{\text{CLAS},\eta}^{\text{DIA}} \psi_{\text{CLAS}}^{\text{DIA}}(t), \tag{2.100}$$

mit

$$H_{\text{CLAS}}^{\text{DIA}} = V_0(x(t))\sigma_0 + \sin \left( \eta \frac{\pi}{2} \right) f(x(t))\sigma_1 - \cos \left( \eta \frac{\pi}{2} \right) |f(x(t))|\sigma_3. \tag{2.101}$$

Dieser Hamiltonoperator wird von der Transformation (2.16) diagonalisiert. Diese vertauscht allerdings nicht mit der Zeitableitung. Die adiabatische Wellenfunktion  $\psi_{\text{CLAS}}^{\text{ADIA}}(x(t))$  erfüllt dann die Schrödingergleichung

$$iv \frac{d\psi_{\text{CLAS}}^{\text{ADIA}}(x)}{dx} = \left\{ v\eta \frac{\pi}{2} \delta_\gamma(x) + H_{\text{CLAS}}^{\text{ADIA}} \right\} \psi_{\text{CLAS}}^{\text{ADIA}}(x), \tag{2.102}$$

mit dem adiabatischen Hamiltonoperator

$$H_{\text{CLAS}}^{\text{ADIA}} = V_0(x(t))\sigma_0 - |f(x(t))|\sigma_3. \quad (2.103)$$

Da der letzte Operator diagonal ist, nehmen wir die von ihm induzierte Zeitentwicklung als die ungestörte. Die Komponenten der Wellenfunktion in der Wechselwirkungsdarstellung  $\tilde{\psi}_{\text{CLAS}}^{\text{ADIA}}(x) = (\tilde{c}_1^{\text{ADIA}}(x), \tilde{c}_2^{\text{ADIA}}(x))^T$  erfüllen dann<sup>10</sup>

$$\frac{d\tilde{c}_1^{\text{ADIA}}(x)}{dx} = -\eta\frac{\pi}{2}\delta_\gamma(x)\tilde{c}_2^{\text{ADIA}}(x), \quad (2.104a)$$

$$\frac{d\tilde{c}_2^{\text{ADIA}}(x)}{dx} = \eta\frac{\pi}{2}\delta_\gamma(x)\tilde{c}_1^{\text{ADIA}}(x). \quad (2.104b)$$

Offensichtlich ändern sich die Koeffizienten gleichfalls auf der Längenskala  $\gamma$ . Das Gleichungssystem (2.104) kann leicht integriert werden. Führt man die neue Variable  $\theta_\gamma = \int_{-\infty}^x \delta_\gamma(x')dx'$  ein, so erhält man ein lineares Gleichungssystem mit konstanten Koeffizienten. Uns erscheint es jedoch interessanter, das System störungstheoretisch zu lösen. Wählen wir dazu als Randbedingung  $\tilde{c}_1^{\text{ADIA}}(-\infty) = 1$  und  $\tilde{c}_2^{\text{ADIA}}(-\infty) = 0$ . Wir sind speziell an der Übergangswahrscheinlichkeit, d. h. an dem Wert  $\tilde{c}_2^{\text{ADIA}}(+\infty)$  interessiert,

$$\begin{aligned} & \tilde{c}_2^{\text{ADIA}}(+\infty) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \eta \frac{\pi}{2} \delta_\gamma(x) - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \eta \frac{\pi}{2} \delta_\gamma(x) \int_{-\infty}^x dx' \eta \frac{\pi}{2} \delta_\gamma(x') \int_{-\infty}^{x'} dx'' \eta \frac{\pi}{2} \delta_\gamma(x'') + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} (-1)^n \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx \eta \frac{\pi}{2} \delta_\gamma(x) \right)^{2n+1} = \sin\left(\eta \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.105)$$

Dabei haben wir wiederum von Formel (2.94) Gebrauch gemacht. Für  $\eta = 1$ , wird wie zu erwarten, die Übergangswahrscheinlichkeit  $|\tilde{c}_2^{\text{ADIA}}(+\infty)|^2 = 1$ . In erster Ordnung ST ergäbe sich hingegen  $|\tilde{c}_2^{\text{ADIA}}(+\infty)|^2 = \left(\eta \frac{\pi}{2}\right)^2$ .

Das entsprechende Problem für vermiedene Durchschneidungen ist viel komplizierter. Landau [84] hat bereits in den frühen dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts die quasiklassische Übergangswahrscheinlichkeit in einem Zweizustandssystem

<sup>10</sup>Eigentlich stehen auf der rechten Seite von Gleichung (2.104) noch Phasenfaktoren der Form  $\exp[\pm i \int_0^x (\Delta E/v dx)]$ , diese sind jedoch über die Breite  $\gamma$  der Lorentzfunktion asymptotisch gleich 1.

stem mit vermiedener Durchschneidung in niedrigster Ordnung ST berechnet. Obwohl diese im adiabatischen Grenzfall exponentiell klein ist, liefert die ST in niedrigster Ordnung einen falschen Vorfaktor von  $\pi/3$  anstatt 1. Der Grund hierfür wurde von Dykhne [89] sowie von Davis und Pechukas [90] herausgearbeitet. In vermiedenen Durchschneidungssituationen treten statt eines Berührungspunktes der Potentiale auf der reellen Achse zwei zueinander konjugierte Durchschneidungspunkte für komplexe Werte der Kernkoordinate auf. Um klassisch von einer Potentialfläche auf die andere zu gelangen, muß man also einen Weg in der komplexen Ebene durch einen dieser Durchschneidungspunkte wählen. Dieser liefert nur einen exponentiell kleinen Beitrag. Allerdings divergiert die nichtadiabatische Kopplung an den Durchschneidungspunkten, so daß man wiederum zu höherer Ordnung gehen muß, um auch den korrekten Vorfaktor für die Übergangswahrscheinlichkeit zu erhalten.

Daß man es in dem vermiedenen Durchschneidungsproblem mit einem Faktor  $\pi/3$  zu tun hat, während wir uns hier mit einem Faktor  $\pi/2$  konfrontiert sehen, liegt wohl daran, daß man sich bei vermiedenen Durchschneidungen auf die Betrachtung eines der beiden komplexen Durchschneidungspunkte beschränken kann. Diese vereinigen sich allerdings auf der reellen Achse, wenn die Aufspaltung der Potentialflächen gegen Null geht.

## 2.4 Der totale Hamiltonoperator $H_\eta$ in adiabatischer Darstellung als selbstadjungierte Erweiterung des eingeschränkten BO-Hamiltonoperators für $\gamma = 0$

In Kapitel 2.3.2 wurde deutlich, daß die Behandlung des Durchschneidungsproblems in der adiabatischen Basis zwar möglich ist, aber der Umgang mit den Divergenzen der nichtadiabatischen Kopplung große Sorgfalt erfordert. Wir wollen deshalb das Problem noch von einer anderen Seite betrachten. In der von uns behandelten Situation ist die nichtadiabatische Kopplung nur in der infinitesimalen Umgebung eines Punktes von Null verschieden. Wir haben es also mit

einer Punktwechselwirkung zu tun. Selbst in einfachen eindimensionalen Problemen ist es schwierig, solche Wechselwirkungen durch Funktionen oder auch nur durch Distributionen darzustellen. Für die sogenannte  $\delta'$ -Wechselwirkung ist z. B. bis heute noch keine in allen Punkten befriedigende funktionale Darstellung bekannt [104, 107]. In zwei und drei Dimensionen erfordert die Definition der Deltafunktionen bereits Renormierungsmethoden [104, 105]. Andererseits lassen sich die entsprechenden Hamiltonoperatoren sehr einfach als spezielle selbstadjungierte Erweiterungen der Probleme ohne Wechselwirkung darstellen. In diesem Abschnitt werden wir zeigen, daß der von uns zunächst heuristisch eingeführte Störparameter  $\eta$  gerade eine Schar selbstadjungierter Erweiterungen charakterisiert. Für  $\eta = 0$  entspricht diese Erweiterung gerade dem BO-Hamiltonoperator, während sie für  $\eta = 1$  dem totalen Hamiltonoperator (2.4) entspricht.

Über Funktionalanalysis, ihre Anwendung auf Schrödingeroperatoren sowie selbstadjungierte Erweiterungen existieren zahlreiche gute Abhandlungen [77, 108–112]. Zur Behandlung von Punktwechselwirkungen sei besonders auf zwei Monographien von Albeverio et al. [104, 105] verwiesen. Eine didaktische Einführung geben Bonneau et al. [113].

Wie die meisten interessanten Operatoren in der Quantenmechanik, sind auch Hamiltonoperatoren unbeschränkt und nicht auf dem ganzen Hilbertraum definiert. Zur Spezifikation eines Hamiltonoperators genügt es daher nicht, nur die Wirkungsvorschrift (z. B. „ $-d^2/dx^2 + V(x)$ “) anzugeben, sondern es muß darüber hinaus auch der Definitionsbereich festgelegt werden. Damit der so definierte Operator auch eine Observable repräsentiert, ist es nicht hinreichend, daß dieser nur hermitisch bzw. symmetrisch ist (d. h., daß  $\langle Hf|g \rangle = \langle f|Hg \rangle$ ), sondern er muß auch selbstadjungiert sein, d. h. der Definitionsbereich des Operators muß mit dem seines Adjungierten<sup>11</sup>  $H^+$  übereinstimmen.

In der Praxis verfährt man nun oft so, daß man einen hermiteschen Operator durch eine einfache Wirkungsvorschrift und Angabe eines im Hilbertraum dichtliegenden, sogenannten „minimalen“ Definitionsbereiches spezifiziert und dann fragt, wie man den Definitionsbereich erweitern muß, so daß ein selbstadjungier-

---

<sup>11</sup>Definition des adjungierten Operators  $A^+$  eines dicht definierten Operators  $A$  mit Definitionsbereich  $\mathcal{D}_A$ :

1.  $\mathcal{D}_{A^+} = \{g|g \in \mathcal{H} \text{ so, daß ein } \tilde{g} \text{ existiert, mit } \langle g|Af \rangle = \langle \tilde{g}|f \rangle\}$ ,
2.  $A^+g = \tilde{g}$ .

ter Operator resultiert. Im allgemeinen kann dies auf mehrere Arten und Weisen geschehen, es kann aber auch möglich sein, daß keine Erweiterung möglich ist.

Zur expliziten Konstruktion verwendet man ein auf von Neumann zurückgehendes Verfahren [114]. Wir werden dieses direkt auf unser Durchschneidungsproblem anwenden. Den Ausgangspunkt bildet dabei der BO-Hamiltonoperator (2.5), den wir in diesem Abschnitt mit  $\ddot{H}$  bezeichnen werden. Die beiden Punkte symbolisieren hier, daß der Definitionsbereich zwei Einschränkungen unterworfen ist, denn wir wählen  $\mathcal{D}_{\ddot{H}} = \{\psi \in H^{2,2}(\mathbb{R}) \oplus H^{2,2}(\mathbb{R}), \psi(0) = 0, \psi'(0) = 0\}$ .  $H^{2,2}(\mathbb{R})$  steht hier für den Sobolevraum der Funktionen, die – bis einschließlich ihrer 2. Ableitungen – quadratintegabel über  $\mathbb{R}$  sind. Neben hinreichender Gutartigkeit fordern wir also, daß die Wellenfunktionen  $\psi$  und ihre ersten Ableitungen am Durchschneidungspunkt  $x_0 = 0$  verschwinden sollen. Der Definitionsbereich des adjungierten Operators  $\ddot{H}^+$  ist nun größer  $\mathcal{D}_{\ddot{H}^+} = \{\psi \in H^{2,2}(\mathbb{R} \setminus \{0\}) \oplus H^{2,2}(\mathbb{R} \setminus \{0\})\}$ , speziell müssen weder die Funktionen aus  $\mathcal{D}_{\ddot{H}^+}$  noch ihre Ableitungen bei  $x = 0$  verschwinden, sie müssen dort nicht einmal stetig sein. Da der Operator  $\ddot{H}^+$  im Gegensatz zu  $\ddot{H}$  nicht hermitisch ist, wird er nicht nur reelle Eigenwerte aufweisen. Man betrachtet nun die Gleichung

$$\ddot{H}^+ \chi_{\pm} = \pm i \chi_{\pm}. \quad (2.106)$$

Die Dimensionen  $n$  und  $m$  der Nullräume (Defekträume)  $\mathcal{N}_i \equiv \ker(\ddot{H}^+ - i)$  und  $\mathcal{N}_{-i} \equiv \ker(\ddot{H}^+ + i)$  zu den Eigenwerten  $+i$  und  $-i$  bezeichnet man als Defektzahlen, die man auch zu dem Defektindex  $(n, m)$  zusammenfaßt. Der Definitionsbereich von  $\ddot{H}^+$  ist dann  $\mathcal{D}_{\ddot{H}^+} = \mathcal{D}_{\ddot{H}} \oplus \mathcal{N}_i \oplus \mathcal{N}_{-i}$ .

Nur wenn beide Defektzahlen gleich sind,  $n = m$ , ist es möglich, selbstadjungierte Erweiterungen von  $\ddot{H}$  zu finden. In unserem Fall ist diese Bedingung erfüllt, da der Operator  $\ddot{H}$  reell ist. Die beiden Nullräume werden durch die Operation des komplexen Konjugierens („Zeitumkehr“) vertauscht.

Eine selbstadjungierte Erweiterung  $\tilde{H}$  von  $\ddot{H}$  ist dadurch gekennzeichnet, daß  $\mathcal{D}_{\ddot{H}} \subset \mathcal{D}_{\tilde{H}} = \mathcal{D}_{\tilde{H}^+} \subset \mathcal{D}_{\ddot{H}^+}$ , d. h. wir müssen den Definitionsbereich von  $\ddot{H}$  um einen Teilraum  $\mathcal{M}$  von  $\mathcal{D}_{\ddot{H}^+}$  erweitern,  $\mathcal{M} \subset \mathcal{N}_i \oplus \mathcal{N}_{-i}$ . Im Zuge dieser Erweiterung müssen beide Defektzahlen symmetrisch abnehmen. Nach von Neumann lassen sich alle möglichen Erweiterungen durch eine isometrische Transformation

$V$  mit Definitionsbereich  $\mathcal{D}_V = \mathcal{N}_i$  und Wertebereich  $\Delta_V = \mathcal{N}_{-i}$  charakterisieren: Der Operator  $1/2(1 + V)$  vermittelt eine isometrische Abbildung von  $\mathcal{N}_i$  auf  $\mathcal{M}$ . Andererseits definiert auch der ursprüngliche Hamiltonoperator  $\ddot{H}$  einen isometrischen Operator

$$\ddot{V} = \frac{\ddot{H} + i}{\ddot{H} - i}, \quad (2.107)$$

welcher den Wertebereich  $\Delta_{\ddot{H}-i}$  von  $\ddot{H} - i$  auf den Wertebereich  $\Delta_{\ddot{H}+i}$  von  $\ddot{H} + i$  abbildet. Die Beziehung (2.107) zwischen  $\ddot{V}$  und  $\ddot{H}$  wird Cayley-Transformation genannt. Die vereinigten Definitions- bzw. Wertebereiche von  $V$  und  $\ddot{V}$  erfüllen  $\Delta_{\ddot{H}-i} \oplus \mathcal{N}_i = \Delta_{\ddot{H}+i} \oplus \mathcal{N}_{-i} = \mathcal{H}$ , der Operator  $\tilde{V} \equiv \ddot{V} \oplus V$  ist also unitär. Durch Cayley-Rücktransformation erhalten wir dann die selbstadjungierte Erweiterung  $\tilde{H}$  von  $\ddot{H}$ ,

$$\tilde{H} = i \frac{1 + \tilde{V}}{1 - \tilde{V}}. \quad (2.108)$$

Auf seinem Definitionsbereich  $\mathcal{D}_{\tilde{H}} = \mathcal{D}_{\ddot{H}} \oplus \mathcal{N}_i \oplus V\mathcal{N}_i$  wirkt dieser als<sup>12</sup>  $\tilde{H} = \ddot{H} \oplus i \cdot P(\mathcal{N}_i) \oplus (-i) \cdot P(\mathcal{N}_{-i})$ .

Die Erweiterung  $\tilde{H}$  wird also völlig durch die Transformation  $V$  festgelegt. Die Erweiterungen eines Differentialoperators wie des BO-Operators lassen sich andererseits durch Randbedingungen charakterisieren, die die Wellenfunktionen  $\{\psi \in \mathcal{D}_{\tilde{H}}\}$  erfüllen müssen. Seien  $\phi, \psi \in \mathcal{D}_{\tilde{H}}$ . Da  $\tilde{H}$  hermitisch ist, gilt

$$\langle \psi | \tilde{H} \phi \rangle - \langle \tilde{H} \psi | \phi \rangle = 0. \quad (2.109)$$

Die Eigenfunktionen der Erweiterungen des BO-Hamiltonoperators  $\tilde{H}$  können bei  $x = 0$  unstetig sein. Durch partielle Integration erhalten wir aus (2.109)

$$[\psi^+ \phi']_{0+}^{0-} - [\psi'^+ \phi]_{0+}^{0-} = 0. \quad (2.110)$$

Durch Variation von  $\psi$  erhalten wir einen Satz von unabhängigen Randbedingungen, die die Funktion  $\phi$  erfüllen muß. Dabei können wir uns auf Funktionen  $\psi \in \mathcal{M}$  beschränken, da die Funktionen  $\psi \in \mathcal{D}_{\tilde{H}}$  sowie ihre 1. Ableitung bei  $x = 0$  verschwinden. Die Funktionen  $\chi_j$  mit  $j = 1 \dots n$  bilden eine orthonor-

---

<sup>12</sup> $P(\mathcal{D})$  bezeichne den Projektor auf den Raum  $\mathcal{D}$

male Basis in  $\mathcal{N}_i$ . Wir wollen sie zu einem  $n$ -dimensionalen Vektor<sup>13</sup>  $\boldsymbol{\chi}^T = \{\chi_j\}$  zusammenfassen. Die Funktionen

$$\psi_j = \frac{1}{2}(1 + V)\chi_j \quad (2.111)$$

bilden dann eine ebenfalls orthogonale Basis von  $\mathcal{M}$ . Wir fassen auch diese Funktionen wieder zu einem Vektor  $\boldsymbol{\psi}^T = \{\psi_j\}$  zusammen. Diese Abbildung von  $\boldsymbol{\chi}$  auf  $\boldsymbol{\psi}$  können wir auch als

$$\boldsymbol{\psi}^T = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\chi}^T + \boldsymbol{\chi}^+ \mathbf{U}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\chi}^T & \boldsymbol{\chi}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1}_n \\ \mathbf{U} \end{pmatrix} \quad (2.112)$$

schreiben. Die unitäre  $n \times n$ -Matrix  $\mathbf{U}$  ist dabei die Matrixdarstellung von  $V$ , wenn wir die Basis  $\boldsymbol{\chi}^+$  in  $\mathcal{N}_{-i}$  verwenden.

Für jede Substitution  $\psi_j$  in (2.110) erhalten wir eine neue Randbedingung für die Funktion  $\phi$ . Geben wir andererseits ein vollständiges System von  $n$  Randbedingungen vor, sollten wir daraus den Operator  $V$  rekonstruieren können. Ein solches System bilden gerade die Gleichungen (2.22). Die Gleichungen (2.110) bzw. (2.22) gelten im speziellen auch, wenn wir  $\phi = \psi_j$  wählen. Wir wollen auch Gleichung (2.22) in Matrixform schreiben. Dazu fassen wir die Werte der Wellenfunktionen  $\boldsymbol{\psi}$  bzw. ihrer Ableitungen  $\boldsymbol{\psi}'$  an den Stellen  $x = 0^+$  und  $x = 0^-$  zu einer Matrix  $\boldsymbol{\Psi} = \{\boldsymbol{\psi}(0^+), \boldsymbol{\psi}(0^-), \boldsymbol{\psi}'(0^+), \boldsymbol{\psi}'(0^-)\}$  zusammen. Analog bilden wir die Matrix  $\mathbf{X}$  aus den  $\boldsymbol{\chi}(0^\pm)$  und den  $\boldsymbol{\chi}'(0^\pm)$ . Die Randbedingungen können wir auch durch eine Matrix  $\mathbf{R}$  charakterisieren

$$\mathbf{R}\boldsymbol{\Psi}^T = 0. \quad (2.113)$$

In unserem Fall erhalten wir aus den Gleichungen (2.22)

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} T & -T^+ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T & -T^+ \end{pmatrix}, \quad (2.114)$$

---

<sup>13</sup>Die Wellenfunktionen  $\psi$ ,  $\phi$  und  $\chi$  haben selbst Vektorcharakter. Dies müssen wir insbesondere beim Transponieren oder dem komplexen Konjugieren der Vektoren im Auge behalten. Stellen wir diese Zustände in der Basis der Pseudospins  $\alpha$  und  $\beta$  dar, so wird z. B.  $\boldsymbol{\chi}^T$  zu einer  $n \times 2$ -Matrix

mit dem Operator<sup>14</sup>  $T$  aus Gleichung (2.17). Der weitere Gang der Rechnung vereinfacht sich dadurch, daß die Matrix  $\mathbf{R}$  reell ist. Die gesuchte Erweiterung  $\tilde{H}$  ist damit ebenfalls zeitumkehrinvariant.

Setzen wir Gleichung (2.112) in Gleichung (2.113) ein, so erhalten wir

$$\mathbf{R}\Psi^T = \frac{1}{2}\mathbf{R} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^T & \mathbf{X}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1}_n \\ \mathbf{U} \end{pmatrix} = 0. \quad (2.115)$$

Dies ist offensichtlich unsere Bestimmungsgleichung für die Matrix  $\mathbf{U}$ . Diese können wir über die Cayley-Transformation durch eine hermitesche Matrix  $\mathbf{G}$  ausdrücken,

$$\mathbf{U} = (\mathbf{G} + i\mathbf{1}_n)(\mathbf{G} - i\mathbf{1}_n)^{-1}. \quad (2.116)$$

Damit erhalten wir aus (2.115)

$$\begin{pmatrix} \mathbf{R}\mathbf{X}^T & (\mathbf{R}\mathbf{X}^T)^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\mathbf{G} - i\mathbf{1}_n) \\ (\mathbf{G} + i\mathbf{1}_n) \end{pmatrix} = 0 \quad (2.117)$$

und weiter

$$\Re(\mathbf{R}\mathbf{X}^T)\mathbf{G} = -\Im(\mathbf{R}\mathbf{X}^T). \quad (2.118)$$

Die Matrix  $\mathbf{G}$  ergibt sich also als Lösung eines linearen Gleichungssystems. Um dieses lösen zu können, müssen wir die Defektzahl  $n$  sowie eine Orthonormalbasis  $\chi_i$  des Defektraumes  $\mathcal{N}_i$  finden. Aus der Forderung, daß  $\mathbf{R}\mathbf{X}^T$  eine Diagonalmatrix sein soll, können wir bereits auf  $n = 4$  schließen. Die aktuelle Rechnung bestätigt dies: Das Eigenwertproblem (2.106) zerfällt in 4 Eigenwertprobleme, jeweils für  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  auf den Halbachsen  $0 < x < \infty$  und  $-\infty < x < 0$ . Die Defektzahlen des gesamten Hamiltonoperators ergeben sich einfach als Summe der Defektzahlen der vier Teilprobleme. Der Defektindex ist für Hamiltonoperatoren, deren Potentiale bezüglich des kinetischen Energieoperators  $T_{\text{kin}} = -d^2/dx^2$  beschränkt sind, gleich dem des kinetischen Energieoperators. Dies ist eine relativ schwache Einschränkung an die Menge der zulässigen Potentiale. Wir wollen diese Beschränktheit für die adiabatischen Potentiale  $V_\alpha(x)$  und  $V_\beta(x)$  voraussetzen.

<sup>14</sup>Wie in Abschnitt 2.2 ist es oft praktisch, den Operator  $T$  in der Basis der Pseudospinzustände  $\alpha$  und  $\beta$  (vergleiche auch die vorhergehende Fußnote) durch eine  $2 \times 2$ -Matrix darzustellen. Die Matrix  $\mathbf{R}$  wird damit zu einer  $4 \times 8$ -Matrix. Analog wird  $\Psi$  zu einer  $n \times 8$ -Matrix.

Für den Operator  $T_{\text{kin}}$  lautet Gleichung (2.106)

$$-\frac{d^2}{dx^2}f_{\pm}(x) = if_{\pm}(x), \quad (2.119)$$

mit den Lösungen

$$f_+(x) = Ne^{-\sqrt{-i}x}, \quad (2.120a)$$

für  $0 < x < \infty$  bzw.

$$f_-(x) = Ne^{\sqrt{-i}x}, \quad (2.120b)$$

für  $-\infty < x < 0$ .  $N$  ist dabei eine Normierungskonstante. Wir erhalten somit für den gesamten Hamiltonoperator  $\ddot{H}$  den Defektindex  $(4, 4)$ . Eine Basis des Raumes  $\mathcal{N}_i$  können wir also folgendermaßen wählen,

$$\chi_1(x) = \alpha\theta(x)f_1(x), \quad (2.121a)$$

$$\chi_2(x) = \beta\theta(x)f_2(x), \quad (2.121b)$$

$$\chi_3(x) = \alpha\theta(-x)f_3(x), \quad (2.121c)$$

$$\chi_4(x) = \beta\theta(-x)f_4(x). \quad (2.121d)$$

Für  $H_{\alpha} = H_{\beta} = T_{\text{kin}}$  wäre  $f_1(x) = f_2(x) = f_+(x)$  und  $f_3(x) = f_4(x) = f_-(x)$ . Im Falle des realistischeren Beispiels aus Abschnitt 2.1, lassen sich die Funktionen  $\chi_j$  durch parabolische Zylinderfunktionen ausdrücken,  $f_1(x) = f_3(x) = N_1 D_{i-1/2}(|x| - 2)$  und  $f_2(x) = f_4(x) = N_2 D_{i-1/2}(|x| + 2)$ , mit den Normierungskonstanten  $N_1$  und  $N_2$ .

Damit schreibt sich die Matrix  $\mathbf{X}$  als

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} f_1(0) & 0 & 0 & 0 & f_1'(0) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_2(0) & 0 & 0 & 0 & f_2'(0) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_3(0) & 0 & 0 & 0 & f_3'(0) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_4(0) & 0 & 0 & 0 & f_4'(0) \end{pmatrix}. \quad (2.122)$$

Wir wählen ohne Beschränkung der Allgemeinheit alle  $f_j(0)$  reell. Um von der Matrix  $\mathbf{X}$  zu der komplex konjugierten  $\mathbf{X}^*$  zu gelangen, müssen wir nur die Ableitungen  $f_j'(0)$  an der Stelle 0 durch ihr konjugiert Komplexes  $f_j'^*(0)$  zu ersetzen. Die Werte  $f_j(0)$  und  $f_j'(0)$  sind jedoch nicht zur Gänze voneinander unabhängig,

gleichgültig wie wir die Potentiale  $V_{a/b}(x)$  wählen. Vielmehr gilt

$$f_j(0)\mathfrak{S}\{f'_j(0)\} = -1 \quad \text{für } j = 1, 2, \quad (2.123a)$$

$$f_j(0)\mathfrak{S}\{f'_j(0)\} = +1 \quad \text{für } j = 3, 4. \quad (2.123b)$$

Die Gültigkeit dieser Beziehungen garantiert, daß die Lösung  $\mathbf{G}$  des linearen Gleichungssystems (2.118) auch selbstadjungiert ist. Die Gleichungen (2.123) sind eine Folge davon, daß die Funktionen  $\chi_j(x)$  normiert sind. Zum Beweis dieser Beziehung spalten wir Gleichung (2.106) in je eine Gleichung für den Real- und den Imaginärteil auf,

$$\ddot{H}^+\Re\{\chi_j(x)\} = -\mathfrak{S}\{\chi_j(x)\}, \quad (2.124a)$$

$$\ddot{H}^+\mathfrak{S}\{\chi_j(x)\} = \Re\{\chi_j(x)\}. \quad (2.124b)$$

Multiplizieren wir Gleichung (2.124a) mit  $\mathfrak{S}\{\chi_j(x)\}$  und Gleichung (2.124b) mit  $\Re\{\chi_j(x)\}$  und substrahieren die erste von der zweiten, erhalten wir

$$\Re\{\chi_j(x)\}\ddot{H}\mathfrak{S}\{\chi_j(x)\} - \mathfrak{S}\{\chi_j(x)\}\ddot{H}\Re\{\chi_j(x)\} = |\chi_j(x)|^2. \quad (2.125)$$

Offensichtlich heben sich die Potentiale des Operators  $\ddot{H}$  gerade weg, so daß wir die letzte Beziehung auch als

$$\mathfrak{S}\{\chi_j(x)\}\sigma_0 \frac{d^2\Re\{\chi_j(x)\}}{dx^2} - \Re\{\chi_j(x)\}\sigma_0 \frac{d^2\mathfrak{S}\{\chi_j(x)\}}{dx^2} = |\chi_j(x)|^2 \quad (2.126)$$

schreiben können. Integrieren wir Gleichung (2.126) von  $-\infty$  bis  $+\infty$  unter Berücksichtigung, daß  $\chi_j(x) \propto \theta(x)f_j(x)\zeta$  für  $j = 1, 2$  bzw.  $\chi_j(x) \propto \theta(-x)f_j(x)\zeta$  für  $j = 3, 4$ , und verwenden dabei den Greenschen Satz, so ergibt sich

$$[\Re\{f_j(x)\}\mathfrak{S}\{f'_j(x)\}]_0^{+\infty} - [\mathfrak{S}\{f_j(x)\}\Re\{f'_j(x)\}]_0^{+\infty} = 1 \quad \text{für } j = 1, 2, \quad (2.127a)$$

$$[\Re\{f_j(x)\}\mathfrak{S}\{f'_j(x)\}]_{-\infty}^0 - [\mathfrak{S}\{f_j(x)\}\Re\{f'_j(x)\}]_{-\infty}^0 = 1 \quad \text{für } j = 3, 4. \quad (2.127b)$$

Mit  $\mathfrak{S}\{f_j(0)\} = 0$  folgt also die Aussage (2.123).

Jetzt sind wir in der Lage, die Matrix  $\mathbf{G}$  explizit anzugeben,

$$\mathbf{G} = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} a_1 + b_1 \cos(4\omega) & -c_{12} \sin(4\omega) & 2c_{13} \cos(2\omega) & 2c_{14} \sin(2\omega) \\ -c_{21} \sin(4\omega) & a_2 + b_2 \cos(4\omega) & -2c_{23} \sin(2\omega) & 2c_{24} \cos(2\omega) \\ 2c_{31} \cos(2\omega) & 2 - c_{32} \sin(2\omega) & a_3 + b_3 \cos(4\omega) & -c_{34} \sin(4\omega) \\ 2c_{41} \sin(2\omega) & 2c_{42} \cos(2\omega) & -c_{43} \sin(4\omega) & a_4 + b_4 \cos(4\omega) \end{pmatrix}, \quad (2.128)$$

wobei wir  $\omega = \eta\pi/4$  gesetzt haben. Bezüglich der genauen Form der Konstanten  $D$ ,  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c_{ij} = c_{ji}$ , welche sich durch die  $f_j(0)$  und  $\Re\{f'_j(0)\}$  ausdrücken lassen, verweisen wir auf Anhang (B).

Die Matrix  $\mathbf{G}$  definiert über die Cayley-Transformation (2.116) die unitäre Matrix  $\mathbf{U}$  und damit auch die Operatoren  $V$  und  $\tilde{H}$ .  $\mathbf{G}$  ist periodisch in dem Störparameter  $\eta$  mit einer Periodenlänge von 4. Die diagonalen Elemente von  $\mathbf{G}$  und damit auch die Eigenwerte von  $\tilde{H}$ , haben aber eine Periode von 2. Beide Aussagen konnten wir schon der diabatischen Darstellung entnehmen.

Aus der Gutartigkeit der Hamiltonoperatoren in der diabatischen Darstellung und der Übereinstimmung der gestörten Eigenenergien, die wir einerseits in der diabatischen Darstellung für  $\gamma = 0$  und andererseits im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  in der adiabatischen Darstellung berechnet haben, können wir schließen, daß der Hamiltonoperator (2.13) gegen den eben definierten Operator  $\tilde{H}$  mit  $\gamma = 0$  konvergiert<sup>15</sup>. Da die spezielle Erweiterung, die wir konstruiert haben, mit den Störparameter  $\eta$  parametrisiert ist, können wir diesen Operator mit  $H_\eta$  aus Gleichung (2.13) im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  identifizieren. Diese Konvergenz versteht sich nicht von selbst. Dies ist z. B. einer der Gründe, weshalb wir der Born-Huang-Näherung wenig Aufmerksamkeit geschenkt haben. Diese ergibt sich, wenn wir in Gleichung (2.7)  $\eta_1 = \eta$  und  $\eta_2 = 1$  wählen, die Diagonalkorrekturen zum Potential also nicht erst in 2. Ordnung in  $\eta$ , sondern bereits in 0. Ordnung zu berücksichtigen. Zur Verdeutlichung der auftretenden Probleme genügt es, den Fall  $\eta = 0$ , also nur den Born-Huang-Hamiltonoperator  $H^{\text{BH}} = H^{\text{BO}} + (\frac{\pi}{2}\delta_\gamma(x))^2$  zu betrachten. Im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  werden die Diagonalkorrekturen  $(\frac{\pi}{2}\delta(x))^2$  wie das Quadrat einer Deltafunktion divergieren. Dieser Divergenz können wir nur entkommen, wenn wir im Falle  $\gamma = 0$  fordern, daß die Wellenfunktionen  $\psi(x) \in \mathcal{D}_{H^{\text{BH}}}$  an der Stel-

<sup>15</sup>Z. B. im Sinne der Normkonvergenz der Resolventen [105].

le  $x = 0$  verschwinden. Damit verschwinden aber auch alle Matrixelemente der Störung  $\frac{\pi}{2}\{p, \delta_\gamma(x)\}$ . Wir können den Übergang  $\gamma \rightarrow 0$  also nicht einmal in 0. Ordnung vollziehen. Für  $\gamma = 0$  ist auch der Übergang vom BO- zum Born-Huang-Hamiltonoperator diskontinuierlich. Diese Situation ist unter Feldtheoretikern als Klauder-Phänomen [115] bekannt und ist dort typisch für nicht renormierbare Feldtheorien.

Abschließend möchten wir noch anmerken, daß die Kreinsche Resolventenformel [104, 105, 109] in unserem Kontext beschreibt, wie man die Resolvente einer Erweiterung zu beliebigem  $\eta$  durch die Resolvente des BO-Hamiltonoperators ausdrücken kann. Damit scheint es auch möglich, nichtadiabatische ST im Falle  $\gamma = 0$  zu betreiben, ohne mit divergenten Termen kämpfen zu müssen [116].

## 2.5 Berechnung experimenteller Spektren und ihrer Momente

Natürlich können wir mittels ST nicht nur die Eigenenergien, sondern auch die Wellenfunktionen und damit beliebige Eigenschaften berechnen. Es ist hierbei wichtig zu wissen, daß die Störungsreihe für die Wellenfunktionen nicht gleichmäßig konvergiert, d. h., in endlicher Ordnung wird die Wellenfunktion an verschiedenen Orten von unterschiedlicher Genauigkeit sein. Für die Berechnung von Matrixelementen ist dies jedoch normalerweise von untergeordneter Bedeutung.

In Abschnitt 2.3.2 haben wir das Energiespektrum berechnet. Die Intensität der entsprechenden Linien in experimentellen Spektren, z. B. Absorptions- oder Photoelektronenspektren, ergibt sich aus Fermis Goldener Regel,

$$P(E) = 2\pi \sum_{\nu} |\langle \Psi_0 | \check{T} | \Psi_{\nu} \rangle|^2 \delta(E - E_{\nu}). \quad (2.129)$$

Dabei bezeichnet  $\Psi_0$  den Grundzustand, dessen Ankopplung an das elektromagnetische Feld durch den Operator  $\check{T}$  beschrieben wird. Im Falle eines Absorptionsspektrums wäre dies z. B. der Dipolmomentoperator. Die vibronischen Endzustände  $\Psi_{\nu}$  gehören zu den Energien  $E_{\nu}$ . Im allgemeinen gilt die BO-Näherung

sehr gut für den Ausgangszustand, d. h. für  $\Psi_0(x, \mathbf{y}) = \phi_0(x, \mathbf{y})\psi_{00}(x)$ . Hier ist  $\phi_0(x, \mathbf{y})$  die elektronische Grundzustandswellenfunktion. Entwickeln wir auch die Endzustände in eine elektronische Basis<sup>16</sup>  $\{\phi_n(x, \mathbf{y})\}^T$ , so schreibt sich Gleichung (2.129) als

$$P(E) = 2\pi \sum_{\nu} |\langle 0 | \boldsymbol{\tau}^+ | \boldsymbol{\psi}_{\nu} \rangle|^2 \delta(E - E_{\nu}). \quad (2.130)$$

Die Komponenten des Vektors  $\boldsymbol{\tau}(x)$  sind dabei  $\tau_n(x) = \langle \phi_0 | \check{T} | \phi_n \rangle_{\mathbf{y}}$ , die von  $\boldsymbol{\psi}_{\nu}$  sind  $\psi_{n\nu} = \langle \phi_n | \Psi_{\nu} \rangle_{\mathbf{y}}$ . Wichtige Eigenschaften des Spektrums lassen sich bereits aus seinen niedrigsten Momenten  $M_k = \int_{-\infty}^{+\infty} E^k P(E) dE$  ablesen. Diese lassen sich alternativ als

$$M_k = 2\pi \langle 0 | \boldsymbol{\tau}^+ \mathbf{H}^k \boldsymbol{\tau} | 0 \rangle \quad (2.131)$$

schreiben, wobei  $\mathbf{H}$  die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators in der Basis der elektronischen Zustände ist. Beispielsweise ist der Schwerpunkt des Spektrums durch den Quotienten  $M_1/M_0$  gegeben und das zweite zentrale Moment  $(M_2 - M_1^2)/M_0$  liefert ein Maß für die Breite der spektralen Verteilung. Köppel [48] fand nun, daß sich für die Momente mit  $k > 0$  divergente Ausdrücke ergeben, wenn man in Gleichung (2.131) die totale Hamiltonmatrix durch die Matrixdarstellung des BO-Hamiltonoperators ersetzt. Gemäß diesem Autor zeigt sich darin die „pathologische Natur der adiabatischen Darstellungen in [konischen] Durchschneidungssituationen“. Nach der Diskussion in den vorhergehenden Kapiteln ist es jedoch nicht schwer, den Grund für das Auftreten dieser Divergenzen zu finden. In Abschnitt 2.2 haben wir den Hamiltonoperator für beliebige Werte des Störparameters  $\eta$  in der diabatischen Darstellung angegeben. Die Variation der elektronischen Zustände  $\psi_n^{\text{DIA}}(x)$  mit der Kernkoordinate  $x$  ist in der diabatischen Darstellung minimal. Selbiges gilt für die Elemente des Übergangsmomentvektors  $\boldsymbol{\tau}^{\text{DIA}}$ . In der Tat wird die Bedingung, daß der Vektor  $\boldsymbol{\tau}^{\text{DIA}}$  möglichst langsam mit  $x$  variiere, in numerischen Rechnungen benutzt, um die Transformationsmatrix auf die diabatische Basis zu bestimmen. Im folgenden werden wir die  $x$ -Abhängigkeit von  $\boldsymbol{\tau}^{\text{DIA}}$  vollkommen vernachlässigen. Damit ergibt sich auch, daß  $\boldsymbol{\tau}^{\text{DIA}}$  nicht von dem Störparameter  $\eta$  abhängig ist. Während nun für  $\eta = 0$ , d. h. in BO-Näherung, die diabatische und die adiabatische Darstellung zusammenfallen,

---

<sup>16</sup>Wir wollen zunächst noch offenlassen, ob es sich dabei um eine adiabatische oder eine diabatische Basis handelt.

sind diese Darstellungen für andere Werte des Störparameters durch die Transformation (2.16) miteinander verknüpft. Der BO-Hamiltonoperator und der totale Hamiltonoperator in adiabatischer Darstellung „leben“ also in verschiedenen Darstellungen, welche überdies durch eine singuläre Transformation miteinander verknüpft sind. Den totalen Hamiltonoperator durch den BO-Hamiltonoperator zu ersetzen, aber weiterhin die Transformation (2.16) mit  $\eta = 1$  zu verwenden, ist inkonsequent und führt notwendigerweise zu Divergenzen. Andererseits können wir nun leicht für jeden beliebigen Wert von  $\eta$  die spektralen Momente berechnen. Trunkieren wir die Entwicklung der  $M_k$  nach  $\eta$  sauber in gegebener Ordnung, so erhalten wir auch wohldefinierte Näherungen.

Am einfachsten gestaltet sich die Berechnung der Momente in der verallgemeinerten diabatischen Darstellung. Wir wollen dies an dem in Abschnitt 2.1 eingeführten Beispiel demonstrieren. Die Kernkoordinate sei wieder  $x$  und die beiden angeregten elektronischen Zustände kennzeichnen wir wiederum durch den Index  $\zeta = \alpha, \beta$ . Die Verschiebung  $\lambda$  der zu diesen Zuständen gehörigen Potentialflächen wird durch  $f(x) = \lambda x/2$  bestimmt (In Abschnitt 2.1 haben wir speziell  $\lambda = 2$  gewählt). Wir nehmen weiter an, daß die elektronische Grundzustandswellenfunktion  $\psi_0(x, \mathbf{y})$  von den beiden elektronisch angeregten Zuständen  $\psi_\zeta(x\mathbf{y})$  verschieden sei. Bis auf eine additive Konstante sei das Grundzustandspotential  $V_0(x) = (x^2 + \lambda^2)/4$ . Der Übergangsmomentenvektor sei von der Form  $\boldsymbol{\tau}^{\text{DIA}} = \{\tau_1, \tau_2\}^T$  mit konstanten  $\tau_1, \tau_2$ . Wählen wir  $\lambda = 1.12$ , so beschreibt dieses Modell gut die O-1s Core-Anregung im Photoelektronenspektrum von  $\text{CO}_2$  [49, 117].

In diabatischer Darstellung mit dem  $\eta$ -abhängigem Hamiltonoperator (2.15) lautet Gleichung (2.131),

$$M_k(\eta) = 2\pi \langle 0 | \boldsymbol{\tau}^{\text{DIA},+} (\mathbf{H}_\eta^{\text{DIA}})^k \boldsymbol{\tau}^{\text{DIA}} | 0 \rangle. \quad (2.132)$$

Für den Schwerpunkt des Spektrums ergibt sich so

$$\frac{M_1}{M_0}(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{\lambda^2}{4} + \frac{\lambda}{2} \frac{\tau_2^2 - \tau_1^2}{\tau_1^2 + \tau_2^2} \langle 0 | |x| | 0 \rangle \cos\left(\eta \frac{\pi}{2}\right). \quad (2.133)$$

Analog ergibt sich das 2. zentrale Moment,

$$\frac{M_2}{M_0}(\eta) - \left(\frac{M_1}{M_0}(\eta)\right)^2 = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ 1 - \left[ \frac{\tau_2^2 - \tau_1^2}{\tau_1^2 + \tau_2^2} \langle 0 | |x| | 0 \rangle \cos\left(\frac{\eta\pi}{2}\right) \right]^2 \right\}. \quad (2.134)$$

Hierbei gilt  $\langle 0 | |x| | 0 \rangle = \sqrt{2/\pi}$ .

Die Ausdrücke (2.132) für  $\alpha = 0$ , d. h. in BO-Näherung, stimmen mit den Ausdrücken überein, die Köppel et al. als Franck-Condon-Näherung für die spektralen Momente bezeichnen. Die Franck-Condon-Näherung liefert somit die korrekten adiabatischen spektralen Momente. Das in diesem Abschnitt behandelte Beispiel wurde auch von Fulton [106] studiert, welcher ebenfalls darauf hinweist, daß es inkonsequent sei, die Kopplung der elektronischen Wellenfunktionen zu vernachlässigen, die Variation der Übergangsdipolmomente mit  $x$  jedoch beizubehalten. Unsere Analyse zeigt, daß eine korrekte Störungsentwicklung in dem Nichtadiabizitätsparameter  $\eta$  beide Effekte in ausgewogener Weise berücksichtigt.

Entwickeln wir  $\cos(\eta\pi/2)$  in den Ausdrücken (2.133) bzw. (2.134) nach Potenzen des Störparameters  $\eta$  oder auch  $\xi$ , so ergibt sich die Störungsentwicklung für die spektralen Momente. Die Entwicklung nach  $\eta$  ist absolut konvergent für alle Werte von  $\eta$ .



# Kapitel 3

## Erweiterung auf mehrere Dimensionen

### 3.1 Aharonov-Bohm-Effekt

Bevor wir versuchen, die bisherigen Überlegungen auf mehr als eindimensionale Zweizustandsprobleme - dabei denken wir vor allem an konische Durchschneidungen - zu erweitern, wollen wir den sogenannten Aharonov-Bohm-Effekt (AB-Effekt) [58] betrachten. Dieser Effekt besteht darin, daß sich das Interferenzmuster in einem Doppelspaltversuch mit Elektronen verändert, wenn zwischen den beiden Spalten, aber in einem den Elektronen unzugänglichen Bereich, ein Magnetfeld vorliegt. Dieser Effekt wurde von Aharonov und Bohm diskutiert, um zu zeigen, daß in der Quantenmechanik die Potentiale und nicht die Felder die primären Größen sind.

Wie bereits diskutiert, besteht eine enge Analogie zwischen den nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelementen und dem magnetischen Vektorpotential. Tatsächlich tritt in der Nähe konischer Durchschneidungen eine zum AB-Effekt analoge Erscheinung auf. Diese wird „molekularer AB-Effekt“ genannt.

Während Aharonov und Bohm ein Streuexperiment betrachteten, wollen wir die Energieniveaus eines Elektrons in einem zylindersymmetrischen Feld betrachten. Bei<sup>1</sup>  $x_c = 0$  soll dabei ein infinitesimal dünner magnetischer Flußschlauch mit

---

<sup>1</sup>Wir werden die kartesischen Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  mit  $x_a$ ,  $x_b$  und  $x_c$  bezeichnen, da wir  $y$  schon als Bezeichnung für die elektronischen Koordinaten verwendet haben.

Gesamtfluß  $\Phi$  von  $-\infty$  bis  $+\infty$  verlaufen. Offensichtlich können wir die freie Bewegung entlang der  $x_c$ -Koordinate abseparieren. In Polarkoordinaten lautet der verbleibende Hamiltonoperator,

$$H = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left( -i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} - e A_\phi(r, \phi) \right)^2 + V(r). \quad (3.1)$$

Dabei ist  $A_\phi(r, \phi)$ , die  $\phi$ -Komponente des magnetischen Potentialvektors, durch  $A_\phi(r, \phi) = \Phi \frac{1}{r} \delta_\gamma(\phi)$  gegeben<sup>2</sup>.  $\delta_\gamma(\phi)$  ist wiederum eine Approximation der Diracschen Deltafunktion mit der kleinen Breite  $\gamma$ . Es ist leicht zu sehen, daß  $\oint A ds = \Phi$ , falls der Integrationsweg den Ursprung umschließt, während sonst  $\oint A ds = 0$  gilt. Dieses Kreisintegral ist unter dem Namen Berry-Phase [54] bekannt geworden. Es ist invariant unter Eichtransformationen, da dabei zum Vektorpotential nur ein totales Differential addiert wird, welches zum Integral nicht beiträgt.

Offensichtlich läßt sich die resultierende Schrödingergleichung separieren. Dabei gilt für den  $\phi$ -Hamiltonoperator

$$H_\phi = \left( -i \frac{\partial}{\partial \phi} + \eta \delta_\gamma(\phi) \right)^2 = p^2 + \eta \{p, \delta_\gamma\} + \eta^2 \delta_\gamma^2. \quad (3.2)$$

Hier haben wir  $p = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$  und  $\eta = -e\Phi$  gesetzt. Wir bezeichnen wiederum die Energie des (gestörten) Eigenzustands  $|\tilde{s}\rangle$  von  $H_\phi$  mit  $\tilde{E}_s$ , sowie die des ungestörten Eigenzustands  $|s\rangle$  von  $H_0 = p^2$  mit  $E_s$ . Ferner setzen wir  $R = (1 - |s\rangle\langle s|)(\tilde{E}_s - p^2)^{-1}$ ,  $\overleftarrow{A} = p\delta_\gamma$  und  $\overrightarrow{A} = \delta_\gamma p$ . Die Summation der Störungsreihe gestaltet sich im Falle des AB-Effekts wesentlich einfacher, da der Operator  $p$  mit der Resolvente  $G = (\tilde{E}_s - p^2)^{-1}$  vertauscht. Damit kürzen sich die stärksten Divergenzen

$$\langle \dots \eta^2 \left( \overrightarrow{A} R \overleftarrow{A} + \delta_\gamma^2 \right) \dots \rangle = \langle \dots \eta^2 \left( \delta \frac{-\tilde{E}_s}{\tilde{E}_s - p^2} \delta \right) \dots \rangle = -\eta G(0, 0) \langle \dots \eta \delta \dots \rangle. \quad (3.3)$$

Wir haben hier wiederum  $G(0, 0) = \sum_n \langle n | \delta | n \rangle (\tilde{E}_s - n^2)^{-1}$  gesetzt und haben die

---

<sup>2</sup>Natürlich könnten wir das Problem auch lösen, wenn wir  $A$  in einer weniger singulären eichäquivalenten Form, z. B.  $A_\phi(r, \phi) = \frac{1}{r} \frac{\Phi}{2\pi}$ , verwenden würden.



keine der diabatischen entsprechende Darstellung.

## 3.2 Konische Durchschneidungen

Während in eindimensionalen Systemen echte Durchschneidungen nur unter besonderen Umständen oder nur näherungsweise auftreten, was sogar zu der Bezeichnung „Durchkreuzungsverbot“ geführt hat, kommt es in  $n$ -dimensionalen Problemen zu Entartungen auf  $n - 2$  dimensional Hyperflächen. Obwohl dies bereits 1929 von Wigner und von Neumann abgeleitet wurde, wurde das „Durchkreuzungsverbot“ auch in mehrdimensionalen Problemen als gültig angesehen oder die Dimensionalität der Entartungsmannigfaltigkeiten als zu gering abgetan, um zu besonderen Effekten Anlaß zu geben. Daß letzteres nicht zutrifft, wurde von Teller [94, 118] wiederholt vorgetragen, fand aber zunächst wenig Resonanz. Echte Durchschneidungen wurden nur dann betrachtet, wenn sie auf Symmetrien des zugrundeliegenden Problems zurückzuführen waren, im wesentlichen also in Jahn-Teller-Systemen [36]. Diese historische Entwicklung ist sicherlich zum Teil darauf zurückzuführen, daß es bis Mitte der siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts kaum möglich war, mit Quantenchemieprogrammen mehr als einige ausgewählte Punkte der elektronischen Grundzustandspotentialfläche zu berechnen, die normalerweise tatsächlich kaum entartet ist. Erst als sich eine gewisse Anschauung auch für die Potentialflächen elektronisch angeregter Zustände herausgebildet hatte, wurde deutlich, daß diese sich oft auch in unsymmetrischen Konformationen durchschneiden.

Speziell in zwei Dimensionen ist die Entartung von Potentialen normalerweise auf einzelne Punkte beschränkt. In der Umgebung dieser Punkte haben die Potentialflächen ein kegelartiges Aussehen, weshalb man auch von konischen, oder, nach dem Spielzeug „Diabolo“, von diabolischen Durchschneidungen spricht (siehe Abbildung 3.1). In einer zeitabhängigen Beschreibung der Reaktionsdynamik [35, 119–123] führt diese trichterartige Struktur der energetisch höherliegenden Potentialfläche zu einer Bündelung der zunächst auf dieser startenden Wellenpakete, so daß deren Bahnen in photochemischen Reaktionen in unmittelbare Umgebung der Durchschneidungen gelangen. Konische Durchschneidungen nehmen also in der Theorie der photochemischen Reaktionen eine ähnlich zentrale

Rolle ein, wie die Sattelpunkte in der Theorie der thermisch aktivierten Grundzustandsprozesse. In früheren Berechnungen der Rate strahlungsloser Prozesse, die z. B. auf dem Lugt-Oosterhoff-Modell [124] basierten, wurde hingegen vom Vorliegen einer vermiedenen Durchschneidung ausgegangen. Mit BO-Zuständen in 0. Ordnung, wurden die Übergänge aufgrund der nichtadiabatischen Kopplung störungstheoretisch, z. B. mit Fermis Goldener Regel, berechnet.

Einen diabatischen Hamiltonoperator für konische Durchschneidungen können wir in Analogie zum eindimensionalen Fall (vergleiche Abschnitt 2.1) konstruieren, wenn wir in Gleichung (2.1) für den Operator der kinetischen Energie  $-\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_b^2}$  schreiben, und  $U$ ,  $f$  und  $g$  als Funktionen von  $x_a$  und  $x_b$  betrachten,

$$H^{\text{DIA}} = \left( -\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_b^2} + U(x_a, x_b) \right) \sigma_0 + f(x_a, x_b) \sigma_1 - g(x_a, x_b) \sigma_3. \quad (3.6)$$

Das in diesem Operator auftretende Potential wird wiederum durch die Transformation  $S = \exp(iP(x_a, x_b)\sigma_2)$  mit  $P(x_a, x_b) = \frac{1}{2} \arctan \frac{f(x_a, x_b)}{g(x_a, x_b)}$ , diagonalisiert (vergleiche Gleichungen (2.2),(2.3)). Wir können den Hamiltonoperator  $H$  in adiabatischer Darstellung in den diagonalen BO-Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H^{\text{BO}} &= \left( -\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_b^2} + U(x_a, x_b) \right) \sigma_0 - \sqrt{f^2(x_a, x_b) + g^2(x_a, x_b)} \sigma_3 \\ &= H_\alpha \sigma_\alpha + H_\beta \sigma_\beta \end{aligned} \quad (3.7)$$

und in einen nichtadiabatischen Anteil

$$H^{\text{NA}} = -S^+ \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_b^2}, S \right] = \{ \mathbf{p} \cdot \nabla P(x, y) \sigma_2 \}_+ + (\nabla P(x_a, x_b))^2 \sigma_0 \quad (3.8)$$

aufteilen, wobei  $\mathbf{p} = (p_{x_a}, p_{x_b})^T$  und  $\nabla = -i(\partial_{x_a}, \partial_{x_b})^T$  sind. Für das Vorliegen einer Durchschneidung ist es offensichtlich notwendig, daß sowohl  $f$  als auch  $g$  an einunddemselben Punkt verschwinden. Da wir, um dies zu erreichen, jedoch jetzt mit  $x_a$  und  $x_b$  zwei Parameter variieren können, werden wir im Unterschied zum eindimensionalen Fall in generischen Situationen Punkte finden können, an denen diese Bedingung erfüllt ist. Wir werden ohne Beschränkung der Allgemeinheit einen dieser Punkte zum Ursprung unseres Koordinatensystems wählen, dann gilt  $f(0, 0) = g(0, 0) = 0$ .

Wir verallgemeinern nun wiederum den Hamiltonoperator  $H \rightarrow H_\eta$  und die Transformation  $S \rightarrow S_\eta$ , indem wir überall  $P(x_a, x_b) \rightarrow \eta P(x_a, x_b)$  substituieren. Wir können auch wieder einen verallgemeinerten diabatischen Hamiltonoperator  $H_\eta^{\text{DIA}} = S_\eta H_\eta S_\eta^+$  einführen. In Analogie zu Gleichung (2.14) erhalten wir

$$H_\eta^{\text{DIA}} = S_\eta H_\eta S_\eta^+ = \left( -\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_b^2} + V_0(x_a, x_b) \right) \sigma_0 - \sqrt{f^2(x_a, x_b) + g^2(x_a, x_b)} (-\sin(2\eta P(x_a, x_b)) \sigma_1 + \cos(2\eta P(x_a, x_b)) \sigma_3). \quad (3.9)$$

Wir wollen diesen Hamiltonoperator nicht in voller Allgemeinheit diskutieren, merken aber an, daß er für alle Werte von  $\eta$  zwischen 0 und 1 wohldefiniert ist und keine divergenten Terme enthält. Stattdessen spezifizieren wir  $V_0(x_a, x_b) = (x_a^2 + x_b^2)$ ,  $f(x_a, x_b) = \lambda x_a$  und  $g(x_a, x_b) = \lambda x_b$ . D. h. wir behalten nur die niedrigsten nichtverschwindenden Terme in einer Taylorentwicklung der Größen  $V_0$ ,  $f$  und  $g$  nach  $x_a$  bzw.  $x_b$  bei, wobei wir noch Annahmen über die Symmetrie des Systems machen. Dieser Hamiltonoperator beschreibt z. B. den  $E \times e$ -Jahn-Teller-Effekt und war eines der ersten Systeme mit konischer Durchschneidung, die theoretisch näher untersucht wurden [53, 63]. Führen wir Polarkoordinaten  $x_a = r \cos \phi$ ,  $x_b = r \sin \phi$  ein, so schreibt sich Gleichung (3.9)

$$H_\eta^{\text{DIA}} = \left( -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + r^2 \right) \sigma_0 - \lambda |r| (-\sin(\eta \phi) \sigma_1 + \cos(\eta \phi) \sigma_3). \quad (3.10)$$

Jetzt können wir folgende Beobachtungen machen:

- Setzen wir  $\lambda = 0$ , erhalten wir den Hamiltonoperator zweier entarteter zweidimensionaler harmonischer Oszillatoren. Diese können als Basiszustände für eine Matrixdarstellung von  $H_\eta^{\text{DIA}}$  auch für andere Werte von  $\lambda$  verwendet werden. Damit können die Eigenenergien sehr effizient numerisch berechnet werden [53, 63].
- Für  $\eta = 1$  erhalten wir wieder den ursprünglichen diabatischen Hamiltonoperator (3.6).
- Für  $\eta = 0$  reduziert sich  $H_0^{\text{DIA}} = H^{\text{BO}}$ . Die adiabatischen Potentiale weisen in der Nähe der Durchschneidung die typische Doppelkegelstruktur mit

$V_{\alpha/\beta} \propto \pm|r|$  auf.

- Für  $\eta \neq 0, 1$  ist die diabatische Potentialmatrix unstetig bei  $x = 0$ .

Den Ausdruck für die kinetische Energie in dem Hamiltonoperator (3.10) läßt sich vereinfachen, wenn wir den transformierten Operator

$$\begin{aligned} \check{H}_\eta^{\text{DIA}} &= r^{\frac{1}{2}} H_\eta^{\text{DIA}} r^{-\frac{1}{2}} \\ &= \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{4} \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + r^2 \right) \sigma_0 - \lambda|r| (-\sin(\eta\phi) \sigma_1 + \cos(\eta\phi) \sigma_3) \end{aligned} \quad (3.11)$$

eingeführen. Entwickeln wir die trigonometrischen Funktionen in eine Taylorreihe nach ihrem Argument, erhalten wir in 0. Ordnung wiederum den BO-Operator

$$\check{H}^{\text{BO}} = \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{4} \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + r^2 \right) \sigma_0 - \lambda|r| \sigma_3, \quad (3.12)$$

so daß auch hier in 0.Ordnung die diabatische und adiabatische Darstellung zusammenfallen. Die BO-Potentialflächen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Terme höherer Ordnung in  $\eta$  können wir störungstheoretisch berücksichtigen. Die Störung ist zwar unstetig, aber nicht singular, so daß es keinen Grund gibt, an dem Sinn dieser Entwicklung zu zweifeln. Anstatt nun diese Störungsreihe in diabatischer Darstellung zu berechnen, wollen wir sie in der adiabatischen Darstellung mit dem Hamiltonoperator  $H_\eta$  betrachten. Um dabei nicht mit Vektoren zu arbeiten und um eine gewisse Analogie zum eindimensionalen Fall zu erhalten, schreiben wir für den kinetischen Energieoperator

$$T = -\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_b^2} = p_1^2 + p_2^2 = (p_1 - ip_2)(p_1 + ip_2) = z^+ z = z z^+, \quad (3.13)$$

mit  $z = p_1 + ip_2$ . Verwenden wir, daß  $S_\eta = \exp(i\eta P(x_a, x_b))$ , so erhalten wir für die nichtadiabatische Kopplung

$$H_\eta^{\text{NA}} = S_\eta^+ [T, S_\eta] = \eta(z^+ Z + Z^+ z) + \eta^2 Z^+ Z, \quad (3.14)$$

wobei  $Z \equiv \sigma_2 \left( \frac{\partial P(x_a, x_b)}{\partial x_a} + i \frac{\partial P(x_a, x_b)}{\partial x_b} \right)$  ist. Da die Funktion  $P(x_a, x_b)$  unstetig ist, haben wir zu befürchten, daß speziell der diagonale Term  $Z^+ Z$  sehr

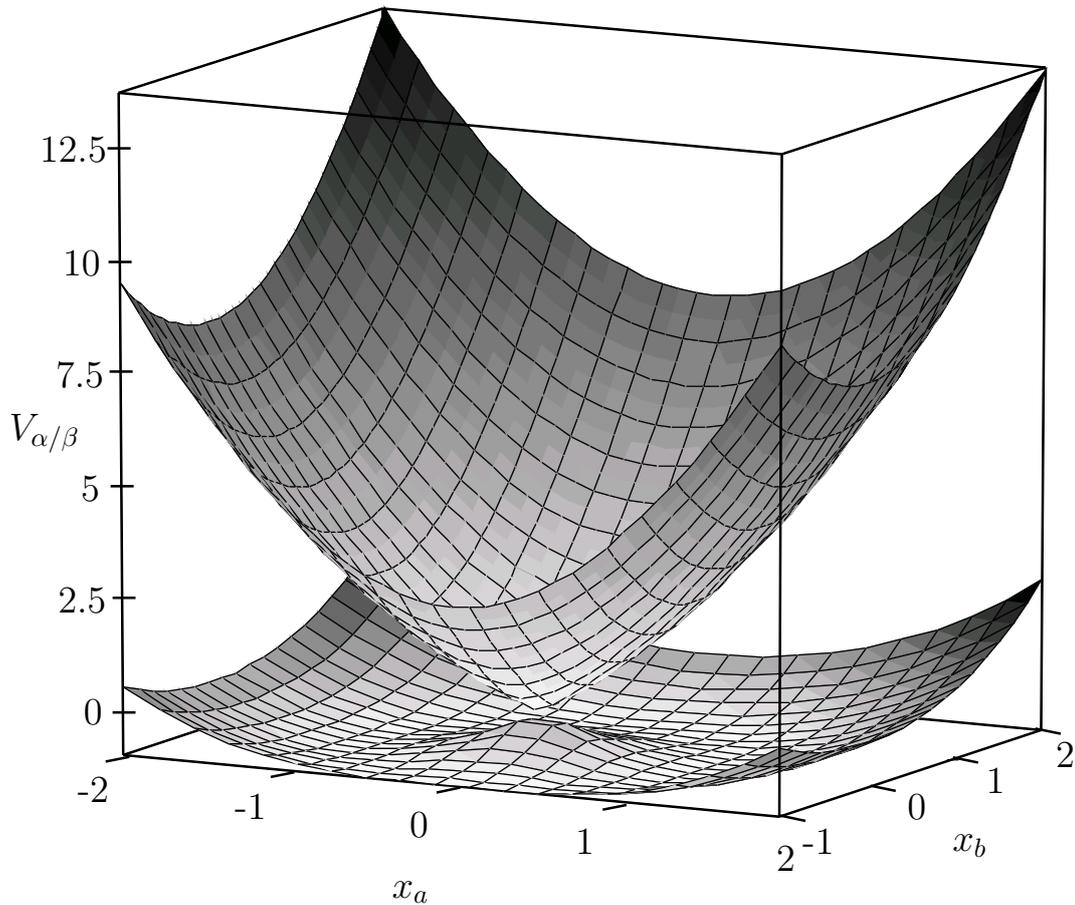


Abbildung 3.1: BO-Potentiale des Hamiltonoperators (3.12) mit  $\lambda = 2$ . Man erkennt die kegelartige Geometrie der Durchschneidungsregion.

stark divergiert, z.B. wie das Quadrat einer Deltafunktion. Wir erwarten jedoch wiederum, daß sich diese Divergenzen analog zum eindimensionalen Fall in gegebener Ordnung ST gegen Terme der Form  $Z^+zGz^+Z$  wegheben, wobei  $G = (E\sigma_0 - H^{\text{BO}})^{-1}$  die Resolvente des ungestörten Problems ist. Um dies zu zeigen, werden wir wiederum versuchen, innerhalb des Ausdrucks  $Z^+Z$  mit  $E\sigma_0 - H^{\text{BO}}$  zu erweitern und dann ein  $z^+$  durch die Resolvente hindurchzuziehen, ähnlich wie wir dies in der Umformung (2.65) getan haben. Dazu brauchen wir zunächst eine Art Verflechtungsrelation zwischen  $z^+$  und  $H^{\text{BO}}$ . Sei

$\mathbf{V} = V_0(x_a, x_b)\sigma_0 - \sqrt{f^2(x_a, x_b) + g^2(x_a, x_b)}\sigma_3$ , so gilt

$$(E\sigma_0 - H^{\text{BO}})z^+ = (E\sigma_0 - (z^+z\sigma_0 + \mathbf{V}))z^+ = z^+(E\sigma_0 - H^{\text{BO}}) + [z^+, \mathbf{V}]. \quad (3.15)$$

Multiplizieren wir diese Beziehung auf beiden Seiten mit der Resolvente  $G$ , so ergibt sich

$$z^+G = Gz^+ + G[z^+, \mathbf{V}]G. \quad (3.16)$$

Diese Gleichung ist analog zu Gleichung (2.56) im eindimensionalen Fall. Damit können wir die diagonale nichtadiabatische Kopplung  $Z^+Z$  aufspalten:

$$\begin{aligned} Z^+Z &= Z^+(E\sigma_0 - (zz^+ + \sigma_0 + \mathbf{V}))GZ \\ &= -Z^+zGz^+Z - Z^+zG[z^+, \mathbf{V}]GZ - Z^+(\mathbf{V} - E\sigma_0)GZ. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Wir behaupten, daß von den Termen auf der rechten Seite dieser Gleichung höchstens der erste divergieren wird, da in ihm zwei Impulsterme  $z$  und  $z^+$  in Kombination mit nur einer Resolvente auftreten, während in den anderen Termen höchstens ein Impulsterm auftritt. Der erste Term wird sich jedoch in jeder Ordnung ST herauskürzen.

Um etwas Konkretes vor Augen zu haben, werden wir diese Überlegungen auf den Hamiltonoperator (3.11) anwenden. Den BO-Operator haben wir bereits in Gleichung (3.12) angegeben. Wir könnten die nichtadiabatischen Kopplungen nun einfach erhalten, wenn wir die Ausdrücke für  $z$ ,  $z^+$ ,  $Z$  und  $Z^+$  auf Polarkoordinaten umrechnen. Statt  $z$  und  $z^+$  werden wir die transformierten Größen  $\check{z} = r^{1/2}zr^{-1/2}$  und ihr konjugiert Komplexes  $\check{z}^+$  verwenden; in Polarkoordinaten<sup>3</sup>

$$\check{z} = e^{i\phi} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial r} - e^{i\phi} \frac{1}{2ir} + e^{i\phi} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (3.18)$$

Mit  $P(r, \phi) = \frac{\phi}{2}$  und  $\frac{\partial P(r, \phi)}{\partial \phi} = \frac{1}{2}(1 - 2\pi\delta_\gamma(\phi))$  erhalten wir

$$\check{Z} = Z = e^{i\phi} \sigma_2 \frac{1}{r} \frac{\eta}{2} (1 - 2\pi\delta_\gamma(\phi)). \quad (3.19)$$

---

<sup>3</sup>Diese Ausdrücke mögen unnötig kompliziert aussehen. Es ist zwar leicht möglich, einfachere Ausdrücke für die nichtadiabatischen Kopplungen anzugeben, diese führen jedoch oft zu neuen Divergenzen, die daher rühren, daß nur die Summe aus der kinetischen Energie der Radialbewegung und der Drehbewegung endlich ist, jedoch keiner von beiden alleine.

Wir haben dabei den Definitionsbereich von  $\phi$  zu  $0 \leq \phi < 2\pi$  gewählt. Der Rücksprung des Winkels von  $2\pi$  auf 0 führt dazu, daß die nichtadiabatischen Kopplungen wie Deltafunktionen divergieren. Wir haben diese Divergenzen wiederum zu Lorentzfunktionen der infinitesimalen Breite  $\gamma$  ausgeschmiert. Die Form der nichtadiabatischen Kopplung ist offensichtlich sehr ähnlich der des magnetischen Vektorpotentials im Falle des Aharonov-Bohm-Effektes. Einige Autoren [125–127] versuchten, die elektronischen BO-Wellenfunktionen durch Multiplikation mit einem komplexen Phasenfaktor in eindeutige Funktionen der Kernkoordinaten zu verwandeln. Schon der entsprechende transformierte BO-Hamiltonoperator enthält dann explizit ein Vektorpotential, ist also von der im letzten Abschnitt 3.1 betrachteten Form. In eine ähnliche Richtung zielt die „erweiterte BO-Näherung“ von Baer und Englman [128–131]. Letztere ist jedoch keine rein adiabatische Näherung, da in ihr auch Nichtdiagonalelemente, die vom Potential herrühren, vernachlässigt werden. Wir werden im weiteren die divergenten Terme weiterhin auf ihrer außerdiagonalen Position belassen.

Wir können eine zu Gleichung (3.17) analoge Zerlegung angeben, wenn wir darin einfach  $z$  und  $Z$  durch  $\check{z}$  und  $\check{Z}$  ersetzen. So erhalten wir z. B. für die Störenergie 2. Ordnung

$$E_2 = \langle n, m | \left( \check{z}^+ \check{Z} G (1 - |n, m\rangle \langle n, m|) \check{Z}^+ \check{z} + \check{z}^+ \check{Z} G \check{z}^+ \check{Z} + \check{Z}^+ \check{z} G \check{Z}^+ \check{z} - \check{Z}^+ \check{z} G [\check{z}^+, \mathbf{V}] G \check{Z} - \check{Z}^+ (\mathbf{V} - E \sigma_0) G \check{Z} \right) |n, m\rangle. \quad (3.20)$$

Dabei faktorisieren die Zustände 0. Ordnung  $\langle r, \phi | n, m, \zeta \rangle = R_n^m(r) \Phi_m(\phi) \zeta$ , wobei  $\Phi_m(\phi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\phi)$  und die Funktion  $R_n^{|m|}(r) \propto r^{|m|+1/2}$  im Limes  $r \rightarrow 0$ . Andererseits ist die  $r$ -Abhängigkeit der Integranden z. B. der Matrixelemente  $\langle n_2, m_2, \bar{\zeta} | \check{Z}^+ \check{z} | n_1, m_1, \zeta \rangle$  für kleine Werte  $r$  proportional zu  $r^{|m_1|+|m_2|-1}$ , da die Operatoren  $\check{z}$  und  $\check{Z}$  proportional zu entweder  $1/r$  oder zu  $\partial/\partial r$  sind. Speziell für  $m_1 = m_2 = 0$  erhalten wir also logarithmisch divergente Ausdrücke für die Radialintegrale. Betrachten wir aber die Winkelintegrale, so sehen wir, daß die Situation  $m_1 = m_2 = 0$  gar nicht auftritt, denn<sup>4</sup>  $\int d\phi \Phi_{m_2}^* (1 - 2\pi\delta(\phi)) \Phi_{m_1} = 1 - \delta_{m_1, m_2}$ , die in  $m$  diagonalen Matrixelemente der Operatoren  $\check{z}^+ \check{Z}$  und  $\check{z} \check{Z}^+$

<sup>4</sup>Wir nehmen hier an, daß sowohl  $m_1$  als auch  $m_2$  kleine Zahlen seien, so daß wir einfach  $\delta(\phi)$  statt  $\delta_\gamma(\phi)$  setzen können. Für hohe Drehimpulse erhalten wir ja ohnehin keine Divergenzen.

verschwinden also.

In der Tat sind alle möglichen Störterme beschränkt. Dieses Ergebnis konnten wir nur erhalten, da wir den Sprung in der Winkelvariablen ernst genommen haben. Wir wollen nicht versuchen, die Störungsreihe weiter auszuwerten, da die Radialfunktionen  $R_n^{|m|}(r)$  und die Resolventen  $G$  nicht analytisch zugänglich sind.



# Kapitel 4

## Numerik der nichtadiabatischen Störungstheorie

### 4.1 Theoretische Grundlagen des Algorithmus zur numerischen Berechnung der Störungs- reihe

Im letzten Kapitel haben wir gesehen, daß im Grenzfall einer Durchschneidung trotz Divergenz eines Teils der Störterme, eine konvergente Störungsreihe resultiert. Leider läßt sich diese analytische Behandlung nicht ohne weiteres auf mehr als zwei Zustände oder auf vermiedene Durchschneidungen ausdehnen. Die Idee, in 0. Ordnung die BO-Näherung zu benutzen und die nichtadiabatische Kopplung in einer zu Ausdruck (2.11) analogen Weise aufzuteilen und sodann die Störungsreihe bis zu hoher Ordnung numerisch zu berechnen, sollte jedoch ein effizientes Verfahren zur Bestimmung der Energieeigenwerte und Wellenfunktionen liefern. Wir wollen ein solches Verfahren an Systemen mit nur einem „langsamen“ Freiheitsgrad  $x$  – normalerweise einer Kernkoordinate – testen. Die Zahl und die spezifische Natur der „schnellen“ Freiheitsgraden  $y$ , ist dabei beliebig. Als schnelle Freiheitsgrade kommen nicht nur elektronische Koordinaten, sondern z. B. auch andere Kernkoordinaten in Frage, beispielsweise bei der Beschreibung

von Fermi-Resonanzen. Der Hamiltonoperator für diese Systeme sei von der Form

$$H = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + U(x, \mathbf{y}). \quad (4.1)$$

$\{\phi_j(x, \mathbf{y})\}$  sind die Eigenzustände des Hamiltonoperators für das schnelle oder „elektronische“ Subsystem,

$$H^{\text{el}} \phi_j(x, \mathbf{y}) = V_j(x) \phi_j(x, \mathbf{y}), \quad (4.2)$$

wobei

$$H^{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + U(x, \mathbf{y}). \quad (4.3)$$

Die  $V_j(x)$  sind dabei Potentialflächen. Wir wollen uns nicht näher damit beschäftigen, wie dieses im allgemeinen komplexe Problem der Bestimmung der elektronischen Wellenfunktionen gelöst werden kann, sondern werden einfach davon ausgehen, daß diese Potentialflächen und die dazugehörigen elektronischen Wellenfunktionen bereits vorliegen. Die exakten Eigenfunktionen des Hamiltonoperators (4.1) lassen sich dann in der Basis der  $\{\phi_j(x, \mathbf{y})\}$  darstellen,

$$\Psi(x, \mathbf{y}) = \sum_j \psi_j(x) \phi_j(x, \mathbf{y}). \quad (4.4)$$

Gehen wir mit diesem Ausdruck in die Schrödingergleichung

$$(H - E)\Psi(x, \mathbf{y}) = 0, \quad (4.5)$$

so erhalten wir ein gekoppeltes Gleichungssystem für den Koeffizientenvektor  $\boldsymbol{\psi}(x) \equiv \{\psi_j(x)\}$ ,

$$\{\mathbf{H}^{\text{BO}} + \mathbf{H}^{\text{NC}(1)} + \mathbf{H}^{\text{NC}(2)} + \mathbf{H}^{\text{DC}} - E\} \boldsymbol{\psi} = 0. \quad (4.6)$$

Der erste Term ist der BO-Hamiltonoperator,

$$\mathbf{H}^{\text{BO}} = \mathbf{1} \left( -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \mathbf{V}(x), \quad (4.7)$$

mit  $(\mathbf{V})_{ij} = V_i \delta_{ij}$ . Die anderen Terme sind verschiedene nichtadiabatische Beiträge

$$\mathbf{H}^{\text{NC}(1)} = -\frac{1}{2\mu} \left\{ \frac{\partial}{\partial x}, \mathbf{A} \right\}, \quad (4.8a)$$

$$(\mathbf{H}^{\text{NC}(2)})_{ij} = -\frac{1}{2\mu} (1 - \delta_{ij}) \sum_k (\mathbf{A})_{ik} (\mathbf{A})_{kj}, \quad (4.8b)$$

$$(\mathbf{H}^{\text{DC}})_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \delta_{ij} \sum_k (\mathbf{A})_{ik} (\mathbf{A})_{kj}. \quad (4.8c)$$

Die Elemente der antihermiteschen Matrix  $\mathbf{A}$  sind dabei durch

$$(\mathbf{A})_{ij} = \int d\mathbf{y} \phi_j^* \frac{\partial}{\partial x} \phi_i \quad (4.9)$$

gegeben. Die Matrix  $\mathbf{A}$  wird, aus Gründen, die wir nachfolgend darlegen werden, auch „nichtadiabatisches Vektorpotential“ genannt. Ist der Hamiltonoperator  $H^{\text{el}}$  zeitumkehrinvariant, so können alle Zustände  $\phi$  reell gewählt werden. Daraus folgt dann auch, daß  $\mathbf{A}^{\text{T}} = -\mathbf{A}$ , speziell die Diagonalelemente des Vektorpotentials müssen dann verschwinden,  $(\mathbf{A})_{ii} = 0$  und  $(\mathbf{H}^{\text{NC}(1)})_{ii} = 0$ . Die Terme  $\mathbf{H}^{\text{NC}(1)}$  und  $\mathbf{H}^{\text{NC}(2)}$  verkoppeln dann nur voneinander verschiedene elektronische Zustände, während  $\mathbf{H}^{\text{DC}}$  eine Korrektur zu den Potentialen  $\mathbf{V}$  liefert. Kombinieren wir diesen Diagonalbeitrag mit dem BO-Hamiltonoperator, so erhalten wir den BH-Hamiltonoperator,  $\mathbf{H}^{\text{BH}} = \mathbf{H}^{\text{BO}} + \mathbf{H}^{\text{DC}}$ .

Die Aufteilung der nichtadiabatischen Kopplungen in die Beiträge (4.8) bietet mehrere Vorteile. Zum einen ist jeder der Terme (4.8) für sich hermitisch. Dies wird besonders wichtig sein, wenn wir einen Störparameter einführen. Zum anderen haben wir die nichtadiabatische Kopplung vollständig durch das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  ausgedrückt, welches aus quantenchemischen Rechnungen leicht erhalten werden kann. Offensichtlich kann der Hamiltonoperator (4.6) alternativ auch auf die Form

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2\mu} \left( \mathbf{1} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{A} \right)^2 + \mathbf{V}(x) \quad (4.10)$$

gebracht werden. Dieser Form entspricht Gleichung (2.13) im Falle des Zweiniveausystems mit  $A_{12}(x) = -iP'(x)$ . Die enge Analogie zwischen dem nichtadiaba-

tischen Vektorpotential  $\mathbf{A}$  und dem magnetischen Vektorpotential liegt hier offen zutage. Anders als beim magnetischen Vektorpotential, sind die Komponenten des Vektors  $\mathbf{A}$  selbst Matrizen, woraus eine nichtkommutative Struktur resultiert. Auch dies hat sein Analogon in der Physik der elektroschwachen Wechselwirkung. Die differentialgeometrische Beschreibung der elektroschwachen Wechselwirkung wurde von Pacher et al. [62] auf die Beschreibung nichtadiabatischer Probleme übertragen. Speziell der Beweis, daß es für mehr als einen adiabatischen Freiheitsgrad nicht möglich ist, eine zur adiabatischen äquivalente rein diabatische Darstellung zu finden, ist in dieser Formulierung sehr einsichtig.

Wollen wir nun einen Störparameter  $\eta$  in das Problem einführen, erscheint es natürlich, dies durch die Ersetzung  $\mathbf{A} \rightarrow \eta\mathbf{A}$  zu tun. Der Störparameter erscheint hier also als eine Art Kopplungsstärke oder Ladung. Speziell für ein Zweizustandssystem entspricht dies gerade der in Formel (2.11) gewählten Ersetzung. In 0. Näherung ( $\eta = 0$ ) reduziert sich der Hamiltonoperator (4.10) mit diesen Ersetzungen gerade auf den BO-Hamiltonoperator  $\mathbf{H}^{\text{BO}}$ .

In der BH-adiabatischen Darstellung ersetzt man andererseits  $\mathbf{H}^{\text{NC}(1)} \rightarrow \eta\mathbf{H}^{\text{NC}(1)}$  und  $\mathbf{H}^{\text{NC}(2)} \rightarrow \eta\mathbf{H}^{\text{NC}(2)}$ . In 0. Näherung ergibt sich der BH-Hamiltonoperator  $\mathbf{H}^{\text{BH}}$ . Für beliebige Werte des Störparameters  $\eta$  lautet der Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{\text{BO}} + \mathbf{H}^{\text{DC}} + \eta(\mathbf{H}^{\text{NC}(1)} + \mathbf{H}^{\text{NC}(2)}). \quad (4.11)$$

In dieser Form wurde er von Hutson und Howard [75], sowie von Špirko et al. [74, 78–80] verwendet. Der Term  $\mathbf{H}^{\text{NC}(2)}$  spielt dabei allerdings nur eine untergeordnete Rolle, so daß sich die SR und ihre Konvergenzeigenschaften nur unwesentlich ändern, wenn wir  $\eta^2\mathbf{H}^{\text{NC}(2)}$  statt  $\eta\mathbf{H}^{\text{NC}(2)}$  verwenden. Wir können deshalb beide Störungsschemata in einem Hamiltonoperator vereinen, wenn wir einen zusätzlichen Parameter  $\nu$  einführen,

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \mathbf{H}^{\text{BO}} + (1 - \nu)\mathbf{H}^{\text{DC}} + \eta\mathbf{H}^{\text{NC}(1)} + \\ & + \eta^2\mathbf{H}^{\text{NC}(2)} + \nu\eta^2\mathbf{H}^{\text{DC}}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

In 0. Ordnung reduziert sich dies entweder auf den BO-Operator  $\mathbf{H}^{\text{BO}}$ , wenn  $\nu = 1$ , oder auf den BH-Operator  $\mathbf{H}^{\text{BH}}$ , wenn  $\nu = 0$ . In den numerischen Tests

werden wir allerdings sehen, daß es sinnvoll ist, für  $\nu$  auch beliebige andere Werte zuzulassen. Jedes  $\nu$  charakterisiert dabei eine andere Gewichtung der Störterme. Während wir erwarten, daß an einer echten Durchscheidung sich nur für  $\nu = 1$  eine summierbare SR ergibt, führen im Falle vermiedener Durchscheidungen sicher auch andere Werte von  $\nu$  zu gut konvergenten SR.

## 4.2 Beschreibung des Algorithmus

Der verwendete Algorithmus zur Berechnung der nichtadiabatischen SR stammt von Hutson und Howard [75], welche damit nichtadiabatische Korrekturen zweiter Ordnung zur BH-adiabatischen Näherung berechneten. Von Špirko et al. [74, 78, 79] wurde er auf die Berechnung praktisch beliebig hoher Ordnungen erweitert. Die in Abschnitt 4.1 beschriebene neue Aufteilung der nichtadiabatischen Kopplung, bzw. die Einfügung des Störparameters in verschiedener Ordnung läßt sich ohne Probleme in diesen Algorithmus integrieren. Da er von den oben genannten Autoren bereits detailliert beschrieben worden ist, wollen wir den Algorithmus nur skizzieren und lediglich auf die Stellen, die bei der Implementierung Schwierigkeiten bereiteten oder Abweichungen notwendig machten, näher eingehen.

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2 angestellten analytischen Rechnungen, die wir unter Verwendung der BW-ST durchführten, wenden wir in diesem Kapitel die RS-ST verwenden, da diese wesentlich einfacher numerisch zu implementieren ist. Da letztere jedoch im Vergleich mit der BW-ST wesentlich schlechtere Konvergenzeigenschaften aufweist, werden wir mit der Padé-Methode (vergleiche Abschnitt 4.3) eine Technik zur Summation der Störungsreihe anwenden.

In der RS-ST betrachtet man einen Hamiltonoperator, der als Potenzreihe in dem Störparameter  $\eta$  gegeben ist,  $H = \sum_i H_i \eta^i$ . Für die Energie  $E_k = \sum_i E_k^{(i)} \eta^i$  und die Wellenfunktionen  $\psi_k = \sum_i \psi_k^{(i)} \eta^i$  setzt man ebenfalls eine Potenzreihe an. Sortiert man in der Schrödingergleichung  $H\psi_k = E_k\psi_k$  nach Ordnungen von  $\eta$ , so erhält man in 0. Ordnung die homogene Differentialgleichung

$$(H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} = 0 \quad (4.13)$$

und die höheren Ordnungen führen auf inhomogene Gleichungen der Form

$$(H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(n)} = - \sum_{i=1}^n (H_i - E_k^{(i)})\psi_k^{(n-i)}, \quad (4.14)$$

wobei als Nebenbedingung gefordert werden muß, daß die  $\psi_k^{(n)}$  für  $n > 0$  orthogonal zu  $\psi_k^{(0)}$  seien. Für die Energien gilt dann,

$$E_k^{(n)} = \sum_{i=1}^n \langle \psi_k^{(0)} | H_i | \psi_k^{(n-i)} \rangle. \quad (4.15)$$

In den Standarddarstellungen [101] der RS-ST beschafft man sich nun zunächst einen möglichst vollständigen Satz von Lösungen  $\{\psi_i^{(0)}\}$  der ungestörten Gleichung (4.13). Damit kann man die Pseudoinverse

$$(H_0 - E_k^{(0)})^{-1} = \sum_{i \neq k} (E_i^{(0)} - E_k^{(0)})^{-1} |\psi_i^{(0)}\rangle \langle \psi_i^{(0)}|$$

bilden und so die Gleichungen (4.14) und (4.15) sukzessive lösen.

Der Nachteil der eben skizzierten Methode besteht darin, daß es notwendig ist, ein System von Lösungen der ungestörten Schrödingergleichung zu bestimmen. Dies ist nur in Ausnahmefällen möglich. Hier setzt die Methode von Hutson und Howard an. Dort diskretisiert man die Wellenfunktionen, indem man nur ihren Wert  $\psi(x_j)$  an äquidistanten Stützpunkten  $x_j$  mit dem Abstand  $h$  betrachtet. Zur Erhöhung der numerischen Genauigkeit, wird die sogenannte Numerov-Cooley-Methode [75, 132] verwendet: Die Gleichungen (4.13) und (4.14) sind von der Form

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}(x) = W(x)\psi(x) + g(x). \quad (4.16)$$

Dabei ist  $W(x) = 2\mu(V(x) - E)$  und  $g$  ist der inhomogene Term  $g(x) = \left\{ \sum_{i=1}^n (H_i - E_k^{(i)})\psi_k^{(n-i)} \right\}(x)$ . Statt nun in der Diskretisierung direkt mit den Werten  $\psi(x_j)$  zu arbeiten, geht man zu den Hilfsgrößen

$$Y_i = \psi(x_j) + \frac{h^2}{12}\psi''(x_j) = \psi(x_j) \left[ 1 - \frac{h^2}{12}W(x_j) \right] - \frac{h^2}{12}g(x_j) \quad (4.17)$$

über. Im folgenden setzen wir ebenfalls  $W_i = W(x_i)$  und  $g_i = g(x_i)$ . Die Gleichung

(4.16) wird dann durch ein System von linearen Gleichungen

$$Y_{i-1} - 2Y_i + Y_{i+1} = h^2 \frac{W_i Y_i}{1 - \frac{h^2}{12} W_i} + h^2 \frac{g_i}{1 - \frac{h^2}{12} W_i} \quad (4.18)$$

approximiert. Mit  $B_{ii} = -2 - h^2 W_i / [1 - \frac{h^2}{12} W_i]$ ,  $B_{ii+1} = B_{i-1i} = 1$  und  $G_i = h^2 g_i / [1 - \frac{h^2}{12} W_i]$  können wir dies in Matrixform als  $\mathbf{B}\mathbf{Y} = \mathbf{G}$  schreiben. Der Vorteil dieser Substitution gegenüber einer direkten Verwendung der Dreipunktnäherung für die zweite Ableitung von  $\psi$  liegt darin, daß der globale Fehler in der Numerov-Cooley-Methode nur wie  $h^5$  skaliert und das Gleichungssystem weiterhin eine tridiagonale Struktur hat.

Der Algorithmus zur Bestimmung der nichtadiabatischen Wellenfunktionen und Eigenwerte besteht dann aus folgenden Teilen:

1. Die Potentiale und nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente werden für die Zahl der zu koppelnden elektronischen Zustände (in den Testbeispielen verwenden wir zwischen 2 und 20 Niveaus) bereitgestellt.
2. Die ungestörte Schrödingergleichung (4.13) reduziert sich auf ein Matrixeigenwertproblem  $\mathbf{B}\mathbf{Y}_0 = \mathbf{0}$ , welches allerdings nichtlinear in der Energie ist. Dieses läßt sich effizient mittels eines Schießverfahrens [132, 133] lösen. Dabei genügt es, nur eine ungestörte Wellenfunktion und Energie zu berechnen.
3. Nach Normierung werden mit der ungestörten Wellenfunktion die Energiekorrektur erster Ordnung sowie die Inhomogenitäten berechnet. Die Integrationen, die zur Bestimmung der Normierungsintegrale und Erwartungswerte notwendig sind, werden numerisch unter Verwendung der Trapezregel durchgeführt. Die in den nichtadiabatischen Kopplungen auftretenden Ableitungen der Kernwellenfunktionen werden ebenfalls numerisch mittels einer Vier-Punkt-Formel berechnet.
4. Die Korrekturen erster Ordnung zur Wellenfunktion werden berechnet.
5. Die Energiebeiträge zweiter Ordnung, sowie die neuen Inhomogenitäten werden berechnet.

6. Die Korrekturen zweiter Ordnung zur Wellenfunktion werden berechnet. Dies ist nicht trivial, da auch bezüglich der elektronischen Zustände diagonale Korrekturen auftreten. Diese müssen zur Wellenfunktion 0. Ordnung  $\mathbf{Y}_0$  orthogonal sein. Leider kann diese Orthogonalisierung nicht nachträglich vorgenommen werden, da die homogene Lösung zumeist völlig dominiert, so daß dabei gravierende Genauigkeitsverluste aufträten. Die explizite Berücksichtigung der Orthogonalitätsbedingung zerstört allerdings die tridiagonale Gestalt der Matrix. Als praktikabler Kompromiß erscheint die sogenannte Tichonov-Regularisierung [134]. Die spezielle Lösung des Gleichungssystems (4.18) an der wir interessiert sind, ist offensichtlich die Lösung mit minimaler Norm. Das Gleichungssystem kann also auch als ein Minimierungsproblem formuliert werden, in dem man die näherungsweise Erfüllung der Gleichungen (4.18) als Nebenbedingung fordert. Daraus resultiert ein System sogenannter Normalgleichungen,  $\{\mathbf{B}^T \mathbf{B} + \alpha \mathbf{1}\} \mathbf{Y} = \mathbf{B}^T \mathbf{G}$ . Der Wert  $\alpha$  ist hierbei der Regularisierungsparameter. Im Falle  $\alpha = 0$  würde sich dieses Gleichungssystem offensichtlich auf (4.18) reduzieren. In der Praxis wird  $\alpha$  sehr klein gewählt. Die Wahl ist jedoch unkritisch, in unserem Programm ist  $\alpha = 10^{-20}$ . Das System der Normalgleichungen hat immer noch eine Bandstruktur, das numerisch effizient gelöst werden kann.
7. Die Energiebeiträge dritter Ordnung, sowie die neuen Inhomogenitäten werden berechnet.
8. Die Schritte 3-6 werden sinngemäß so oft durchlaufen, bis die vorgegebene Ordnung erreicht ist.
9. Konvergiert die Entwicklung, erhält man die Gesamtenergie direkt durch Summation der Energiebeiträge der verschiedenen Ordnungen. Mit den Korrekturen zur Wellenfunktion können eventuell weitere Größen, wie z. B. Übergangsdipolmomente berechnet werden. Die Konvergenz der Wellenfunktion selbst ist dabei allerdings nicht gleichmäßig, was für die Berechnung von Matrixelementen normalerweise jedoch ohne Bedeutung ist.
10. Konvergiert die Entwicklung nicht, werden die Padé-Approximanten verschiedener Ordnung berechnet. Dies geschieht unter Verwendung des so-

nannten  $\epsilon$ -Algorithmus [135]. Die Technik der Padé-Approximation wird im nächsten Abschnitt besprochen.

### 4.3 Padé-Approximation

Die gewöhnliche RS-ST mit der nichtadiabatischen Kopplung als Störung liefert einen Ausdruck für die gestörte Energie, der die Form einer Potenzreihe in dem Störparameter hat. Während diese für den Grundzustand fast immer konvergent ist, divergiert die SR für angeregte Zustände oft sehr stark, sei es weil die Zustände in 0. Ordnung fast entartet sind oder weil die nichtadiabatische Kopplung aufgrund vermiedener Durchschneidungen oder geringer Massenunterschiede der adiabatisch separierten Freiheitsgrade groß ist.

Der Konvergenzradius einer Taylorreihe ist durch den Abstand zum nächsten Pol der Funktion in der komplexen Ebene gegeben. Sind die nächstgelegenen Pole außerwesentlich, so läßt sich die zugrundeliegende Funktion in einem diese Pole umfassenden Bereich offensichtlich durch eine rationale Funktion approximieren. Je höher die Ordnung  $M$  des Nennerpolynoms  $Q_M(x) = \sum_{i=0}^M q_i x^i$ , desto größer ist die Zahl der Polstellen, die korrekt beschrieben werden können. Damit wächst auch das Gebiet, in dem eine rationale Approximation gut sein wird. Der Einfluß weiter entfernt liegender Polstellen bzw. wesentlicher Singularitäten, bestimmt offensichtlich die Form des Zählerpolynoms. Je größer das Gebiet in der komplexen Ebene, desto größer muß offenbar auch die Ordnung  $L$  des Zählerpolynoms  $P_L(x) = \sum_{i=0}^L p_i x^i$  sein, um innerhalb desselben Gebiets eine gute Approximation zu gewährleisten.

Selbst wenn die zugrundeliegende Funktion unbekannt ist und nur ihre Potenzreihe  $A_N(x) = \sum_{i=0}^N a_i x^i$  bekannt ist, kann man noch versuchen, eine rationale Approximation zu konstruieren. Verfügt man über kein weiteres Wissen über die analytische Struktur der zugrundeliegenden Funktion, wird ein Ansatz besonders vielversprechend erscheinen, in welchem Zähler und Nennerpolynom ungefähr von gleicher Ordnung sind. Als Padé-Approximation bezeichnet man nun jene rationale Funktion  $P_L/Q_M(x)$ , deren Zähler bzw. Nenner von der Ordnung  $L$  bzw.  $M$  sind und deren Taylor Entwicklung bis zur Ordnung  $L + M + 1$  mit der zu

approximierenden Potenzreihe übereinstimmt,

$$A_{L+M+1}(x) = \frac{P_L(x)}{Q_M(x)}. \quad (4.19)$$

Damit die rationale Funktion eindeutig definiert ist, trifft man die Vereinbarung  $q_0 = 1$ . Für diese Padé-Approximante (PA) schreibt man oft auch abkürzend  $[L/M](x) \equiv P_L/Q_M(x)$ .

Die Koeffizienten  $q_i$  mit  $i = 1 \dots M$ , ergeben sich als Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\mathbf{A}\mathbf{q} = \mathbf{a}, \quad (4.20)$$

wobei die  $M \times M$  Matrix  $\mathbf{A}$  aus den Elementen  $A_{ij} = a_{L+i-j}$  besteht. Ebenso sind die Vektoren  $\mathbf{q} = (q_1 \dots q_M)^T$  und  $\mathbf{a} = (-a_{L+1} \dots -a_{L+M})^T$  definiert. Die Koeffizienten des Zählerpolynoms ergeben sich zu

$$p_i = \sum_{j=0}^i a_{i-j} p_j. \quad (4.21)$$

Ist die Determinante des Vektors  $\mathbf{A}$  für alle möglichen Werte von  $L$  und  $M$  von 0 verschieden, so sagt man, das Problem die PA zu bestimmen sei „normal“.

Da die Approximation durch rationale Funktionen viel allgemeiner ist als die Approximation durch Potenzreihen, verwundert es nicht, daß keine so einheitliche Theorie über die Konvergenz der Padé-Approximationen existiert, wie dies für Taylorreihen der Fall ist. Zunächst einmal muß man definieren, an die Konvergenz welcher Folge von PA man dabei denkt, denn diese werden ja durch zwei Parameter, der Ordnung des Zähler- und des Nennerpolynoms, beschrieben. Aus unseren bisherigen Betrachtungen sollte klar sein, daß wir an Folgen interessiert sind, in denen sowohl  $L$  als auch  $M$  anwachsen. Besonders interessant sind dabei die diagonalen Sequenzen, die von den Elementen  $[L/L]$  gebildet werden, sowie die subdiagonalen Sequenzen der  $[L/L+1]$ . Im allgemeinen werden die diagonalen und subdiagonalen Folgen auf einem größeren Bereich der komplexen Ebene konvergieren als die entsprechenden Potenzreihen, doch selbst zu dieser Aussage lassen sich Gegenbeispiele finden. Gut bekannt ist das Konvergenzverhalten der PA von sogenannten Stieltjes-Funktionen  $f(z)$  [136]. Diese sind über folgende

Eigenschaften definiert:

1. Ihre Potenzreihenentwicklung ist von der Form  $\sum_{j=0}^{\infty} f_j(-z)^j$ , wobei die Koeffizienten  $f_j$  durch Integrale der Form  $f_j = \int_0^{\infty} u^j d\phi(u)$  gegeben sind, also als Momente der als beschränkt und monoton wachsend angenommenen Funktion  $\phi(u)$ . Die Potenzreihe muß dabei nicht konvergieren.
2.  $f(z)$  ist analytisch in der aufgeschnittenen komplexen Ebene  $|\arg z| < \pi$ .
3.  $f(z) \rightarrow C$  für  $z \rightarrow \infty$ , wobei  $C$  eine nichtnegative reelle Konstante ist.
4.  $-f(z)$  ist Herglotz, d.h.  $\Im(f(z)) \geq 0$  wenn  $\Im(z) > 0$ ,  $\Im(f(z)) = 0$  wenn  $\Im(z) = 0$  und  $\Im(f(z)) < 0$  wenn  $\Im(z) < 0$ .

Im allgemeinen gibt es mehrere Stieltjes-Funktionen dieselbe Potenzreihe ergeben. Man kann jedoch zeigen, daß die Grenzwerte  $M \rightarrow \infty$  von  $[M/M]$  und von  $[M/M+1]$  existieren [136]. Diese Grenzwerte sind jedoch nicht notwendigerweise identisch. Für eine beliebige Stieltjes-Funktion zu vorgegebener Potenzreihenentwicklung gilt jedoch,  $\lim_{M \rightarrow \infty} [M/M+1](x) \leq f(x) \leq \lim_{M \rightarrow \infty} [M/M](x)$ . Divergiert zusätzlich die Summe  $\sum_{j=1}^{\infty} (f_j)^{-1/(2j+1)} = \infty$ , so konvergieren die Folgen  $\{[M/M]\}$  und  $\{[M/M+1]\}$  gegen einen gemeinsamen Grenzwert (Carlemans Theorem) und die Potenzreihe definiert eindeutig eine Stieltjes-Funktion. Die Glieder  $[M/M]$  und  $[M/M+1]$  bilden dabei für endliches  $M$  eine obere bzw. untere Schranke. Diese Schranke konvergiert monoton mit  $M$  gegen die Funktion  $f(x)$ .

Erwähnenswert erscheint uns noch, daß die diagonalen und subdiagonalen Padé-Sequenzen auch durch Kettenbrüche dargestellt werden können. Davon wird sowohl bei der Untersuchung des Konvergenzverhaltens als auch bei der numerischen Ermittlung der Approximanten Gebrauch gemacht.

In Zusammenhang mit der störungstheoretischen Analyse physikalischer Systeme ist nun wichtig, daß Simon und Dicke [137] für den Spezialfall eines durch ein quartisches Potential gestörten harmonischen Oszillators (den sogenannten Bender-Wu-Hamiltonoperator [138]) zeigen konnten, daß die RS-Energiekorrekturen  $n$ -ter Ordnung  $E_n$  eine Stieltjes-Funktion definieren, die Carlemans Bedingung erfüllt, wenn man  $f_j = -E_{j+2}$  wählt. Vrscay und Cizek [139, 140] bewiesen selbiges im Falle des Stark-Effekts. Die diagonalen PA der

SR konvergieren in diesem Fall also tatsächlich gegen die exakten Energieeigenwerte. Wir wollen nicht versuchen zu beweisen, daß die RS-SR auch im Falle der nichtadiabatischen ST vom Stieltjes-Typ ist. Jedoch finden wir zumindest numerisch in den Fällen, wo die PA zu konvergieren scheinen, daß die diagonalen und subdiagonalen Sequenzen von oben bzw. unten gegen den gleichen Grenzwert konvergieren. Während aber Špirko et al. PA für SR der Form

$$E(\eta) = E_0 + (E_1\eta + \dots)E_2\eta^2 + E_3\eta^3 + \dots \quad (4.22)$$

berechneten, werden wir Approximanten für

$$\eta^{-2}\Delta E(\eta) = \eta^{-2}[E(\eta) - E_0] = E_2 + E_3\eta + \dots \quad (4.23)$$

bestimmen. Der Grund ist ein zweifacher: Da normalerweise der Term erster Ordnung  $E_1$  verschwindet, ist das Problem die PA zu berechnen nicht normal. Viele Algorithmen, die die PA iterativ berechnen (z. B. der noch zu besprechende  $\epsilon$ -Algorithmus), sind dann nicht anwendbar. Zweitens entspricht diese Aufteilung gerade der Wahl  $f_j = -E_{j+2}$ , so daß zumindest im Bender-Wu-Problem eine Stieltjes-Funktion resultierte.

Für die numerische Konstruktion der PA stehen mehrere Algorithmen zur Verfügung. Welcher davon vorteilhafterweise zum Einsatz kommt, hängt auch von der Problemstellung ab. Baker unterscheidet drei Problembereiche:

- Berechnung des Wertes der PA  $P_L/Q_M(x)$  für einen festen Wert von  $x$ .
- Berechnung der Koeffizienten  $p_i, q_i$ .
- Berechnung der Position der nächsten Pole in der komplexen Ebene.

Wir werden es im folgenden zumeist mit Problemen aus der ersten Klasse zu tun haben. Dabei ist  $x$  mit dem Störparameter  $\eta$  zu identifizieren, wobei wir speziell an dem Wert  $\eta = 1$  interessiert sind. Für dieses Problem haben wir den sogenannten Wynn'schen  $\epsilon$ -Algorithmus als sehr brauchbar befunden, den wir im folgenden näher erläutern wollen.

Ausgehend von den Potenzreihen  $A_N = [N/0]$  mit  $N = 1, N_{max}$  generiert man sukzessive Approximationen mit höherer Ordnung des Nennerpolynoms. Als

Grundlage dient dabei die Rekursionsformel

$$[L/M + 1] = [L/M] + \{([L + 1/M] - [L/M])^{-1} + ([L - 1/M] - [L/M])^{-1} - ([L/M - 1] - [L/M])^{-1}\}^{-1}. \quad (4.24)$$

Dabei verwendet man als formale Startwerte  $[L/ - 1] = \infty$  und  $[-1/M] = 0$ . Natürlich existieren auch andere Techniken zur Berechnung der PA. Jedoch sind alle bekannten Algorithmen numerisch instabil, so daß ein kontinuierlicher Verlust an Genauigkeit in Kauf genommen werden muß, wenn man PA höherer und höherer Ordnung berechnet. Špirko et al. verwenden deshalb zur Durchführung ihrer Rechnungen das Computeralgebrasystem Maple, welches es gestattet, Rechnungen mit beliebiger vorgegebener Stellenzahl durchzuführen. Nichtsdestoweniger haben diese Autoren Schwierigkeiten, in einigen Situationen bezüglich der Stellenzahl konvergente Ergebnisse zu erhalten (siehe Tabelle VIII in [78]). Wir haben den Wynn'schen  $\epsilon$ -Algorithmus in der Programmiersprache Fortran 77 implementiert. Dabei ist es zwar nicht möglich während des Programmlaufs die Stellenzahl zu verändern, jedoch ist es möglich, beim Kompilieren Gleitpunktzahlen mit einfacher, doppelter oder vierfacher Genauigkeit darzustellen (dabei belegt eine Gleitpunktzahl 4, 8 bzw. 16 Byte Speicherplatz). Um unseren Algorithmus zu testen, haben wir Padé-Approximanten sowohl mit unserem Algorithmus als auch mit den Maple-Routinen „convert[confrac]“ und „convert[ratpoly]“ verglichen. Die Routine „convert[confrac]“ wandelt dabei den Potenzreihenausdruck in einen Kettenbruch um. Diese Kettenbrüche entsprechen diagonalen oder subdiagonalen Padé-Approximanten. Bei Rechnung mit doppelter Genauigkeit stimmten die Ergebnisse unseres Algorithmus für stark divergente Potenzreihen selbst für die PA [14/14] noch auf wenigstens 8 Stellen mit denen der Routine „convert[confrac]“ überein. Bei Verwendung vierfacher Genauigkeit, stimmte der mit unserer Routine berechnete Wert für die PA [14/14] auf 24 Stellen überein, während für die PA [38/38] sich immerhin noch eine Übereinstimmung der ersten 10 Ziffern ergab. Wir schließen daraus, daß unsere Implementierung des Wynn'schen  $\epsilon$ -Algorithmus bei Verwendung einer Gleitpunktzahldarstellung mit vierfacher Genauigkeit noch die akkurate Berechnung von PA zu trunkierten Potenzreihen bis 80. oder sogar höherer Ordnung gestattet.

Interessanter weise fanden wir auch, daß, falls die Potenzreihen stark divergierten, die Maple Routine „convert[ratpoly]“ für die PA  $[L/M]$  ab einem vom Problem abhängigen Wert von  $L + M$  plötzlich qualitativ falsche Ergebnisse lieferte. Nur bei Rechnung mit übertrieben hoher Genauigkeit (mehrere hundert Stellen) lieferte auch diese Routine mit unserem Algorithmus und mit dem „convert[confrac]“ Algorithmus übereinstimmende Resultate. Dies erklärt die Schwierigkeiten Špirkos et al., bezüglich der Stellenzahl konvergierte PA zu berechnen, da diese Autoren für ihre Berechnungen die Routine „convert[ratpoly]“ verwendeten [141].

## 4.4 Numerische Beispiele

### 4.4.1 Modellsysteme

Wir wollen die Theorie des Abschnitts 4.1 an fünf Modellhamiltonoperatoren  $H_q$ ,  $q = a, b, c, d, e$  testen, welche entweder schwingungsgekoppelte oder vibronisch gekoppelte Systeme beschreiben. Die ersten vier Systeme wurden bereits von Špirko et al. [74, 78, 79] untersucht. Wir interessieren uns denn auch besonders für die Situationen, in denen diese Autoren Schwierigkeiten hatten, die SR zu summieren.

In allen Beispielen werden wir  $x$  wiederum als langsame Koordinate wählen. Der Hamiltonoperator  $H_a$  ist

$$H_a = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \omega_x^2 x^2 - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \omega_y^2 y^2 + \alpha x^2 y^2, \quad (4.25)$$

wobei  $\alpha$  eine Konstante ist, die die Stärke der nichtadiabatischen Kopplung bestimmt. Wir wollen drei verschiedene Frequenzpaare  $\omega_x \omega_y$  betrachten:

Fall A:  $\omega_x = 0.7$  und  $\omega_y = 1.3$ ,

Fall B:  $\omega_x = 0.9$  und  $\omega_y = 1.1$ ,

Fall C:  $\omega_x = 1.0$  und  $\omega_y = 1.0$ .

Der zweite Operator  $H_b$  ist ein Henon-Heiles-Hamiltonoperator,

$$H_b = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} y^2 + \alpha (xy^2 - \frac{1}{3} x^3), \quad (4.26)$$

mit  $\alpha = \sqrt{0.0125}$ . Dieses System wurde in der Literatur intensiv untersucht, da klassisch sowohl Bereiche mit regulärer als auch mit chaotischer Dynamik existieren. Weitere Informationen hierzu sowie analytische Ausdrücke für die nichtadiabatischen Kopplungen finden sich bei Frey und Holdship [142] sowie Špirko et al. [78].

Der dritte Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H_c = & -\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_x[1 - \exp(-\omega_x x)]^2 - \\ & -\frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_y[1 - \exp(-\omega_y y)]^2 + \\ & + V_{xy}[1 - \exp(-\omega_y y)] \times [1 - \exp(-\omega_x x)] \end{aligned} \quad (4.27)$$

beschreibt zwei verkoppelte Morse-Oszillatoren, wobei wir speziell  $\omega_y = \omega_x = 2.2241$  setzen.  $V_{xy}$  ist eine anharmonische Kopplungskonstante. Špirko et al. [79] untersuchen vier Fälle A-D mit Potentialstärken  $V_y = 2400$  und  $V_x = 600, 1200, 2000$  bzw.  $2400$ . Die Werte für  $\omega$  und  $V_y$  sind dabei so gewählt, daß dieses Modell z. B. die Kopplung der OH Streckschwingungen in verschiedenen (teilweise hypothetischen) Isotopomeren von Wasser beschreibt [143]; im Fall D z. B. die in  $\text{H}_2\text{O}$ , während HDO und HTO durch die Fälle C bzw. B zumindest näherungsweise beschrieben werden.

Wie wir noch darlegen werden, fanden wir, daß die Ergebnisse in Referenz [79] fehlerhaft sind. Da die Ausdrücke für die nichtadiabatischen Kopplungen in dieser Arbeit auch nicht explizit angegeben sind, haben wir bei deren Ableitung besondere Sorgfalt walten lassen. Da die Rechnung relativ langwierig sind, ihr prinzipieller Gang allerdings in der Literatur beschrieben ist [88], wollen wir nur das Ergebnis darlegen: Wir finden für die Elemente der Matrix  $\mathbf{A}$  (4.9) im Falle  $i > j$ ,

$$\begin{aligned} A_{i,j} = \langle i | \frac{\partial}{\partial x} | j \rangle_y &= \frac{\langle i | \frac{\partial H^{\text{el}}}{\partial x} | j \rangle_y}{U_j - U_i} \\ &= \frac{(-1)^{i+j} \omega_y \omega_x}{\sqrt{V_y} (U_j - U_i)} V_{xy} e^{-\omega_x x} \left[ \frac{(k - 2i - 1)(k - 2j - 1) i! \Gamma(k - i)}{j! \Gamma(k - j)} \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Tabelle 4.1: Parameter des Hamiltonoperators  $H_d$ .

$\mu$	918.0764	$x_2$	4.4305
$k_1$	0.1009	$d_1$	-0.7159
$k_2$	0.0301	$d_2$	-0.7137
$x_1$	1.9287	$\epsilon$	0.0140

Dabei ist

$$k(x) = \frac{2\sqrt{V_y}}{\omega_y} + \frac{V_{xy}}{2\sqrt{V_y}} (1 - e^{-\omega_x x}) \quad (4.29)$$

und die  $U_n$  sind die BO-Potentialflächen

$$U_n(x) = (2n + 1)\omega_y\sqrt{V_y} + V_x (1 - e^{-\omega_x x})^2 - \omega_y^2 \left[ \frac{V_{xy}(1 - e^{-\omega_x x})}{2\omega_y\sqrt{V_y}} - \left(n + \frac{1}{2}\right) \right]^2. \quad (4.30)$$

Die Bezeichnung  $\langle \dots \rangle_y$  bedeutet hierbei, daß nur über die Koordinate  $y$  zu integrieren ist. Die Ableitungen der nichtadiabatischen Kopplungen nach  $x$  können entweder mit Gleichung (4.28) analytisch abgeleitet werden, wobei wir die sich ergebenden Ausdrücke aufgrund ihrer Länge nicht angeben wollen, oder einfach numerisch bestimmt werden.

Der vierte Hamiltonoperator (Abbildung 4.1)

$$H_d = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + W_1(x) \frac{\sigma_0 + \sigma_3}{2} + W_2(x) \frac{\sigma_0 - \sigma_3}{2} + \epsilon\sigma_1, \quad (4.31)$$

beschreibt zwei über eine Schwingungsmode verkoppelte elektronische Zustände [74]. Wir werden die elektronischen Zustände des Operators  $H_d$  und auch die des noch zu besprechenden Operators  $H_e$ , mit den Indices  $i = 1, 2$  numerieren und nicht etwa mit  $i = 0, 1$ , wie wir dies für die Schwingungszustände der Operatoren  $H_a - H_c$  taten. Hierbei ist  $\mu$  die reduzierte Masse des Schwingungsfreiheitsgrades  $x$  und die  $W_{1,2}(x) = \frac{1}{2}k_{1,2}(x - x_{1,2})^2 + d_{1,2}$  sind die diabatischen Potentiale. Die Werte der Konstanten sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Dieses Modell wurde von Broeckhove et al. [144] eingeführt, um die vermiedene Durchschneidung der  $EF$ - und  $GK - {}^1\Sigma_g^+$ -Potentialflächen des  $H_2$ -Moleküls im Rahmen der „generator

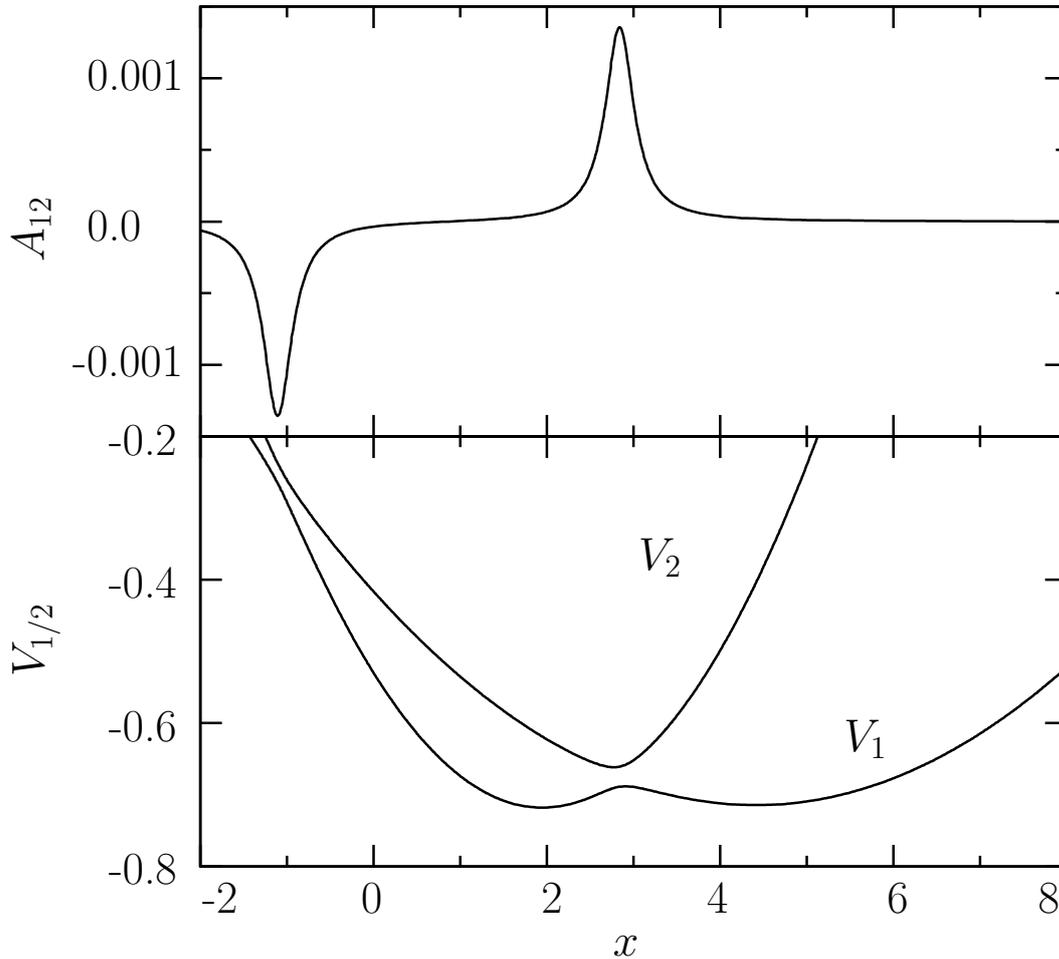


Abbildung 4.1: Die elektronischen BO-Potentialkurven sowie die nichtadiabatische Kopplung des Hamiltonoperators  $H_d$  für  $\epsilon = 0.014$ .

coordinate“ Approximation zu beschreiben. Dieses Modell ist natürlich genau von der Form (2.1) und ist deshalb für uns besonders interessant. Špirko et al. arbeiten in ihren Rechnungen in einer Basis, die weder rein diabatisch noch rein adiabatisch ist. Wir werden sehen (Kapitel 4.4), daß sich ihre Ergebnisse auch reproduzieren lassen, wenn wir stattdessen eine allgemeine adiabatische Basis benutzen.

Der letzte Hamiltonoperator (Abbildung 4.2)

$$H_e = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + W_1(x) \frac{\sigma_0 + \sigma_3}{2} + W_2(x) \frac{\sigma_0 - \sigma_3}{2} + \epsilon \sigma_1 \quad (4.32)$$

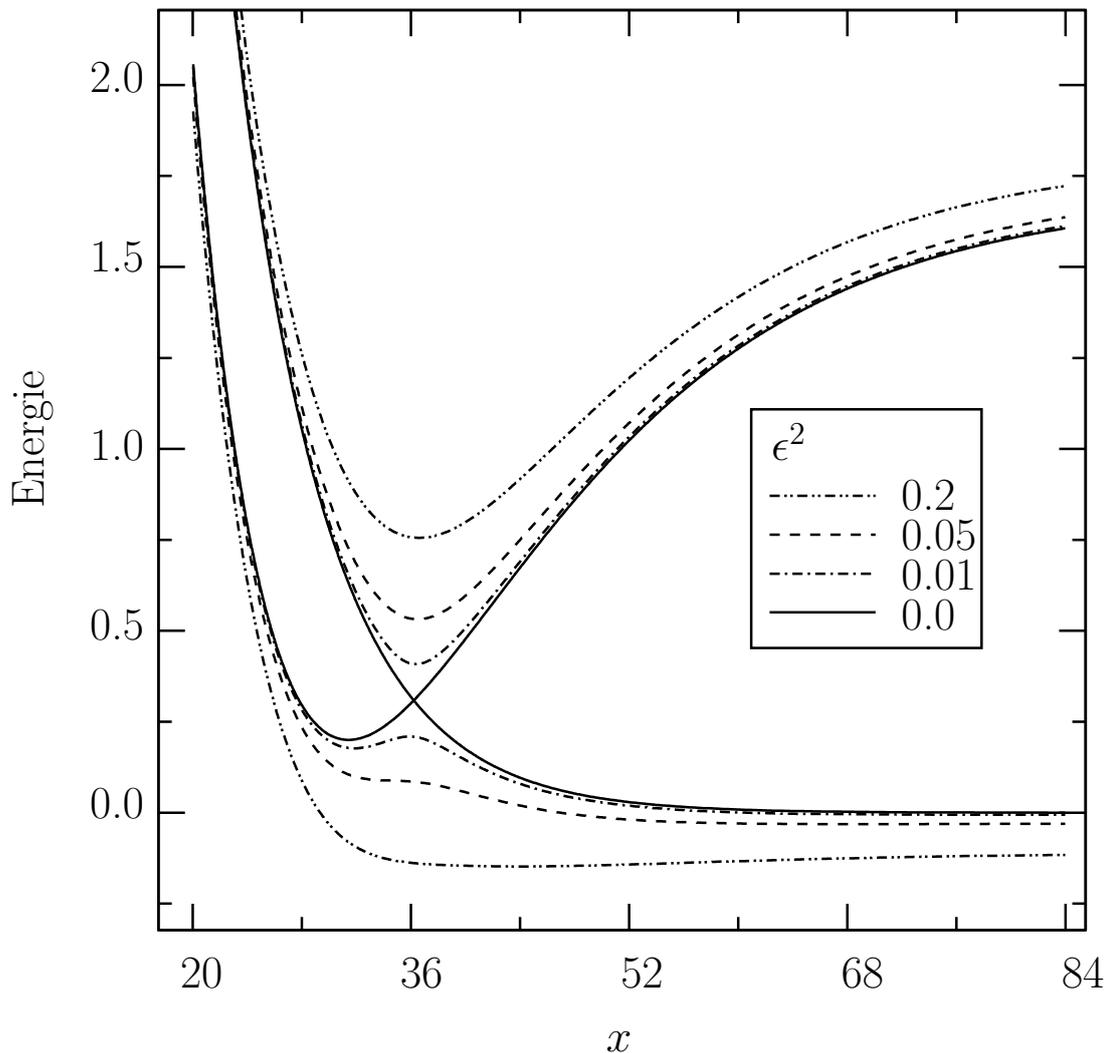


Abbildung 4.2: Die elektronischen BO-Potentialkurven für den Hamiltonoperator  $H_e$  für verschiedene Werte des Aufspaltungsparameters  $\epsilon$ .

beschreibt eine Prädissoziationssituation, wobei die niedrigsten Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustandes über die nichtadiabatischen Terme an die ungebundenen Zustände des elektronischen Grundzustandes an koppeln. In dem Ausdruck (4.32) ist  $\mu$  die reduzierte Masse des Schwingungsfreiheitsgrades  $x$ ,  $W_1(x) = d [\exp(-\alpha(x - x_e)) - 2 \exp(-\frac{\alpha}{2}(x - x_e))] + E_0$  und  $W_2(x) = a \exp(-bx)$  sind die diabatischen Potentiale. Die Werte der Konstanten sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Tabelle 4.2: Parameter des Hamiltonoperators  $H_e$ .

$\mu$	0.1	$x_e$	35.0
$a$	34.1	$\alpha$	0.1
$b$	0.114	$E_0$	1.7
		$d$	1.5

Bei diesem Hamiltonoperator gilt unser Hauptaugenmerk nicht gebundenen Zuständen, sondern der Berechnung der Lebensdauer schmaler Resonanzen, die aus gebundenen Zuständen 0. Ordnung entstehen. Die Resonanzen dieses Hamiltonoperators wurde von Brems und Desouter-Lecompte [82] sowohl mit der Feshbachschen Partitionierungsmethode als auch mit der Methode der komplexen Skalierung untersucht. Beide Methoden ergeben dabei teilweise erheblich voneinander differierende Ergebnisse für die Lebensdauer. Wir wollen die Lebensdauer dieser Zustände mithilfe der noch zu besprechenden Stabilisierungsmethode bestimmen.

#### 4.4.2 Verkoppelte harmonische Oszillatoren

Im Falle des Hamiltonoperators  $H_a$  haben wir auf einem Gitter von 2500 Punkten im Bereich  $x \in \langle -10, 10 \rangle$  adiabatische Eigenwerte berechnet und in der störungstheoretischen Berechnung die Kopplung zwischen 15 zu diesen gehöriger Zustände berücksichtigt. Weitere Details, wie z. B. analytische Ausdrücke für die Kopplungsmatrixelemente und zum Vergleich aus dem Variationsprinzip bestimmte Energien, finden sich in der Referenz [78].

Aufgrund der einfachen Struktur der nichtadiabatischen Kopplung und der von uns gewählten Aufteilung der Störung (4.12), verschwinden anders als in den Rechnungen von Špirko et al., die den Hamiltonoperator (4.11) benutzten, die ungeraden Ordnungen der SR für die Energie. Schon um die Normalität der Bestimmungsgleichungen für die PA zu gewährleisten, berechnen wir nicht die  $[L/M](\eta)$ , sondern die  $[L/M](\eta^2)$ . Im Vergleich mit den Rechnungen von Špirko et al., müssen wir nur bis zu PA ungefähr der halben Ordnung gehen, um Approximationen derselben Genauigkeit zu erhalten.

Für  $\eta = 1$  (BH-Hamiltonoperator in 0. Ordnung) gleichen unsere Ergebnisse sehr denen, die man bei traditioneller Aufteilung des Hamiltonoperators erhält. Offensichtlich beeinflussen die Terme  $\mathbf{H}^{\text{NC}(2)}$  (4.8b), welche wir statt in 1. erst in 2. Ordnung berücksichtigen, nicht wesentlich das Konvergenzverhalten der SR. Deshalb werden wir im weiteren nur die Fälle betrachten, in denen Špirko et al. Probleme hatten, konvergierte PA zu erhalten. Der erste solche Fall betrifft die Zustände<sup>1</sup>  $[0,2]$  und  $[2,0]$  im Fall C für kleine Werte des Anharmonizitätsparameters  $\alpha$ . Dann sind diese beiden Zustände in 0. Ordnung nahezu entartet, was zu Schwierigkeiten in der Störungsrechnung Anlaß gibt. Bei Verwendung des  $\epsilon$ -Algorithmus und Verwendung des konventionellen Störungsschemas (4.11) konvergieren die PA erst in sehr hoher Ordnung. Z. B. ist für den Zustand  $[2,0]$  und  $\alpha = 0.5$  erst die Approximante  $[34/34]$  auf einen Teil in  $10^{-6}$  genau konvergiert. Für größere Werte von  $\alpha$  vergrößert sich auch der energetische Abstand der Zustände 0. Ordnung, so daß die PA schneller konvergieren. Verwenden wir stattdessen die neue Aufteilung (4.12), so läßt sich die Konvergenz dramatisch verbessern: Mit einem Wert  $\nu$  von großem Betrag kann nämlich die Entartung der Zustände in 0. Ordnung aufgehoben werden, so daß weniger divergente oder sogar konvergente SR resultieren. Je nach Wahl von  $\nu$  verändert sich dabei die Reihenfolge der Zustände 0. Ordnung. Da die Energien dieser Zustände normalerweise gegen die nächstliegenden exakten Eigenenergien konvergieren, kann, je nach Vorzeichen und Größe von  $\nu$ , erreicht werden, daß jeder der beiden Eigenzustände 0. Ordnung gegen jeden der beiden nächstliegenden exakten Eigenwerte konvergiert, siehe Tabelle 4.3. Dieses Verhalten wurde für alle betrachteten Hamiltonoperatoren gefunden und zeigt die Nützlichkeit der Zerlegung (4.12) bzw. der zugrunde liegenden Verallgemeinerung der adiabatischen Darstellung.

Gehen wir im Fall B von dem Zustand  $[0,4]$  0. Ordnung aus, ergibt sich eine stark divergente SR für  $\alpha = 0.446702$ , unabhängig davon, ob wir von dem Hamiltonoperator (4.11) (vergleiche Tab. VII in Referenz [78]) oder (4.12) mit  $\nu = 0$  ausgehen, da sich beide in 0. Ordnung auf den BH-Hamiltonoperator reduzieren, dessen Zustände  $[0,4]$  und  $[2,1]$  entartet sind. Die sich ergebende SR ist so divergent, daß schon kleine Veränderungen des Parameters  $\alpha$  oder der Rechengenau-

---

<sup>1</sup>In den Symbolen  $[i, j]$  ist die erste Zahl  $i$  die Quantenzahl des schnellen Freiheitsgrades und die Zahl  $j$  die Quantenzahl des langsamen Systems, jeweils für den adiabatischen Hamiltonoperator 0. Ordnung.

Tabelle 4.3: Konvergenz der RS-SR für die Zustände  $[2,0]$  und  $[0,2]$  des Hamiltonoperators  $H_a$  für verschiedene Werte von  $\alpha$  im Fall C. Gegen welchen exakten Eigenwert die SR konvergiert, hängt von der  $\nu$ -abhängigen Reihenfolge der Energien 0. Ordnung  $E_0$  ab.

$\alpha$	$E^a$	$[2,0]$			$[0,2]$		
		$\nu$	$E_0^b$	$i^c$	$\nu$	$E_0$	$i$
0.5	3.515636	-2.0	3.534	8	4.0	3.352	8
	3.278902	4.0	3.235	6	-2.0	3.416	8
0.9	3.758595	-1.0	3.785	8	2.5	3.800	12
	3.439600	2.5	3.425	12	-1.0	3.610	6
1.3	3.949603	-0.5	3.974	8	2.5	3.708	10
	3.574783	2.5	3.500	10	-0.5	3.766	8

<sup>a</sup>Exakte Energieeigenwerte aus Variationsrechnung [78].

<sup>b</sup>Energie in 0. Ordnung für gegebenen Wert von  $\nu$ .

<sup>c</sup>Kleinstes  $i$ , für welches der relative Fehler von  $E = E_0 + [i/i]$  kleiner  $10^{-6}$ .

igkeit zu völlig anderen Energiekorrekturen in höherer Ordnung führen. Gehen wir stattdessen z. B. von der BO-adiabatischen Näherung aus (d. h. für  $\nu = 1$  in (4.12)), resultiert eine schnell konvergierende SR (Tabelle 4.4). Aufgrund der Gleichheit der mit den beiden Freiheitsgraden verbundenen Frequenzen resultieren besonders im Fall A viele Situationen, in denen für festen Hamiltonoperator 0. Ordnung (Quasi-)entartungen zweier oder mehrerer Eigenzustände vorliegen und die SR stark divergieren. Ein Beispiel bilden die beiden Zustände  $[0,5]$  und  $[2,1]$  für  $\nu = 0$  und  $\alpha = 0.214585$  (Tabelle 4.5). Während die SR für  $\nu = 0$  so stark divergiert, daß sich nicht einmal konvergente PA ergeben, konvergieren die PA für  $\nu = 1$  wenn man zu hoher Ordnung geht. Für  $\nu = 3$  und  $\nu = -3$  ergeben bereits PA niedriger Ordnung genaue Werte für die gestörten Energien. Bei Wechsel des Vorzeichens von  $\nu$  wechselt wiederum die Zuordnung der Zustände 0. Ordnung zu den gestörten Eigenzuständen, gegen welche sie konvergieren.

Eine andere Gruppe von Zuständen, für die es schwierig ist, konvergente Serien von PA zu erhalten, wird von  $[3,6]$ ,  $[6,2]$  und  $[5,3]$  gebildet. Špirko et al. führen die schlechten Konvergenzeigenschaften darauf zurück, daß alle drei Zustände über einen größeren Bereich von  $\alpha$  fast entartet sind. Eine einfache Symmetriebetrachtung zeigt jedoch, daß der Zustand  $[5,3]$  gar nicht mit den anderen beiden

Tabelle 4.4: Störungsreihe für den Zustand  $[0,4]$  von  $H_a$  im Fall B für  $\alpha = 0.446702$ , wobei in 0. Ordnung entweder der BH- ( $\nu = 0$ ) oder BO- ( $\nu = 1$ ) Hamiltonoperator zugrunde liegt. Der exakte Energieeigenwert ist  $E = 5.156418$ .

Ordnung	$\nu = 0$	$\nu = 1$
	Störungsreihe	Störungsreihe
0	$5.172816E - 00$	$5.165597E - 00$
2	$-1.619293E - 02$	$-9.640064E - 03$
4	$-1.881836E - 04$	$4.334368E - 04$
6	$-1.593678E - 05$	$3.176188E - 05$
8	$-1.266846E - 06$	$-4.884625E - 06$
10	$1.020641E - 02$	$2.755009E - 07$
12	$2.998006E + 03$	$4.561699E - 10$
14	$-2.646477E + 08$	$-1.701138E - 09$
16	$5.390522E + 13$	$1.684166E - 10$
18	$2.520158E + 19$	$-5.274740E - 12$
20	$3.581457E + 24$	$-7.200113E - 13$

Tabelle 4.5: Konvergenzeigenschaften der RS-SR für die bei  $\nu = 0$  entarteten Zustände 0. Ordnung  $[0,5]$  und  $[2,1]$  des Hamiltonoperators  $H_a$  für  $\nu = 3$  und  $\nu = -3$ . Zur Nomenklatur, siehe Tabelle 4.3.

$E$	$[0,5]$			$[2,1]$		
	$\nu$	$E_0$	$i$	$\nu$	$E_0$	$i$
4.961517	3	4.920	8	-3	4.982	8
4.886352	-3	4.937	8	3	4.875	8

Zuständen wechselwirkt, da er bezüglich der Paritätsoperation  $x \rightarrow -x$  ungerade ist, während die anderen beiden Zustände gerade sind. Unter dieser Symmetrioperation sind sowohl die ungestörten Hamiltonoperatoren für beliebiges  $\nu$ , als auch die nichtadiabatische Störung invariant. Für  $\alpha = 0.421087$  sind die beiden Zustände 0. Ordnung  $[3,6]$  und  $[6,2]$  in der BH-adiabatischen Darstellung wiederum entartet. Gehen wir von einer anderen adiabatischen Darstellung aus, können wir trotzdem für beide Zustände akkurate Padé-Approximanten (Tabelle 4.6) berechnen. Für den Zustand  $[5,3]$  ist dies sogar in der BH-adiabatischen Basis möglich. Alle drei Zustände liegen allerdings bereits in einem energetischen Bereich, in dem die Zustandsdichte schon relativ hoch ist. Deshalb muß man zu

Tabelle 4.6: Konvergenzeigenschaften der RS-SR der Zustände [3, 6], [6, 2] und [5, 3] des Hamiltonoperators  $H_a$  im Fall A mit  $\alpha = 0.421087$ . Zur Nomenklatur, siehe Tabelle 4.3.

Zust.	$E_0$	$\nu$	$i$	$E$
[3, 6]	13.34745	2.25	30	13.57414
[6, 2]	13.96437	-1.0	14	14.05647
[5, 3]	13.66968	0.0	28	13.97925

Approximanten hoher Ordnung gehen. Für noch höhere Werte des Anharmonizitätsparameters  $\alpha$ , konnten wir für kein  $\nu$  mehr Konvergenz der PA erreichen. Offensichtlich ist dann die Kopplung der Zustände untereinander so stark, daß eine störungstheoretische Behandlung endgültig an ihre Grenzen stößt.

### 4.4.3 Henon-Heiles-System

Der Henon-Heiles-Hamiltonoperator (4.26) hat in Strenge eigentlich nur ein kontinuierliches Spektrum, welches von  $-\infty$  bis  $\infty$  reicht. Für kleine positive Energien existieren jedoch einige sehr schmale Resonanzen, deren Lage wir im folgenden berechnen wollen. Der Hamiltonoperator für den als schnell angenommenen Freiheitsgrad  $y$  hat offensichtlich nur ein diskretes Spektrum für  $x > -1/(2\alpha) = -4.47$ . Um sowohl zu verhindern, daß das System ins Unendliche entweicht, als auch, daß divergierende nichtadiabatische Kopplungen auftreten, beschränken wir den Definitionsbereich von  $x$  auf  $-4 \leq x \leq 10$ . Zum Vergleich haben wir die exakten Eigenenergien auch variationell in einer „Teilchen im Kasten“-Basis mit den angegebenen Grenzen berechnet. Unsere Resultate weichen leicht von den in Referenz [78] angegebenen ab, wahrscheinlich wegen einer anderen Wahl der unteren Grenze (diese war in der angegebenen Referenz nicht näher spezifiziert). Der Henon-Heiles-Hamiltonoperator  $H_b$  (4.26) weist eine  $C_{3v}$ -Symmetrie auf, welche zum Auftreten entarteter Zustände, die zur irreduziblen  $E$ -Darstellung gehören, führt wobei die Operationen  $C_3$  und  $C_3^{-1}$  durch Drehungen in der  $xy$ -Ebene dargestellt werden und z. B. die Operation  $\sigma_y$  durch eine Reflexion  $y \rightarrow -y$  an der  $x$ -Achse dargestellt wird. In adiabatischer Näherung erniedrigt sich diese Symmetrie zu  $C_s$ , welche von der Spiegelung  $y \rightarrow -y$  erzeugt wird. Die beiden entarteten Zustände der  $E$ -Darstellung spalten in einen Zu-

Tabelle 4.7: Konvergenzeigenschaften der RS-SR der Zustände  $[0, 2]$  und  $[2, 0]$  des Hamiltonoperators  $H_b$  für  $\nu = 3$  und  $\nu = -3$ . Zur Nomenklatur, siehe Tabelle 4.3.

$E$	$[0,2]$			$[2,0]$		
	$\nu$	$E_0$	$i$	$\nu$	$E_0$	$i$
2.985336	3	2.970	8	-3	2.992	6
2.956253	-3	2.976	6	3	2.952	8

stand gerader und einen ungerader Symmetrie unter  $C_s$  auf, welche miteinander nicht wechselwirken. Die Entartung der Zustände des totalen Hamiltonoperators führt also zu keinen Komplikationen in der Störungsrechnung. Wie auch für den Hamiltonoperator  $H_a$  sind nur Energiekorrekturen gerader Ordnung von Null verschieden.

Wir werden unser Hauptaugenmerk wiederum jenen Zuständen zuwenden, für welche Špirko et al. Schwierigkeiten hatten, konvergente SR oder PA zu berechnen. Dies betrifft z. B. die Zustände  $[0,2]$  und  $[2,0]$ . Da beide Funktionen von gerader Symmetrie bezüglich  $y$  sind, können sie – anders als von Špirko et al. angenommen – nicht beide gegen entartete Funktionen derselben  $E$ -Darstellung des totalen Hamiltonoperators konvergieren. Vielmehr ist einer der exakten Eigenzustände des Henon-Heiles-Hamiltonoperators mit dem aus  $[1,1]$  hervorgehenden Zustand entartet. Der andere exakte Zustand ist nicht entartet. Für  $|\nu| = 3$  erhalten wir schnell konvergierende PA, wobei, wiederum je nach Vorzeichen von  $\nu$ , die Störungsentwicklung für den selben Zustand 0. Ordnung gegen zwei unterschiedliche exakte Eigenwerte konvergiert (Tabelle 4.7).

Entsprechendes wurde auch für die Zustände  $[3,1]$  und  $[1,3]$  gefunden (Tabelle 4.8), welche von ungerader Parität bezüglich Inversion der  $y$ -Koordinate sind. Vielleicht wegen der Nähe des Zustands  $[2,2]$ , für welchen sich jedoch für einen großen Bereich von  $\nu$ -Werten konvergente PA ergeben, ist es schwieriger, für die Zustände  $[0,4]$  und  $[4,0]$  konvergierte Energien aus PA zu erhalten.

#### 4.4.4 Verkoppelte Morse-Oszillatoren

Während für die auf harmonischen Oszillatoren basierenden Hamiltonoperatoren  $H_a$  und  $H_b$  die meisten nichtadiabatischen Matrixelemente verschwinden,

Tabelle 4.8: Konvergenzeigenschaften der RS-SR der Zustände  $[3, 1]$  und  $[1, 3]$  des Hamiltonoperators  $H_b$ . Zur Nomenklatur, siehe Tabelle 4.3.

$E$	$[3,1]$			$[1,3]$		
	$\nu$	$E_0$	$i$	$\nu$	$E_0$	$i$
4.986417	-4	5.013	6	4	4.939	6
4.898805	4	4.892	6	-4	4.972	6

stellt der Hamiltonoperator  $H_c$  ein wesentlich allgemeineres Testsystem dar. Wir arbeiten auf einem eindimensionalen Gitter von 3000 Punkten im Bereich  $x \in [-0.5, 4.9]$  im Fall A und  $x \in [-1.0, 1.1]$  im Fall D. Dabei berücksichtigen wir die Kopplung zwischen 15 adiabatischen Zuständen. Zum Vergleich bestimmten Špirko et al. die Eigenenergien mittels Variationsrechnung in einer Basis, die von Morseoszillator-Eigenzuständen aufgespannt wurde. Die Genauigkeit dieser Rechnung wird dadurch wesentlich eingeschränkt, daß ein Morseoszillator nur eine beschränkte Zahl an gebundenen Zuständen besitzt. Von diesen Autoren wurde der relative Fehler der variationellen Ergebnisse denn auch zu  $10^{-5}$  abgeschätzt, was jedoch gerade von der Größenordnung der zu erwartenden nichtadiabatischen Korrekturen ist. Da wir den Verdacht hatten, daß die Rechnungen dieser Autoren fehlerhaft wären, haben wir uns entschlossen, die Eigenenergien selbst nochmals zu berechnen, wobei wir eine Basis von „Teilchen im Kasten“-Zuständen zugrunde legten. Da wir auch in der Störungsrechnung den Bereich der  $x$ -Werte auf ein Intervall eingeschränkt haben, sind die Ergebnisse überdies besser vergleichbar. Mit einer Basis von 50 trigonometrischen Funktionen in  $y \in [-1, 1.1]$  und 100 Funktionen in  $x$  mit den oben genannten Bereichsgrenzen, schätzen wir den relativen Fehler in den Energieeigenwerten zu höchstens  $10^{-10}$ .

Das einzige Beispiel in Referenz [79], für welches Details wie die RS-SR angegeben sind, betrifft die Zustände  $[1,2]$  und  $[0,5]$  im Fall A mit  $V_{xy} = -150$ . Die SR ist jedoch stark divergent und auch die PA konvergieren nicht. In Referenz [80] gelingt es jedoch Špirko et al., die entsprechende BW-SR zu summieren. Die resultierende Energie stimmt weder mit Špirkos variationellen (und recht ungenauen) Ergebnis überein, noch mit dem unsrigen. Selbiges gilt für die leicht verstimmten Hamiltonoperatoren mit  $V_x = 595$  bzw.  $V_x = 605$ , für welche die PA und die RS-SR jedoch konvergieren. Die von uns berechneten SR stimmen

Tabelle 4.9: Konvergenzeigenschaften der RS-SR der Zustände  $[0, 5]$  und  $[1, 2]$  des Hamiltonoperators  $H_c$  im Fall A mit  $V_{xy} = -150$ . Zur Nomenklatur, siehe Tabelle 4.3.

$E$	$[0,5]$			$[1,2]$		
	$\nu$	$E_0$	$i$	$\nu$	$E_0$	$i$
552.966169	-12	554.826	10	12	552.929	10
555.584226	12	554.179	12	-12	555.961	10

denn auch nicht mit denen von Špirko et al. gefundenen überein, selbst wenn wir dessen Methode, d. h. den Hamiltonoperator (4.11), verwenden. Die größte mögliche Fehlerquelle scheint uns die Berechnung der nichtadiabatischen Kopplungen (4.28) zu sein. Von deren Ergebnis bleibt allerdings die Variationsrechnung unberührt. Summieren wir die SR, die sich unter Zugrundelegung der verstimmtten Hamiltonoperatoren ergeben, erhalten wir Energieeigenwerte, die bis auf neun Stellen genau mit den Ergebnissen der Variationsrechnung übereinstimmen. Wir werten dies als Bestätigung der Korrektheit unserer Rechnungen. Verwenden wir überdies unser Störschema (4.12), können wir bei geeigneter Wahl des Parameters  $\nu$  die Konvergenz der PA stark beschleunigen. Damit ist es uns auch möglich, die SR der Zustände  $[1,2]$  und  $[0,5]$  mit  $V_x = 600$  zu summieren (Tabelle 4.9). Die Ergebnisse stimmen wiederum bis auf einen relativen Fehler von  $10^{-9}$  mit den variationellen Resultaten überein, unterscheiden sich aber von den Resultaten von Špirko et al. [80].

Im weiteren wollen wir vier Situationen näher betrachten: Die Fälle A und D mit  $V_{xy} = -150$  bzw.  $V_{xy} = -1200$ . Mit Ausnahme für die schon besprochenen Zustände  $[0, 5]$  und  $[1, 2]$ , ergeben sich im Fall A sowohl mit der Aufteilung (4.11) als auch mit (4.12) SR, welche entweder konvergieren oder Padé-summierbar sind. Für einige Zustände läßt sich die Konvergenz durch geeignete Wahl des Parameters  $\nu$  stark beschleunigen.

Im Fall D konvergiert die übliche Hutson-Howard-SR wegen der vielen Quasi-entartungen nur für den Grundzustand. Die SR für angeregte Zustände sind in den meisten Fällen nicht einmal Padé-summierbar. Mit unserer Aufteilung (4.12) können wir bei geeigneter Wahl von  $\nu$  für die 10 energetisch tiefsten Zustände konvergente SR oder PA erhalten (Tabelle 4.10). Die Energien stimmen dabei

Tabelle 4.10: Konvergenzverhalten der RS-SR des Hamiltonoperators  $H_c$  im Fall D.

Zust.	$V_{xy} = -150$			$V_{xy} = -1200$		
	$E^a$	$\nu$	Ordnung <sup>b</sup>	$E$	$\nu$	Ordnung
[0, 0]	215.337521	0.0	R4	212.945402	0.0	R6
[0, 1]	419.997580	-30.0	P10	391.951244	-3.0	R33
[1, 0]	426.342157	-30.0	P12	442.695386	-3.0	R33
[0, 2]	618.019621		D	565.849696	-3.0	P16
[1, 1]	633.634928	-20.0	P12	612.133365	-4.0	P22
[2, 0]	621.237214		D	663.513309	-3.5	P14
[0, 3]	807.267432		D	734.611900	-2.0	P22
[1, 2]	824.274928	-30.0	P26	776.144768	-4.0	P30
[2, 1]	835.101334	-30.0	P24	823.686565	-4.0	P30
[3, 0]	808.234794		D	875.425715	-4.0	P25

<sup>a</sup>Energieeigenwerte aus Variationsrechnung.

<sup>b</sup>Das Symbol  $Ri$  bedeutet, daß die RS-SR in  $i$ . Ordnung erstmals bis auf einen relativen Fehler von 1 Teil in  $10^9$  konvergiert ist. Das Symbol  $Pi$ , daß für das gegebene  $i$  die Padé-Approximante  $E = E_0 + [i, i]$  mit der exakten Energie bis auf einen rel. Fehler von 1 Teil in  $10^9$  übereinstimmt. D bedeutet, daß die SR zu stark divergiert, um mit dieser Genauigkeit summiert werden zu können.

wiederum mit großer Genauigkeit mit den variationellen Ergebnissen überein. Bei kleinerer Anharmonizität  $V_{xy} = -150$  ist es wesentlich schwieriger, konvergente SR oder PA zu erhalten. Durch große negative  $\nu$  Werte läßt sich die Entartung der Zustände 0. Ordnung manchmal weitgenug aufheben, um zu summierbaren SR zu gelangen. Für die Paare  $[0, 2]$  und  $[2, 0]$ , sowie  $[0, 3]$  und  $[3, 0]$  gelingt dies jedoch nicht. Offensichtlich gelangen wir hier an die Grenzen der nichtentarteten ST.

Interessanterweise hatten in diesem Beispiel die SR für negative Werte von  $\nu$  besonders gute Konvergenzeigenschaften. Dies entspricht einer „übertrieben“ BH-adiabatischen Darstellung.

#### 4.4.5 Vermiedene Durchschneidung im $H_2$ -Molekül

Die charakteristische Eigenschaft dieses Hamiltonoperators ist, daß die beiden Potentialflächen eine vermiedene Durchschneidung aufweisen, was zu stark ge-

peakten nichtadiabatischen Kopplungen  $\mathbf{A}(x)$  führt. Im Gegensatz dazu ist die nichtadiabatische Kopplung für die Hamiltonoperatoren  $H_a - H_c$  eine ziemlich glatte Funktion der langsamen Koordinate.

Die Rechnungen wurden auf einem Gitter von 5000 Punkten im Intervall  $-2 < x < 14$  durchgeführt. Die Zustände  $[1, n]$  mit  $n < 15$  haben eine Energie, die kleiner als die potentielle Energie des Kreuzungspunktes ist. Die Durchkreuzung und somit der Bereich in dem die nichtadiabatischen Kopplungen groß sind, ist somit klassisch verboten. Deshalb konvergiert für diese Zustände die nichtadiabatische ST für einen großen Bereich der Werte  $\nu$ , einschließlich  $\nu = 0, 1$ . Interessanter sind die Zustände des oberen Potentials  $[2, n]$  mit  $n < 4$  und die Zustände des unteren Potentials, die in dem selben Energiebereich angesiedelt sind und mit diesen stark wechselwirken. Durch geeignete Wahl des Parameters  $\nu$  konnten wir für alle diese Zustände SR erhalten, die entweder konvergieren oder Padé-summierbar sind (Tabelle 4.11).

Ähnlich, wie wir dies schon bei den anderen Systemen sahen, beobachten wir auch hier, daß ein Zustand 0. Ordnung je nach Wahl des Parameters  $\nu$  gegen verschiedene exakte Eigenzustände konvergiert, z. B. die Zustände  $[2, 0]$  und  $[1, 16]$  oder  $[2, 1]$  und  $[1, 19]$ . Selbst wenn wir den Aufspaltungsparameter  $\epsilon$  um einen Faktor 10 auf  $\epsilon = 0.0014$  reduzieren, können wir durch Summation der SR immer noch sehr genaue Werte für die exakten Energieeigenwerte erhalten. Der Bereich von  $\nu$ , für den dies gelingt, ist jedoch nurmehr sehr schmal und von dem betrachteten Zustand abhängig. Dabei fällt auf, daß die optimalen Werte von  $\nu$  nun sehr nahe bei  $\nu = 1$  liegen, obgleich auch hier einige Zustände, wie  $[2, 0]$ ,  $[2, 1]$  oder  $[1, 23]$ , auch für andere Werte von  $\nu$  gegen alternative exakte Eigenenergien konvergieren. So ist es möglich, daß, obwohl sich für den Zustand 0. Ordnung  $[1, 18]$  für kein  $\nu$  eine konvergente SR ergibt, trotzdem alle exakten Eigenenergien in diesem Energieintervall berechnet werden können. Während die optimalen Werte von  $\nu$  für  $\epsilon = 0.014$  noch über einen weiten Bereich von  $-5.0$  bis  $1.5$  streuen, treten für  $\epsilon = 0.0014$  nur noch positive Werte von  $\nu$ , zumeist nahe 1, auf. Wir werten dies als Bestätigung, daß in Durchkreuzungssituationen mit kleiner Aufspaltung, eine auf der BO-Näherung beruhende SR gegenüber einer auf der BH-Näherung beruhenden SR überlegen ist.

Tabelle 4.11: Konvergenzeigenschaften der RS-SR der angeregten Zustände des Hamiltonoperators  $H_d$  für zwei Werte des Aufspaltungsparameters  $\epsilon$ . Zur Nomenklatur vergleiche Tabelle 4.10.

Zust.	$\epsilon = 0.014$				$\epsilon = 0.0014$			
	$E$	$\nu$	Ord.	$E_0^a$	$E$	$\nu$	Ord.	$E_0$
[2, 0]	-0.649679412	-2.0	P14	-0.648509	-0.653579876	0.4	P34	-0.652177
[2, 0]	-0.652493098	0.5	P10	-0.652125	-0.658203724	0.8	P38	-0.656668
[2, 1]	-0.635647875	-1.5	P10	-0.635206	-0.637288829	0.1	P26	-0.636917
[2, 1]	-0.637397373	0.2	P22	-0.636594	-0.642114900	1.0	P20	-0.642205
[2, 2]	-0.623564786	1.5	P8	-0.623515	-0.626787876	1.0	P28	-0.627348
[2, 3]	-0.607885545	-5.0	P8	-0.607423	-0.613482290	0.9	P20	-0.613365
[1, 15]	-0.656757831	-0.25	R16	-0.655766	-0.653579876	1.3	R54	-0.654442
[1, 16]	-0.652493098	-2.0	P12	-0.650597	-0.648065122	0.9	R52	-0.649298
[1, 16]	-0.649679412	0.5	P14	-0.651097				
[1, 17]	-0.647117943	0.0	R16	-0.646210	-0.647556640	0.9	P38	-0.644246
[1, 18]	-0.642071337	-1.0	R18	-0.641237			D	
[1, 19]	-0.637397373	-2.0	P12	-0.636030	-0.636393290	0.5	P32	-0.634033
[1, 19]	-0.635647875	0.25	P24	-0.636431				
[1, 20]	-0.631455323	-0.25	R10	-0.631363	-0.630677178	1.0	P20	-0.629926
[1, 21]	-0.627242529	-1.0	R22	-0.626216	-0.624941493	2.0	R40	-0.625070
[1, 22]	-0.619895734	1.25	P12	-0.621401	-0.619235186	0.7	R26	-0.619333
[1, 23]	-0.616930252	-0.75	R18	-0.615960	-0.616306098	0.7	P24	-0.614042
[1, 23]					-0.613482290	1.9	R52	-0.615829

<sup>a</sup>Energie in 0. Ordnung für den angegebenen Wert von  $\nu$ .

#### 4.4.6 Resonanzzustände in prädissoziierenden Molekülen

Der Hamiltonoperator  $H_e$  unterscheidet sich qualitativ von dem Operator  $H_d$  vor allem dadurch, daß er für  $\epsilon \neq 0$  nur ein kontinuierliches Spektrum hat. Dies gilt jedoch weder für den diabatischen Hamiltonoperator, den wir erhalten, wenn wir in Gleichung (4.32)  $\epsilon$  zu Null setzen, noch in BO-Näherung. Wir ersehen vielmehr aus Abbildung 4.2, daß das adiabatische Potential  $V_2$  zu mehreren gebundenen Zuständen führt. Aufgrund der nichtadiabatischen Terme koppeln diese Zustände an das zu  $V_1$  gehörige Kontinuum und haben deshalb nur eine endliche Lebensdauer. Diese Resonanzen, die dadurch entstehen, daß die gebundenen Zustände eines geschlossenen Kanals an einen offenen koppeln, nennt man

Feshbach-Resonanzen [88]. Für kleine Werte von  $\epsilon$  hat das adiabatische Potential  $V_1$  ein Minimum, welches ebenfalls zu quasigebundenen Zuständen führt. Im adiabatischen Bild wären diese als Shape-Resonanzen zu bezeichnen, die eine beschränkte Lebensdauer durch nichtadiabatisches Tunneln erhalten. In der diabatischen Näherung würden diesen Zuständen Feshbach-Resonanzen entsprechen. Wir wollen uns im folgenden jedoch nur mit den Resonanzen, die von den gebundenen Zuständen des Potentials  $V_2$  herrühren, beschäftigen.

Die exakte Definition, was eine Resonanz bzw. ein zerfallender Zustand eigentlich sein soll, ist nicht so einfach wie die Definition eines stabilen Zustands. In der Streutheorie [145] spricht man von einer Resonanz, falls sich die Streuphase  $\delta$  in einem kleinen Energieintervall um  $\pi$  ändert. Die Streuphase ergibt sich wiederum aus den Eigenwerten  $\exp(2i\delta)$  der Streumatrix  $\mathbf{S}(E)$ . Theoretisch lassen sich nun Resonanzen auf Pole der Streumatrix bei komplexen Energien mit kleinem negativen Imaginärteil auf dem zweiten „unphysikalischen“ Riemannschen Blatt zurückführen. In unserem einfachen Modellsystem vereinfacht sich die Diskussion erheblich dadurch, daß wir nur ein eindimensionales Streuproblem mit nur einem offenem Kanal, dem elektronischen Zustand  $|1\rangle$ , vorliegen haben. Die Streumatrix ist damit eine einfache Funktion der Energie,  $S(E) = \exp(2i\delta)$ , wobei  $S$  wiederum durch das Verhältnis von (asymptotisch für große  $x$ ) einlaufender zu auslaufender Welle gegeben ist. Eine Polstelle von  $S$  bedeutet nun offensichtlich, daß eine auslaufende Welle ohne eine einlaufende Welle existiert. Aufgrund der Kontinuitätsgleichung für den Wahrscheinlichkeitsstrom handelt es sich dabei offensichtlich um einen zerfallenden Zustand. Diesen Zustand können wir auch direkt ohne Rückgriff auf die Streutheorie berechnen, wenn wir Eigenfunktionen  $\psi(x)$  des Hamiltonoperators suchen, welche asymptotisch für große  $x$  rein auslaufenden Charakter haben sollen. Diese Zustände werden Siegert-Zustände genannt [146–148], da Siegert [149] sie zuerst einführte, um die Breit-Wignersche Linienform zu erklären. Diese Zustände sind nicht quadratintegrabel. Der Hamiltonoperator ist mit diesen Randbedingungen also nicht hermitisch, was das Auftreten komplexer Energieeigenwerte erklärt. Die entsprechenden Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung lauten  $\Psi(x, t) = \exp(-i(E_{\text{res}} - i\Gamma/2)t)\psi(x)$ , wobei  $E_{\text{res}}$  den Realteil der Eigenenergie und  $\Gamma/2$  ihren Imaginärteil bedeuten. Alle Erwartungswerte explizit zeitunabhängiger Größen zerfallen also exponentiell

mit der Zerfallskonstante  $\Gamma$ . Diese Siegert-Zustände erlauben zusammen mit den gebundenen Zuständen eine vollständige Zerlegung der Einheit [146]. Sie sind allerdings nicht im üblichen Sinne orthogonal zueinander. Ist in einem Energieintervall allerdings der Abstand  $\Delta E_{\text{res}}$  der Siegert-Resonanzzustände wesentlich größer als ihr Imaginärteil  $\Gamma/2$ , so wird jede von ihnen im Energiespektrum  $\rho(E)$  zu einer Linie von Lorentz- bzw. Breit-Wigner-Form mit Halbwertsbreite  $\Gamma$  führen. Ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt, sind die Resonanzen nicht isoliert voneinander und man wird im Energiespektrum stark von der Lorentzform abweichende Linienformen beobachten. Es ist aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe auch gar nicht möglich, überlappende Resonanzen getrennt voneinander anzuregen und ihren Zerfall zu beobachten, da die Anregungsimpulse dann wesentlich länger sein müßten als die Halbwertszeit der Resonanzen. Die Resonanzen wären dann also schon zerfallen, bevor man mit der Detektion dieses Zerfalls beginnen kann. Wir wollen im folgenden störungstheoretisch die Kontinuumszustandsdichte im Bereich der Resonanzen bestimmen. Aus der Zustandsdichte werden wir versuchen, auf den Real- und Imaginärteil der Siegert-Zustände zurückzuschließen.

Sind wir nur daran interessiert zu entscheiden, ob die Resonanzen isoliert sind und – wenn dies der Fall sein sollte – ihre Lebensdauern zu berechnen, genügt es offenbar, das Energiespektrum nur für reelle Energien zu kennen und den Abstand der Linien sowie ihre Form zu betrachten. Mandelshtam et al. [150] haben zu deren Berechnung eine Methode vorgeschlagen, welche auf sogenannten Stabilisierungsdiagrammen [151–153] beruht. Dabei beschränkt man die zulässigen Werte für die  $x$ -Koordinate auf ein Intervall  $[x_0, x_{\text{max}}]$  der Länge  $L$ , so daß man nur ein rein diskretes Spektrum und Eigenwerte erhält.  $L$  wird so groß gewählt, daß das Potential des offenen Kanals dort seinen asymptotischen Wert angenommen hat und die Kopplung an andere Kanäle verschwunden ist. Die Zustandsdichte können wir nun in einen resonanten Anteil  $\rho_L^Q(E)$  und in einen Hintergrundanteil  $\rho_L^P(E)$  aufteilen,  $\rho_L(E) = \rho_L^Q(E) + \rho_L^P(E)$ . Für sehr große Werte von  $L$  wird  $\rho_L^P(E)$  durch die Zustandsdichte eines Teilchens im (leeren) Kasten gegeben sein und mit  $L$  divergieren, aber für festes  $L$  eine glatte Funktion von  $E$  sein. Der resonante Anteil rührt von den Resonanzen her und, falls diese isoliert sind, erwarten wir,

daß er von Lorentzform

$$\rho^Q(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(E_{\text{res}} - E)^2 + \Gamma^2/4} \quad (4.33)$$

ist. Die gesamte Zustandsdichte ist nun durch

$$\rho_L(E) = \sum_j \delta(E_j(L) - E) \quad (4.34)$$

gegeben. Die Kontinuumszustandsdichte würde sich daraus im Limes  $L \rightarrow \infty$  ergeben, wenn wir die Einhüllende dieser Funktion betrachten, oder die Deltafunktionen künstlich verbreitern. Für große  $L$  liegen die Zustände allerdings so dicht, daß wir kaum Konvergenz der SR erwarten können. Stattdessen wollen wir bei nicht zu großen Werten von  $L$  das Spektrum über ein Intervall  $\Delta L$  mitteln:

$$\langle \rho_L(E) \rangle = \Delta L^{-1} \int_L^{L+\Delta L} dL \rho_L(E). \quad (4.35)$$

Benutzen wir dabei, daß

$$\int dx \delta(f - f(x)) = \left| \frac{df}{dx} \right|_{f(x)=f}^{-1}, \quad (4.36)$$

so erhalten wir

$$\langle \rho_L(E) \rangle = \Delta L^{-1} \sum_j \left| \frac{dE_j(L)}{dL} \right|_{E(L)=E}^{-1}. \quad (4.37)$$

Der Index  $j$  zählt dabei die Zahl der Energiekurven, die in dem Intervall  $\Delta L$  die Linie  $E = \text{const.}$  schneiden (vergleiche Abbildung 4.3). Während wir zunächst nur erwarten, daß die gemittelte Zustandsdichte für große Werte von  $L$  und  $\Delta L$  gegen die Kontinuumszustandsdichte strebt, zeigt die Praxis, daß dies auch schon für nicht zu große Längen  $L$  und relativ kleine Mittelungsintervalle der Fall ist. Wie wir aus Abbildung 4.3 ersehen, ist das Stabilisierungsdiagramm über kleine Bereiche von  $L$  und  $E$  fast periodisch. Wir wählen daher vorteilhafterweise  $j = 1$  und  $\Delta L$  gleich der „Periodizitätslänge“. Die Energie  $E(L)$  hat bei der Resonanzenergie ein ausgeprägtes Plateau. Gerade diese Energiewerte, die zu diesem Plateau gehören, lassen sich gut störungstheoretisch berechnen, wenn wir in 0.

Ordnung von den gebundenen Zuständen des BO-Potentials  $V_2$  ausgehen. Die Zustandsdichte berechnen wir numerisch, indem wir die Differentialkoeffizienten  $dE_j(L)/dL$  durch die entsprechenden Differenzenkoeffizienten annähern und diese als Funktion von  $E$  auftragen (Abbildung 4.4). An die erhaltenen Werte für die Zustandsdichte wurde eine Lorentzkurve angepaßt,

$$\rho^{\text{Lorentz}}(E) = \frac{F}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\Gamma/2)^2 + (E_{\text{res}} - E)^2} + \rho_0. \quad (4.38)$$

Für den Hamiltonoperator  $H_e$  wurden bereits von Gilbert und Porter [154], sowie von Brems et al. [82] die Eigenenergien der Siegert-Resonanzen bestimmt. Gilbert und Porter verwenden einen effektiven komplexen Hamiltonoperator in diabatischer Darstellung. Bei stärkerer (diabatischer) Kopplung, also großen Werten von  $\epsilon$ , ist ihr Algorithmus jedoch zu instabil, um noch die Resonanzpositionen bestimmen zu können. Brems et al. untersuchten das Problem deshalb nochmals, wobei sie zur Berechnung der Resonanzen sowohl die Projektionsoperatormethode [155–157] als auch die Methode der komplexen Skalierung [158–160] verwenden. Letztere Methode erweist sich wiederum im Falle starker Kopplung als instabil.

Wir haben speziell die Zustandsdichten im Bereich der Feshbach-Resonanzen, die von den drei energetisch niedrigsten adiabatischen Zuständen des Potentials  $V_2$  herrühren, untersucht. Zur Berechnung der Stabilisierungsdiagramme variierten wir die obere Grenze des Intervalls für  $x$  zwischen  $x_{\text{max}} = 84$  und  $x_{\text{max}} = 94$  und berechnen die zugehörigen Eigenenergien störungstheoretisch. Ein typisches Stabilisierungsdiagramm zeigt Abbildung 4.3. Diese Prozedur wurde für drei Werte der diabatischen Kopplungskonstanten  $\epsilon$  durchgeführt, wobei der Wert  $\epsilon^2 = 0.01$  schwacher, der Wert  $\epsilon^2 = 0.05$  mittlerer und  $\epsilon^2 = 0.2$  starker (diabatischer) Kopplung entspricht. Den Bereich schwacher/starker Kopplung können wir auch als diabatischen/adiabatischen Grenzfall bezeichnen.

Konvergente PA ergeben sich dabei nur in Umgebung der Resonanzenergien  $E_{\text{res}}$ . Unter Verwendung von Formel (4.37), ergeben sich die Zustandsdichten im Bereich der Maxima der Resonanzen (Abbildung 4.4). Der Bereich, in dem konvergente PA erhalten werden können, kann durch Verwendung verschiedener Werte des Parameters  $\nu$  vergrößert werden. Wir fanden, daß der Konvergenzbe-

reich der BO-SR bzw. BH-SR oft auf verschiedenen Flanken der Resonanzkurve liegt. Im extrem diabatischen Grenzfall ( $\epsilon^2 = 1.0E - 5$ ) fanden wir wie im Falle des Hamiltonoperators  $H_d$ , daß sich für  $\nu = 1$ , also in BO-adiabatischer Darstellung, die am besten Padé-summierbaren SR ergaben. Für den Zustand  $[2, 2]$  ergibt sich sogar eine konvergente SR, ohne daß PA berechnet werden müßten. Für  $\epsilon^2 = 0.01$ , also im Grenzfall schwacher Kopplung, haben wir überprüft, daß sich durch Padé-Summation sowohl der adiabatischen als auch der diabatischen SR dieselben Energien ergeben. Wir nehmen dies als Bestätigung dafür, daß die nichtadiabatische ST praktisch auf den gesamten physikalischen Bereich von Kopplungskonstanten anwendbar ist und korrekte Energieeigenwerte liefert. Im Vergleich dazu, waren die diabatischen SR schon im Bereich nur mäßig starker diabatischer Kopplung nicht summierbar.

In beiden Grenzfällen sind die Lebensdauern der Resonanzen sehr groß, da die diabatischen bzw. adiabatischen Zustände sehr gute Näherungen 0. Ordnung darstellen und die diabatischen bzw. adiabatischen Kopplungen jeweils sehr klein sind. Im Bereich mittelstarker Kopplung finden Brems et al. ein Maximum für die Zerfallskonstanten  $\Gamma/2$  als Funktion von  $\epsilon$ . Qualitativ finden wir dasselbe Verhalten für die Halbwertsbreiten der an die Zustandsdichte angefütteten Lorentzkurven (Tabelle 4.12). Jedoch weichen die so bestimmten  $\Gamma/2$  um bis zu einen Faktor 2 von den Imaginärteilen der Siegert-Resonanzen Brems ab. Dazu ist zu sagen, daß die Ergebnisse von Brems et al., die mittels der komplexen Skalierungsmethode erhalten wurden, mindestens um denselben Faktor von den Ergebnissen der Partitionierungsmethode abweichen.

Die von uns berechneten Stabilisierungsdiagramme sind sicher sehr genau. Selbiges gilt allerdings nicht unbedingt für die Zustandsdichten. So haben wir das Mittelungsintervall  $\Delta L$  so klein wie möglich gewählt. Sowohl eine Variation von  $L$  als auch von  $\Delta L$  könnte zu abweichenden Zustandsdichten führen. Andererseits sollte nur für isolierte Lorentzkurven die halbe Halbwertsbreite mit dem Imaginärteil der Resonanzenergien übereinstimmen. Obwohl sich die berechneten Werte für die Zustandsdichte sehr gut durch eine Lorentzverteilung fitten ließen, können wir doch nicht ausschließen, daß die Flanken der Kurven von der Lorentzform abweichen. Für genauere Bestimmung der Linienform mit der Mandelstamschen Stabilisierungsmethode wäre es jedoch nötig, auch die  $L$ -Abhängigkeit

der Hintergrunddichte  $\rho_L^P(E)$  mitzuberechnen.

Das Beispiel zeigt, daß es mit der Methode von Hutson und Howard nicht nur möglich ist, reelle Energien zu bestimmen, sondern z. B. auch die Lebensdauern von Resonanzen. Die Methode der Stabilisierungsdiagramme ist dabei nicht unbedingt die eleganteste Methode, aber sicherlich die am leichtesten zu implementierende. Eine andere attraktive Alternative zur Berechnung der komplexen Energien von Resonanzen bietet die Verwendung absorbierender komplexer Potentiale [161, 162]. Dabei wird in den offenen Kanälen zu den Potentialen ein imaginärer Anteil addiert, welcher in der Wechselwirkungsregion vernachlässigbar klein ist, außerhalb desselben jedoch groß ist und dort zu einer exponentiellen Dämpfung der Resonanzwellenfunktionen führt. Da der Hamiltonoperator nicht mehr hermitisch ist, gehören zu den Eigenfunktionen wiederum komplexe Energieeigenwerte, deren Imaginärteil die Lebensdauer der entsprechenden Resonanzzustände angibt. Im Falle von Feshbach-Resonanzen könnten die Zustände 0. Ordnung, die ja gebunden sind, weiterhin mit dem normalen Numerovalgorithmus bestimmt werden, da in dem geschlossenen Kanal ja keine komplexen Potentiale verwendet werden müssen. Erst in den linearen Gleichungssystemen, die die störungstheoretischen Korrekturen liefern, treten komplexe Matrixelemente und Lösungsvektoren auf, die jedoch mit Standardmethoden gelöst werden können.

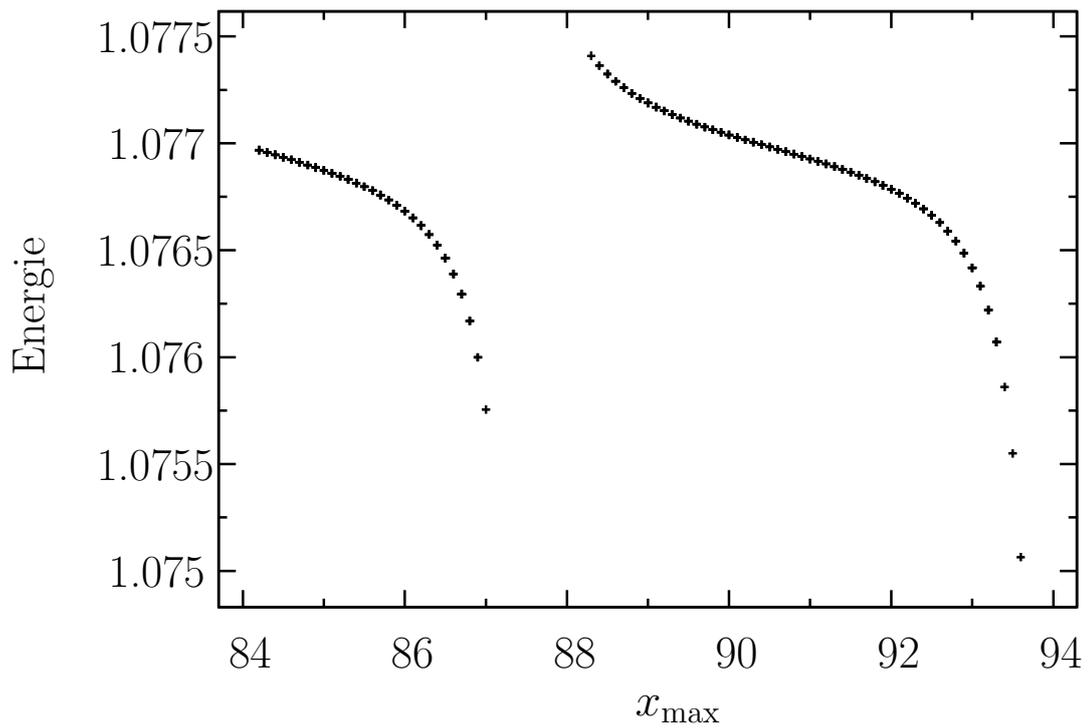


Abbildung 4.3: Stabilisierungsdiagramm für die aus dem Zustand 0. Ordnung  $[2, 1]$  entstehende Resonanz. Aufgetragen ist die Energie der exakten Eigenzustände von  $H_e$  für  $\epsilon^2 = 0.2$  in Abhängigkeit von der oberen Grenze  $x_{\max}$  des Intervalls für  $x$ . Man sieht, daß die Energiekurven an der Resonanz ein Plateau aufweisen.

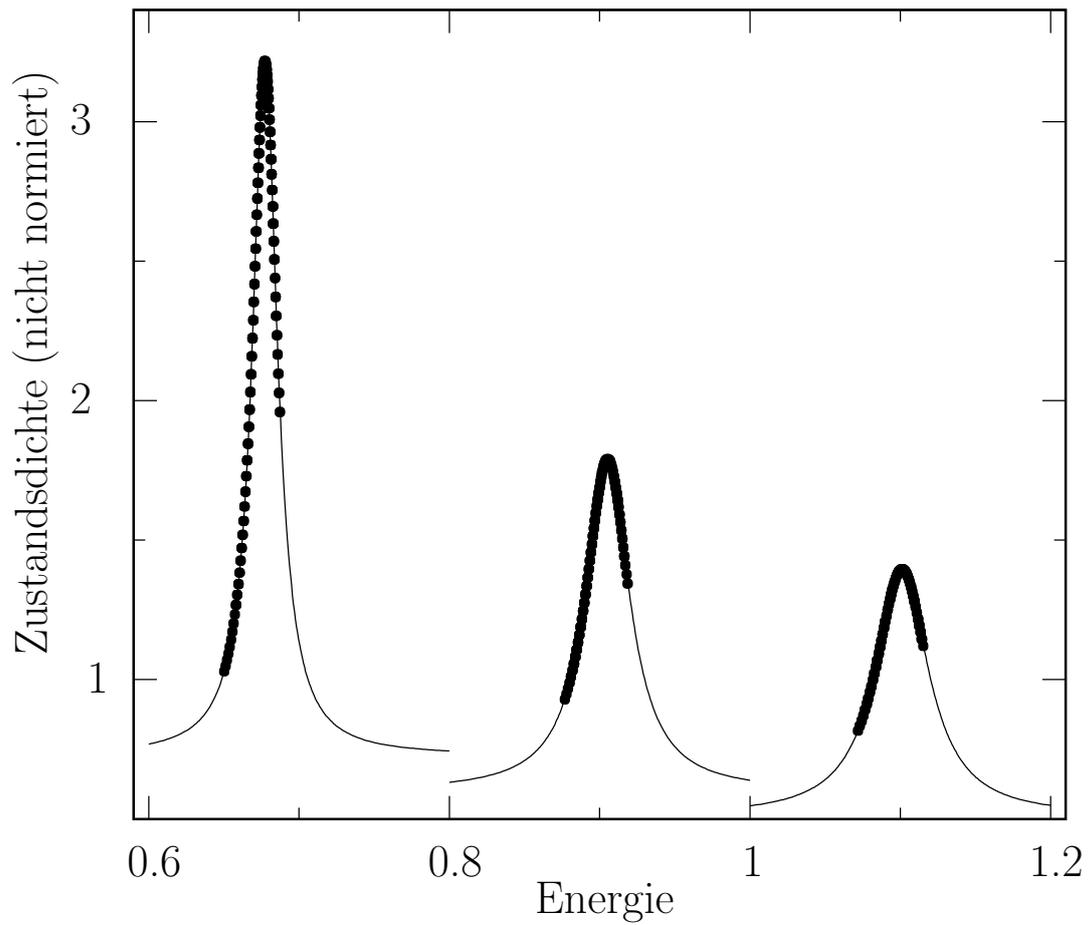


Abbildung 4.4: Berechnete Zustandsdichten (Punkte) und angepaßte Lorentzkurven für die Resonanzen des Hamiltonoperators  $H_e$  mit  $\epsilon^2 = 0.05$ .

Tabelle 4.12: Parameter der angepaßten Lorentzlinien.

Zustand [2,0]			
$\epsilon^2$	0.01	0.05	0.2
$E_{\text{res}}^a$	0.59727	0.67727	0.87266
$\Gamma/2^b$	$2.243E - 3$	0.01006	$9.609E - 5$
$\rho_0^c$	8.1	8.8	0.5
$F^d$	1.01	0.95	1.00
Zustand [2,1]			
$\epsilon^2$	0.01	0.05	0.2
$E_{\text{res}}$	0.82398	0.90526	1.07698
$\Gamma/2$	$6.714E - 3$	0.01772	$2.258E - 4$
$\rho_0$	6.5	8.2	3.4
$F$	1.03	0.92	0.99
Zustand [2,2]			
$\epsilon^2$	0.01	0.05	0.2
$E_{\text{res}}$	1.02236	1.10106	1.2558
$\Gamma/2$	$8.074E - 3$	0.02	$3.674E - 4$
$\rho_0$	5.9	8.6	3.9
$F$	1.03	0.80	1.01

<sup>a</sup>Schwerpunkt der Lorentzlinie

<sup>b</sup>Halbe Breite der Lorentzlinie

<sup>c</sup>Sockelwert

<sup>d</sup>Integrale Fläche unter der Lorentzlinie

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es auch im Grenzfall verschwindender Aufspaltung  $\epsilon$  der Potentialflächen in Systemen mit Durchschneidungen möglich ist, die nichtadiabatische Kopplung störungstheoretisch zu berücksichtigen, wenn man in 0. Ordnung von der Born-Oppenheimer-Näherung ausgeht. In der Literatur wurde dies oft bezweifelt, da die Elemente der nichtadiabatischen Kopplungsmatrix  $\mathbf{A}(x)$  in diesem Fall nicht beschränkt sind, sondern als Funktion der Kernkoordinate  $x$  eine deltafunktionsartige Divergenz am Durchschneidungspunkt aufweisen. Nichtsdestoweniger liefert, wie gezeigt werden konnte, die Störungsentwicklung für die Eigenenergien sogar analytische Störungsreihen mit i. allg. endlichem Konvergenzradius. Um dieses Ergebnis zu erhalten (Kapitel 2), war es nötig, eine neuartige Aufteilung der nichtadiabatischen Kopplung in verschiedene, jeweils für sich hermitesche Terme – die außerdiagonale impulsabhängige Kopplung  $-i\{p, \mathbf{A}\}$  einerseits und in den die diagonale Korrektur zum Potential umfassenden Ausdruck  $\mathbf{A}^2$  andererseits – vorzunehmen und diese Terme in unterschiedlicher Weise mit dem Störparameter  $\eta$  zu skalieren. Speziell für den Grenzfall  $\epsilon \rightarrow 0$  mußte die impulsabhängige nichtadiabatische Kopplung linear, die restliche Kopplung jedoch quadratisch mit  $\eta$  skaliert werden. Mit dieser Parametrisierung löschten sich die im Grenzfall  $\epsilon \rightarrow 0$  unbeschränkten Matrixelemente der Störung separat in jeder Ordnung gegenseitig aus.

Wir verstanden damit, warum Wagners Argumentation gegen die Anwendbarkeit der nichtadiabatischen Störungstheorie auf Systeme mit Durchschneidungen nicht richtig ist: Wagner [46] berechnete die Matrixelemente des ungestörten

Hamiltonoperators mit den gestörten Wellenfunktionen bei voll eingeschalteter Störung. Dies ist jedoch nicht konsequent im Sinne einer Entwicklung nach  $\eta$ , so daß unbeschränkte Terme verblieben, die bei richtiger Rechnung durch Matrixelemente der Störung kompensiert worden wären.

Nachdem die Einführung des Störparameters  $\eta$  zunächst aufgrund heuristischer Betrachtungen erfolgte, wurde gezeigt (Abschnitt 2.4), daß dieser Störparameter gerade eine Schar von selbstadjungierten Erweiterungen charakterisiert, die den Born-Oppenheimer-Operator und den totalen nichtadiabatischen Hamiltonoperator als Spezialfälle für  $\eta = 0$  bzw.  $\eta = 1$  enthält. Diese funktionalanalytische Beschreibung der Hamiltonoperatoren hat den Vorteil, daß in der Darstellung dieser Operatoren keine unbeschränkten Potentiale auftreten.

Die neue Störungstheorie wurde zunächst auf das einfache Beispiel der vermiedenen Durchschneidung zweier elektronischer Potentialflächen, die nur von einer langsamen Koordinate abhängen, angewandt (Abschnitt 2.1). Dieses Modell konnte für jeden Wert des Störparameters  $\eta$  sowohl in einer adiabatischen Basis als auch in einer unitär-äquivalenten diabatischen Darstellung formuliert werden. Im Grenzfall verschwindender Aufspaltung  $\epsilon$  wurde das Eigenwertproblem für die Energie zunächst in der diabatischen Darstellung gelöst (Abschnitt 2.2). In dieser Darstellung reduzierte sich das Problem auf die Angabe der Anschlußbedingungen für die Wellenfunktion am Durchschneidungspunkt.

Demgegenüber waren bei Rechnung in der adiabatischen Darstellung die Elemente der nichtadiabatischen Kopplungsmatrix  $\mathbf{A}(x)$  für kleine Werte der Aufspaltung  $\epsilon$  als Funktion der langsamen Koordinate  $x$  lorentzförmig, mit einer Breite proportional zu  $\epsilon$  und einer Höhe proportional zu  $\epsilon^{-1}$ . Im Grenzfall  $\epsilon \rightarrow 0$  reduzierte sich dies auf eine Punktwechselwirkung. Es wurde gezeigt (Abschnitt 2.3), daß aus der Summation der sich in der Born-Oppenheimer-adiabatischen Darstellung ergebenden Brillouin-Wigner-Störungsreihe derselbe Ausdruck für die Eigenenergien resultierte, wie in der diabatischen Darstellung. Diese Störungsentwicklung weist jedoch eine ungewöhnliche Eigenschaft auf: Ersetzt man die in der Störungsreihe auftretenden Resolventen des Born-Oppenheimer-Operators durch eine Matrixdarstellung derselben in einer endlichen Eigenbasis von Zuständen 0. Ordnung, die jedoch beliebig groß gewählt werden kann, so erhält man im Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  qualitativ falsche Ausdrücke für die Eigenenergien. Um diesen Fehler zu

vermeiden, mußte der Grenzübergang zu einer unendlich großen Eigenbasis vor dem Übergang zu verschwindender Potentialaufspaltung  $\epsilon \rightarrow 0$  vollzogen werden. Es wurde gezeigt, daß der Beitrag der virtuellen Zustände von formal unendlich hoher Energie zu einer Renormierung des Störparameters  $\eta \rightarrow 4/\pi \tan(\eta\pi/4)$  führt. Für einfachere Punktwechselwirkungen, wie z. B. Deltafunktionen (Abschnitt 2.3.1), trat diese Komplikation nicht auf. Sie ergibt sich aus der Wirkung der den Impulsoperator enthaltenden nichtadiabatischen Kopplung auf die Resolvente (Abschnitt 2.3.3). In der Ortsdarstellung führt dies zum Auftreten unstetiger Ableitungen der Greensfunktion. Die unmittelbare Umgebung dieser Unstetigkeiten wird durch die im Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  unbeschränkt wachsende Funktion  $\mathbf{A}$  zunehmend herausvergrößert. Die Approximation dieser Unstetigkeit durch eine Folge stetiger Funktionen konvergiert jedoch ungleichmäßig. Die kürzesten Wellenlängen der in der Basis auftretenden Wellenfunktionen müssen deshalb wesentlich kleiner gewählt werden als die zu  $\epsilon$  proportionale Halbwertsbreite der Elemente von  $\mathbf{A}(x)$ .

Um nicht nur bei formalen Aussagen über die Konvergenz der Störungsreihen zu verbleiben, wurde für den konkreten Fall, daß die sich durchschneidenden Potentiale die Gestalt von gegeneinander verschobenen Parabeln haben, die Korrekturen in 2. Ordnung sowohl in Brillouin-Wigner-Störungstheorie als auch in Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie numerisch berechnet. Während die Brillouin-Wigner-Energien die exakten Energien sehr gut approximierten, konvergierte die Rayleigh-Schrödinger-Störungsentwicklung für  $\eta = 1$  bereits oft nicht mehr.

Anhand dieses Modells wurde auch gezeigt, wie Ausdrücke für spektrale Intensitäten und spektrale Momente ausgehend von der Born-Oppenheimer-adiabatischen Näherung berechnet werden können (Abschnitt 2.5). In diesem Zusammenhang konstatierte Köppel [47, 48], daß sich in Born-Oppenheimer-Näherung für die höheren spektralen Momente divergente Ausdrücke ergeben. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch gezeigt, daß diese Divergenzen darauf zurückzuführen sind, daß Köppel nicht die korrekte adiabatische Darstellung des Operators der Ankopplung an das elektromagnetische Feld verwendete. Bei konsequenter Entwicklung nach Ordnungen von  $\eta$  resultierten für jeden Wert dieses Parameters endliche spektrale Momente. Speziell für  $\eta = 0$  stimmten diese Aus-

drücke mit denen überein, die Köppel als Momente in der Franck-Condon-Näherung bezeichnet. Für das auch experimentell gut untersuchte Beispiel der O-1s-Core-Anregungsregion im Photoelektronenspektrum von  $\text{CO}_2$  wurden explizite analytische Ausdrücke für das 0., 1. und 2. spektrale Moment als Funktion von  $\eta$  abgeleitet.

Neben diesem eindimensionalen System wurde die neuartige Störungstheorie auch auf zwei Systeme mit zwei langsamen Koordinaten angewandt (Kapitel 3). Der Modellhamiltonoperator des einen Systems beschreibt den Aharonov-Bohm-Effekt (Abschnitt 3.1). In diesem Modell tritt zwar statt der nichtadiabatischen Kopplungsmatrix  $\mathbf{A}$  ein magnetisches Vektorpotential auf, das aber störungstheoretisch völlig analog zur nichtadiabatischen Kopplung behandelt werden kann. Der Störparameter  $\eta$  konnte dabei in natürlicher Weise mit der magnetischen Flußdichte identifiziert werden. Die exakte Lösung dieses Problems wurde wiederum durch Summation der Störungsreihe erhalten. Dieses Modell war deshalb von Relevanz, da sich einerseits die impulsabhängigen Terme dort nicht einfach durch Übergang zu einer unitäräquivalenten, der diabatischen entsprechenden, Basis eliminieren ließen. Andererseits konnte in diesem Modell die sogenannte Berry-Phase, die auch in dem zweiten betrachteten Modell, dem der konischen Durchschneidung, als neuer, für mehrdimensionale Systeme charakteristischer, Effekt in Erscheinung trat, durch Summation der Störungsreihe erhalten werden. Der eine konische Durchschneidungssituation modellierende Operator gestattete allerdings keine exakte analytische Lösung mehr. Für ihn wurde gezeigt (Abschnitt 3.2), daß sich auch bei unstetiger Abhängigkeit der elektronischen Basisfunktionen von den Kernkoordinaten trotz der resultierenden unbeschränkten nichtadiabatischen Störterme eine sich wohlverhaltende Störungsentwicklung ergab, in der sich wiederum unbeschränkte Terme in gegebener Ordnung gegenseitig auslöschten.

Neben der Diskussion von Systemen mit echten Durchschneidungen wurde die entwickelte Theorie auch auf Systeme mit vermiedenen Durchschneidungen angewandt. Hierzu wurden zwei verschiedene Zugänge vorgeschlagen: Im ersten wurde die nichtadiabatische Kopplungsmatrix  $\mathbf{A}(x)$  durch eine Reihe von äquidistanten Punktwechselwirkungen approximiert, so daß sich die Lösung dieses Problems wiederum auf eine Reihe von Anschlußbedingungen für die adiabatischen Ei-

genfunktionen reduzierte. Ein entsprechender Algorithmus wurde zwar skizziert (Abschnitt 2.3.2), jedoch nicht numerisch umgesetzt.

Im zweiten Zugang (Kapitel 4) wurde die neuartige störungstheoretische Aufteilung und Skalierung der nichtadiabatischen Kopplung im Rahmen des Algorithmus von Hutson und Howard [75] implementiert und numerisch getestet. Zur Summation der Störungsreihen wurden in Fällen, wo diese nicht konvergierten, Padé-Approximanten verwendet. Insgesamt wurden fünf verschiedene Modellsysteme  $H_a$  bis  $H_e$ , die ein großes Spektrum verschiedener physikalischer Phänomene beschreiben, betrachtet (Abschnitt 4.4). Vier dieser Systeme  $H_a$  bis  $H_d$  wurden bereits von Špirko et al. [74, 78, 79] im Rahmen der auf der Born-Huang-Näherung beruhenden Störungstheorie untersucht. Dabei beschreiben die Operatoren  $H_a$  bis  $H_c$  verkoppelte Schwingungen: Der Operator  $H_a$  die anharmonische Verkopplung in 0. Näherung harmonischer Oszillatoren, der Operator  $H_b$  quasigebundene Zustände eines Henon-Heiles-Systems, der Operator  $H_c$  Fermi-Resonanzen in verschiedenen Wasserisotopomeren. In der adiabatischen Darstellung wurde dabei eine Koordinate als „langsam“ oder adiabatisch ausgezeichnet, während die andere Koordinate zu einer Vielzahl von Zuständen bzw. Potentialflächen führte. In diesen Systemen traten i. allg. keine typischen Durchschneidungssituationen auf, so daß die nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente beschränkte und recht glatte Funktionen der langsamen Koordinate waren. Deshalb konvergierten auf der Born-Huang-Näherung aufbauende Störungsreihen für isolierte Zustände mindestens ebensogut wie auf der Born-Oppenheimer-Näherung aufbauende. Aufgrund der Vielzahl von Zuständen, traten in diesen Systemen jedoch viele Quasientartungen von Zuständen in 0. Näherung auf, sogenannte Fermi-Resonanzen, was in den Arbeiten von Špirko et al. zu divergenten Störungsentwicklungen führte. Diese Entartungen ließen sich sehr effizient durch Wechsel von der Born-Huang-zur Born-Oppenheimer-Näherung und einem entsprechenden Wechsel der Skalierung der Störterme mit  $\eta$  aufheben, so daß die sich ergebenden Störungsreihen entweder schnell konvergierten oder Padé-summierbar waren. Zur Extrapolation zwischen diesen Störschemata wurde ein zusätzlicher Parameter  $\nu$  eingeführt, so daß sich für  $\nu = 0$  die Born-Huang-Störungsreihe ergab, während für  $\nu = 1$  die Born-Oppenheimer-Störungsentwicklung resultierte. Für viele Fermi-Resonanzsituationen ergab sich sogar dann besonders gute Konvergenz, wenn

durch die Wahl  $\nu \gg 1$  bzw.  $\nu \ll 0$  über die Born-Oppenheimer- bzw. Born-Huang-Näherung hinausgegangen wurde. Durch diese Wahlmöglichkeit, ließ sich sogar die energetische Reihenfolge der Zustände 0. Ordnung vertauschen. Dabei änderte sich auch, gegen welchen Eigenzustand des gestörten Hamiltonoperators die Störungsreihe für einen Eigenwert des ungestörten Operators konvergierte. Im Vergleich mit den Resultaten Špirkos et al., die im Falle dieser Operatoren ausschließlich mit dem Born-Huang-Störungsschema arbeiteten, konnte in der vorliegenden Arbeit die Zahl der Zustände, deren Energie störungstheoretisch bestimmt werden konnte, erheblich erweitert werden.

Die Operatoren  $H_d$  und  $H_e$  beschreiben die vermiedene Durchschneidung zweier elektronischer Zustände. Im Falle von  $H_d$  handelt es sich um zwei angeregte Zustände des Diwasserstoffmoleküls. Dabei ergab sich im Falle isolierter Zustände für relativ große Werte der Potentialaufspaltung  $\epsilon$  keine Bevorzugung des Born-Oppenheimer-Störungschemas vor dem von Born und Huang. Die Entartung von Zuständen 0. Ordnung konnte wiederum durch Variation von  $\nu$  effizient aufgehoben werden, wodurch sich die Zahl der störungstheoretisch zugänglichen gestörten Eigenenergien erheblich erweiterte. Im Falle entarteter Zustände gingen Špirko et al. in ihrer Variante der Störungstheorie zu Darstellungen über, die zwischen der diabatischen und der adiabatischen Darstellung lagen. Die in der vorliegenden Arbeit alternativ dazu angewandte Variation des adiabatischen Störungsschemas konvergierte nicht nur mindestens ebensogut, sondern war auch wesentlich leichter anzuwenden, da es in dem störungstheoretischen Schema von Špirko et al. notwendig ist, die Transformation von der adiabatischen auf die diabatische Basis zu kennen. Die Berechnung dieser Transformation ist aber, zumal für mehr als zwei elektronische Zustände, mit erheblichen Mehraufwand verbunden.

Wurde die Potentialaufspaltung  $\epsilon$  im Modell  $H_d$  andererseits sehr klein gewählt, war es wesentlich schwieriger, durch Summation der Störungsreihe genaue Approximationen der gestörten Eigenenergien zu erhalten. Selbst bei Verwendung der Technik der Padé-Approximation konnten nur für einen engen Bereich des Parameters  $\nu$  akkurate gestörte Eigenenergien berechnet werden. Wie aus den zu Beginn der Arbeit angestellten analytischen Betrachtungen zu erwarten war, lag der Konvergenzbereich für fast alle untersuchten Eigenzustände sehr Nahe bei  $\nu = 1$  oder umfaßte diesen Wert, entsprechend einer eindeutigen Bevorzugung des

neuen Born-Oppenheimer-Störungsschemas im Falle kleiner Potentialaufspaltungen.

Ziel des Studiums des letzten Hamiltonoperators  $H_e$ , welcher mit anderen Methoden bereits von Brems et al. [82] untersucht wurde, war es zu zeigen, daß es mittels nichtadiabatischer Störungstheorie nicht nur möglich ist, sehr genau Energieeigenwerte zu berechnen, sondern auch Lebensdauern, wie sie von der nichtadiabatischen Kopplung an ein dissoziatives Kontinuum herrühren. Die Berechnung der spektralen Konzentration im Kontinuum geschah mit der Stabilisierungsmethode in der Formulierung nach Mandelshtam et al. [150]. Es wurde gefunden, daß dies über einen weiten Bereich von Kopplungsbedingungen möglich ist, der sich vom adiabatischen bis weit in den diabatischen Grenzfall hinein erstreckt. Die berechneten Linienbreiten für die energetisch niedrigstliegenden Resonanzen stimmten qualitativ mit den Breiten überein, die man aus den Ergebnissen von Brems et al. [82] für die Imaginärteile der Energien der Siegert-Resonanzen erwartet.



# Anhang A

## Grundzüge der Supersymmetrie

Die Supersymmetrie [163, 164] hat eigentlich ihre Wurzeln in der Elementarteilchenphysik: Ende der Sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts war bereits bekannt, daß sich die verschiedenen Klassen der bekannten Elementarteilchen als irreduzible Darstellungen diverser Liegruppen deuten lassen. Es bestand die Hoffnung, daß sowohl diese Symmetriegruppen, als auch die Poincarégruppe Untergruppen einer noch größeren Symmetriegruppe sein könnten und dies in eine große vereinheitlichte Theorie münden könnte. Es wurden allerdings bald sogenannte „No-go-Theoreme“ gefunden, die besagen, daß die Poincarégruppe nur in einem trivialen Sinne als Untergruppe einer größeren Liegruppe auftreten kann, nämlich als abelscher Normalteiler. Als Ausweg wurde vorgeschlagen, statt Liealgebren sogenannte graduierte Algebren zu verwenden, in denen die Kommutatorrelationen teilweise durch Antikommutatoren ersetzt sind. In der Physik wurde dieses mathematische Konzept unter dem Namen Supersymmetrie (SUSY) bekannt.

Da die Quantenmechanik von Punktteilchen als eine Feldtheorie in Null Raumdimensionen und einer Zeitdimension aufgefaßt werden kann, wurde die SUSY auch in der gewöhnlichen Quantenmechanik angewandt. Geschah dies zunächst um Intuition für die Diskussion komplizierterer Feldtheorien zu erlangen [165, 166], so wurde doch schnell erkannt, daß die Verwendung von SUSY-Methoden in der Quantenmechanik für sich alleine sehr nützlich ist. So lassen sich die Eigenfunktionen und Energieeigenwerte des harmonischen und des Morse-Oszillators oder des Coulomb-Problems, um nur einige zu nennen, sehr einfach mit SUSY-Techniken bestimmen. Überhaupt stellen die SUSY-Methoden eine Erweiterung

des von Heisenberg entwickelten algebraischen Verfahrens zur Lösung des harmonischen Oszillatorproblems dar. Die SUSY systematisiert auch die Verfahren von Schrödinger [167] bzw. von Infeld und Hull [168], in denen verschiedene Faktorisierungen zur algebraischen Lösung der Schrödingergleichung durchgeführt werden.

Ein eindimensionaler Hamiltonoperator  $H$  kann bis auf eine Konstante  $k$  als Produkt eines Operators  $Q$  und seines hermitisch Adjungierten  $Q^+$  geschrieben werden,

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) = Q^+Q + k. \quad (\text{A.1})$$

Die Operatoren  $Q, Q^+$  sind definiert als

$$\begin{aligned} Q &\equiv \left( W(x) - \frac{d}{dx} \right), \\ Q^+ &\equiv \left( W(x) + \frac{d}{dx} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Die Konstante  $k$  ist gleich der Grundzustandsenergie des Hamiltonoperators (A.1),  $k \equiv E_0$ . Die Eigenfunktionen von  $H$  seien  $\psi_n$ . Das sogenannte Superpotential  $W(x)$  ergibt sich als Lösung der Riccatigleichung,

$$W^2(x) - W'(x) = V(x) - k, \quad (\text{A.3})$$

aus dem Potential  $V(x)$ . Eine spezielle Lösung dieser Gleichung kann durch die Grundzustandswellenfunktion ausgedrückt werden,

$$W(x) = -\frac{d}{dx} \ln(\psi_0(x)). \quad (\text{A.4})$$

Durch Vertauschung der Reihenfolge des Erzeugungs- und des Vernichtungsoperators in Gleichung. (A.1), erhalten wir den SUSY-Partner  $\hat{H}$  zu  $H$ ,

$$\hat{H} = -\frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) = QQ^+ + k. \quad (\text{A.5})$$

Alle Größen, die sich auf das Partnerpotential beziehen, kennzeichnen wir durch

einen „^“-Akzent. Das SUSY-Partnerpotential  $\hat{V}(x)$  ist dabei durch

$$W^2(x) + W'(x) + k = \hat{V}(x) \quad (\text{A.6})$$

bestimmt. Wie das Superpotential selbst, ist auch das Partnerpotential  $\hat{V}(x)$  nicht eindeutig durch Vorgabe von  $V(x)$  bestimmt, da die Gl. (A.3) eine Differentialgleichung erster Ordnung ist und ihre Lösungen somit noch von der Wahl einer Integrationskonstante abhängen. Später werden wir dem Fall, in dem  $V(x)$  eine symmetrische Funktion ( $V(-x) = V(x)$ ) ist, besondere Beachtung schenken. Wählen wir dann die spezielle Lösung (A.4), so wird das Superpotential  $W(x)$  eine antisymmetrische Funktion und das Partnerpotential  $\hat{V}(x)$  ist wieder symmetrisch. Daraus folgt auch, daß  $W(0) = 0$ . Wir werden noch oft von den Verflechtungsrelationen

$$\begin{aligned} HQ^+ &= Q^+ \hat{H}, \\ QH &= \hat{H}Q \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

der Partnerhamiltonoperatoren Gebrauch machen. Außer für den Grundzustand von  $H$  folgt aus diesen Gleichungen, daß alle Zustände von  $H$  mit denen von  $\hat{H}$  entartet sind,

$$E_{n+1} = \hat{E}_n. \quad (\text{A.8})$$

Ferner gilt für die Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} C_{n+1} \sqrt{E_{n+1} - k} \psi_{n+1} &= Q^+ \hat{\psi}_n, \\ C_n^* \sqrt{\hat{E}_{n-1} - k} \hat{\psi}_{n-1} &= Q \psi_n. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Die  $C_n$  sind dabei Konstanten mit  $|C| = 1$ . Normalerweise werden diese zu 1 gewählt (Condon-Shortley-Eichung). Wir werden im nächsten Kapitel jedoch eine etwas abweichende Phasenkonvention verwenden.

Besonders interessant sind die Fälle, in denen die Potentiale  $V$  und  $\hat{V}$  von derselben funktionalen Form sind. Durch wiederholte Anwendung der Gleichungen (A.7) ist es dann möglich, sukzessive alle Eigenwerte und Eigenfunktionen von  $H$  zu bestimmen. Das Paradebeispiel hierfür liefert der harmonische Oszillator:

Wählen wir  $W(x) = x$  und  $k = 0$ , so lauten die Potentiale  $V = x^2 - 1$  und  $\hat{V} = x^2 + 1$ . Die Potentiale unterscheiden sich also nur um eine energetische Verschiebung. Während für den Grundzustand  $E_0 = 0$  gilt, liegt also der erste angeregte Zustand bei  $E_1 = 2$ . Faktorisieren wir den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  erneut nach Gl. (A.1) mit  $W(x) = x$  und  $k = 2$ , können wir zu diesem wiederum einen Superpartner mit dem Potential  $V(x) = x^2 + 3$  konstruieren, dessen Grundzustand bei  $E = 4$  liegt. Durch zweimalige Anwendung des Operators  $Q^+ = \frac{d}{dx} + x$  erhalten wir den zweiten angeregten Eigenzustand des ursprünglichen Operators  $H$  zum Eigenwert  $E_2 = 4$ . Das Verfahren läßt sich fortsetzen und liefert so alle Eigenwerte und -zustände des harmonischen Oszillators. Die Operatoren  $Q^+$  und  $Q$  stimmen in diesem Fall mit den schon von Heisenberg eingeführten Erzeugern und Vernichtern überein. Wir werden des weiteren allerdings von der Selbstähnlichkeit keinen Gebrauch machen, da sie nur für besondere Potentiale erfüllt ist.

Im nächsten Abschnitt werden wir eine Relation benutzen, die es uns erlaubt, die logarithmische Ableitung einer Wellenfunktion durch die ihrer Partnerwellenfunktion auszudrücken:

Sei  $\psi$  die Lösung von

$$(Q^+Q + k)\psi = E\psi \quad (\text{A.10})$$

und  $\hat{\psi}$  von

$$(QQ^+ + k)\hat{\psi} = E\hat{\psi}. \quad (\text{A.11})$$

Die Funktionen  $\psi$  bzw.  $\hat{\psi}$  sind im allgemeinen für eine gegebene Energie  $E$  nicht normierbar. Wir wollen im weiteren dies auch gar nicht voraussetzen, sondern beliebige Randbedingungen für die Wellenfunktion  $\psi$  zulassen. Die Partnerfunktion  $\hat{\psi}$  soll aber weiterhin wie in Gleichung (A.9) durch

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{E - k}} Q^+ \hat{\psi} \quad (\text{A.12})$$

aus  $\hat{\psi}$  hervorgehen. Daraus folgt auch für die logarithmischen Ableitungen, daß

$$\begin{aligned} (\ln \psi)' &= \frac{(\psi)'}{\psi} = \left( \frac{d}{dx} Q^+ \hat{\psi} \right) / Q^+ \hat{\psi} \\ &= \left( (WQ^+ - E + k) \hat{\psi} \right) / \left( \left( W + \frac{d}{dx} \right) \hat{\psi} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich weiter, wenn das Superpotential an einer Stelle  $x_0$  verschwindet,  $W(x_0) = 0$ . Wie bereits erwähnt, läßt sich dies immer erreichen. Es gilt dann,

$$\ln (\psi(x_0))' = -(E - k) \frac{\hat{\psi}(x_0)}{(\hat{\psi}(x_0))'} \Big|_{x_0} = -\frac{E - k}{\ln (\hat{\psi}(x_0))'} \quad (\text{A.14})$$

oder

$$\Lambda(x_0) = -\frac{E - k}{\hat{\Lambda}(x_0)}. \quad (\text{A.15})$$

Die logarithmischen Ableitungen  $\Lambda$  der Partnerfunktionen am Punkt  $x_0$  sind also praktisch invers zueinander.



# Anhang B

## In der Matrix $\mathbf{G}$ auftretende Konstanten

In diesem Abschnitt seien die in der Matrix  $\mathbf{G}$  (Gleichung 2.128) auftretenden Konstanten, die sich aus den Wellenfunktionen bzw. deren Ableitungen an der Stelle  $x = 0$  ergeben, zusammengefaßt:

$$c_{ij} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \varepsilon_{ijkl} f_k(0) \Re\{f'_l(0)\} \quad \text{für } j > i \quad (\text{B.1})$$
$$c_{ji} = c_{ij}.$$

( $\varepsilon_{ijkl}$  ist der total antisymmetrische Tensor vierter Stufe mit  $\varepsilon_{1234} = 1$ .)

$$\begin{aligned} b_1 &= +\frac{1}{2} \frac{f_2(0)}{f_1(0)} [f_4(0) \Re\{f'_3(0)\} - \Re\{f'_4(0)\} f_3(0)], \\ b_2 &= -\frac{1}{2} \frac{f_1(0)}{f_2(0)} [f_4(0) \Re\{f'_3(0)\} - \Re\{f'_4(0)\} f_3(0)], \\ b_3 &= +\frac{1}{2} \frac{f_4(0)}{f_3(0)} [f_1(0) \Re\{f'_2(0)\} - \Re\{f'_1(0)\} f_2(0)], \\ b_4 &= -\frac{1}{2} \frac{f_3(0)}{f_4(0)} [f_1(0) \Re\{f'_2(0)\} - \Re\{f'_1(0)\} f_2(0)]. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned}
a_1 &= + \frac{f_3(0)f_4(0)}{f_1(0)} \Re\{f'_2(0)\} - \frac{1}{2} \frac{f_2(0)}{f_1(0)} [f_4(0)\Re\{f'_3(0)\} + \Re\{f'_4(0)\}f_3(0)], \\
a_2 &= + \frac{f_3(0)f_4(0)}{f_2(0)} \Re\{f'_1(0)\} - \frac{1}{2} \frac{f_1(0)}{f_2(0)} [f_4(0)\Re\{f'_3(0)\} + \Re\{f'_4(0)\}f_3(0)], \\
a_3 &= - \frac{f_1(0)f_2(0)}{f_3(0)} \Re\{f'_4(0)\} + \frac{1}{2} \frac{f_4(0)}{f_3(0)} [f_1(0)\Re\{f'_2(0)\} + \Re\{f'_1(0)\}f_2(0)], \\
a_4 &= - \frac{f_1(0)f_2(0)}{f_4(0)} \Re\{f'_3(0)\} + \frac{1}{2} \frac{f_3(0)}{f_4(0)} [f_1(0)\Re\{f'_2(0)\} + \Re\{f'_1(0)\}f_2(0)]. \quad (\text{B.3})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D = \det(\Re(\mathbf{R}\mathbf{X}^T)) &= \\
&\Re\{f'_1(0)\}\Re\{f'_2(0)\}f_3(0)f_4(0) + f_1(0)f_2(0)\Re\{f'_3(0)\}\Re\{f'_4(0)\} - \\
&- \frac{1}{2} [f_1(0)\Re\{f'_2(0)\}f_3(0)\Re\{f'_4(0)\} + \Re\{f'_1(0)\}f_2(0)\Re\{f'_3(0)\}f_4(0) + \\
&+ f_1(0)\Re\{f'_2(0)\}\Re\{f'_3(0)\}f_4(0) + \Re\{f'_1(0)\}f_2(0)f_3(0)\Re\{f'_4(0)\}] + \\
&+ \frac{1}{2} \cos 4\xi [f_1(0)\Re\{f'_2(0)\}f_3(0)\Re\{f'_4(0)\} + \Re\{f'_1(0)\}f_2(0)\Re\{f'_3(0)\}f_4(0) - \\
&- f_1(0)\Re\{f'_2(0)\}\Re\{f'_3(0)\}f_4(0) - \Re\{f'_1(0)\}f_2(0)f_3(0)\Re\{f'_4(0)\}] \quad (\text{B.4})
\end{aligned}$$

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Primas. *Chemistry, quantum mechanics and reductionism. Perspectives in theoretical chemistry*. Lecture notes in chemistry 24 (Springer, Berlin, 1981).
- [2] M. Born und R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **84** 457–84 (1927).
- [3] C. J. Ballhausen und A. E. Hansen. Electronic spectra. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **23** 15–38 (1972).
- [4] W. Heitler und F. London. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Z. Physik*, **44** 455–72 (1927).
- [5] T. Azumi und K. Matsuzaki. What does the term „vibronic coupling“ mean? *Photochem. Photobiol.*, **25** 315–26 (1977).
- [6] M. Wagner. Aspects of electrical conductivity in a moving base approach. *Phys. Status Solidi B*, **107** 617–36 (1981).
- [7] A. L. Fetter und J. D. Walecka. *Quantum Theory of many particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [8] J. M. Combes und R. Seiler. Regularity and asymptotic properties of the discrete spectrum of electronic Hamiltonians. *Int. J. Quantum Chem.*, **14** 213–29 (1978).
- [9] J. M. Combes und R. Seiler. Spectral properties of atomic and molecular systems. In R. G. Wooley, Hg., *Quantum Dynamics of Molecules; The New Experimental Challenge to Theorists*, Bd. 57 von *B*, S. 435–82. Nato Advanced Study Institute (Plenum Press, New York, 1980).
- [10] J. M. Combes, P. Duclos und R. Seiler. The Born-Oppenheimer approximation. In G. Velo und A. Wightman, Hg., *Rigorous atomic and molecular Physics*, S. 185–212 (Plenum Press, New York, 1981).
- [11] A. F. Sax, Hg. *Potential energy surfaces*, Bd. 71 von *Lecture notes in chemistry* (Springer, Berlin, 1999).
- [12] M. Klein et al. On the Born-Oppenheimer expansion for polyatomic molecules. *Commun. Math. Phys.*, **143** 607–39 (1992).

- [13] G. A. Hagedorn. High order corrections to the time-independent Born-Oppenheimer approximation. I. Smooth potentials. *Annales de l'Institut Henri Poincaré Sect. A*, **47** 1–16 (1987).
- [14] G. A. Hagedorn. High order corrections to the time-independent Born-Oppenheimer approximation. II. Diatomic Coulomb systems. *Commun. Math. Phys.*, **116** 23–44 (1988).
- [15] G. A. Hagedorn. High order corrections to the time-dependent Born-Oppenheimer approximation. I: Smooth potentials. *Ann. Math.*, **124** 571–90 (1986).
- [16] J. C. Slater. The structure of the helium atom. I. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **13** 423–30 (1927).
- [17] M. Born. Kopplung der Elektronen- und Kernbewegung in Molekeln und Kristallen. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse IIa, Math.-phys.-chem. Abt.*, S. Art. Nr. 6 (1951).
- [18] M. Born und K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices* (Clarendon, Oxford, 1954), 1. Aufl.
- [19] T. Kato. *Perturbation theory for linear operators* (Springer, Berlin, 1980), 2. Aufl.
- [20] B. T. Sutcliffe. The coupling of nuclear and electronic motions in molecules. *Faraday Transactions*, **89** 2321–35 (1993).
- [21] W. Kutzelnigg. The adiabatic approximation I. The physical background of the Born-Handy ansatz. *Mol. Phys.*, **90** 909–16 (1997).
- [22] K. F. Freed und J. Jortner. Radiative decay of polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, **50** 2916–27 (1969).
- [23] K. F. Freed. Irreversible electronic relaxation in polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, **52** 1345–54 (1970).
- [24] S. Fischer und S. Schneider. Where does the energy go for radiationless transitions? The  ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$  transition for benzene and deuterobenzene. *Chem. Phys. Lett.*, **10** 392–6 (1971).
- [25] S. H. Lin. Radiationless transitions in isolated molecules. *J. Chem. Phys.*, **58** 5760–8 (1973).
- [26] F. K. Fong, Hg. *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*, Bd. 15 von *Topics in Applied Physics* (Springer, Berlin, 1976).
- [27] N. Heider und S. F. Fischer. Multimode effects in spectra involving vibronically coupled excited states with application to pyrazine. *Chem. Phys.*, **88** 209–20 (1984).

- [28] N. Heider. *Zur Theorie der vibronischen Kopplung und ihrer Bedeutung für den optischen und nichtstrahlenden Übergang*. Dissertation, Technische Universität München, München (1985).
- [29] E. Gutsche. Non-Condon approximations and the static approach in the theory of non-radiative multiphonon transitions. *Phys. Status Solidi B*, **109** 583–97 (1982).
- [30] F. Bernardi, M. Olivucci und M. A. Robb. Potential energy surface crossings in organic photochemistry. *Chem. Soc. Rev.*, S. 321–8 (1996).
- [31] M. J. Bearpark et al. Cooperating rings in *cis*-stilbene lead to an  $S_0/S_1$  conical intersection. *J. Phys. Chem. A*, **101** 3841–7 (1997).
- [32] C. Bornemann und M. Klessinger. Conical intersections and photoreactions of 2*H*-azirines. *Chem. Phys.*, **259** 263–71 (2000).
- [33] A. L. Sobolewski und W. Domcke. Conical interactions induced by repulsive  $^1\pi\sigma^*$  states in planar organic molecules: malonaldehyde, pyrrole and chlorobenzene as photochemical model systems. *Chem. Phys.*, **259** 181–91 (2000).
- [34] D. R. Yarkony. Conical intersections: the new conventional wisdom. *J. Phys. Chem. A*, **105** 6277–93 (2001).
- [35] A. Ferretti, A. Lami und G. Villani. Transition probability due to a conical intersection: on the role of the initial conditions and of the geometric setup of the crossing surfaces. *J. Chem. Phys.*, **111** 916–22 (1999).
- [36] H. A. Jahn und E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states; I - orbital degeneracy. *Proc. Roy. Soc. A*, **161** 220–35 (1937).
- [37] R. Englman. *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals* (Wiley-Interscience, London, 1972).
- [38] M. Garavelli et al. The  $C_5H_6NH_2^+$  protonated Schiff base: an ab initio minimal model for retinal photoisomerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **119** 6891–901 (1997).
- [39] M. Garavelli et al. Relaxation paths and dynamics of photoexcited polyene chains: evidence for creation and annihilation of neutral soliton pairs. *J. Am. Chem. Soc.*, **122** 5568–81 (2000).
- [40] H. Kikuchi und H. Suzuki. Dynamical theory of photoisomerization of the rhodopsin chromophore: generation of a transient electric field during photoisomerization. *J. Phys. Chem. B*, **101** 6050–6 (1997).
- [41] W. Humphrey et al. Three electronic state model of the primary phototransformation of bacteriorhodopsin. *Biophys. J.*, **75** 1689–99 (1998).
- [42] F. Molnar et al. Characterization of a conical intersection between the ground and first excited state for a retinal analog. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **506** 169–78 (2000).

- [43] W. Fuß, Y. Haas und S. Zilberg. Twin states and conical intersections in linear polyenes. *Chem. Phys.*, **259** 273–95 (2000).
- [44] A. Müller. *Tieftemperatur-Photochemie von 7-Dehydrocholesterol und Previtamin D*. Diplomarbeit, Technische Universität München, München (1997).
- [45] J. C. Slonczewski. Theory of the dynamical Jahn-Teller effect. *Phys. Rev.*, **131** 1596–610 (1963).
- [46] M. Wagner. Artifacts in the adiabatic approximation. *J. Chem. Phys.*, **82** 3207–13 (1985).
- [47] H. Köppel. *Zur Theorie der vibronischen Kopplung in Molekülen*. Dissertation, Technische Universität München, München (1979).
- [48] H. Köppel, W. Domcke und L. S. Cederbaum. Multimode molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Adv. Chem. Phys.*, **57** 59–246 (1984).
- [49] A. Kivimäki et al. Vibrationally resolved O 1s photoelectron spectrum of CO<sub>2</sub>: vibronic coupling and dynamic core-hole localization. *Phys. Rev. Lett.*, **79** 998–1001 (1997).
- [50] N. Watanabe et al. Fixed molecule  $1s\sigma_{g,u}$  photoelectron angular distributions as a probe of  $\sigma_g^*$  and  $\sigma_u^*$  shape resonances of CO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, **78** 4910–3 (1997).
- [51] A. A. Pavlychev et al. Dynamic properties of N and O  $1s^{-1}\sigma_u^*$  shape resonances in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **81** 3623–26 (1998).
- [52] F. Dufey und S. Fischer. Infinite-order non-Born-Oppenheimer perturbation theory for systems with intersecting potentials. *Phys. Rev. A*, **63** 042510 (2001).
- [53] H. C. Longuet-Higgins. Some recent developments in the theory of molecular energy levels. In H. W. Thompson, Hg., *Advances in Spectroscopy*, Bd. 2, S. 429–72 (Interscience Publishers Inc., New York, 1961).
- [54] M. V. Berry. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **392** 45–57 (1984).
- [55] Y. Aharonov und J. Anandan. Phase change during a cyclic quantum evolution. *Phys. Rev. Lett.*, **58** 145–8 (1987).
- [56] M. V. Berry. The quantum phase, five years after. *Int. J. Mod. Phys.*, **3** 265–84 (1988).
- [57] J. Anandan. The geometric phase. *Nature*, **360** 307–313 (1992).
- [58] Y. Aharonov und D. Bohm. Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory. *Phys. Rev.*, **115** 485–91 (1959).

- [59] W. D. Hobey und A. D. McLachlan. Dynamical Jahn-Teller effect in hydrocarbon radicals. *J. Chem. Phys.*, **33** 1695–703 (1960).
- [60] C. A. Mead und D. G. Truhlar. Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular systems. *J. Chem. Phys.*, **77** 6090–98 (1982).
- [61] C. A. Mead. Electronic Hamiltonian, wave functions, and energies and derivative coupling between Born-Oppenheimer states in the vicinity of a conical intersection. *J. Chem. Phys.*, **78** 807–14 (1993).
- [62] T. Pacher et al. Gauge theory and quasidiabatic states in molecular physics. *J. Chem. Phys.*, **91** 7057–62 (1989).
- [63] H. C. Longuet-Higgins et al. Studies of the Jahn-Teller effect II. The dynamical Problem. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **244** 1–16 (1958).
- [64] J. Schön und H. Köppel. Geometric phase effects and wave packet dynamics on intersecting potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, **103** 9292–303 (1995).
- [65] L. Seidner und W. Domcke. Microscopic modelling of photoisomerization and internal-conversion dynamics. *Chem. Phys.*, **186** 27–40 (1994).
- [66] L. Seidner, G. Stock und W. Domcke. Nonperturbative approach to femtosecond spectroscopy: general theory and application to multidimensional nonadiabatic photoisomerization processes. *J. Chem. Phys.*, **103** 3998–4011 (1995).
- [67] M. Baer. On the Longuet-Higgins phase and its relation to the electronic adiabatic-diabatic transformation angle. *J. Chem. Phys.*, **107** 2694–5 (1997).
- [68] M. Baer. Introduction to the theory of electronic non-adiabatic coupling terms in molecular systems. *Phys. Rep.*, **358** 75–142 (2002).
- [69] R. Abrol et al. Accurate first-derivative nonadiabatic couplings for the H<sub>3</sub> system. *J. Chem. Phys.*, **115** 4640–59 (2001).
- [70] B. H. Lengsfeld III, P. Saxe und D. R. Yarkony. On the evaluation of nonadiabatic coupling matrix elements using SA-MCSCF/CI wave functions and analytic gradient methods. I. *J. Chem. Phys.*, **81** 4549–53 (1984).
- [71] D. R. Yarkony. Electronic structure aspects of nonadiabatic processes. In D. R. Yarkony, Hg., *Modern Electronic Structure Theory-I*, Bd. 2 von *Advanced Series in Physical Chemistry*, S. 642–721 (World Scientific, Singapore, 1995).
- [72] D. R. Yarkony. Energies and derivative couplings in the vicinity of a conical intersection using degenerate perturbation theory and analytic gradient techniques. 1. *J. Phys. Chem. A*, **101** 4263–70 (1997).
- [73] O. Christiansen. First-order nonadiabatic coupling matrix elements using coupled cluster methods. I. Theory. *J. Chem. Phys.*, **110** 711–23 (1999).

- [74] V. Špirko und J. Čížek. Rayleigh-Schrödinger perturbation theory for coupled oscillators. III. Curve-crossing problems. *J. Chem. Phys.*, **106** 6338–45 (1997).
- [75] J. M. Hutson und B. J. Howard. A new approach to perturbation theory for breakdown of the Born-Oppenheimer approximation. *Mol. Phys.*, **41** 1113–22 (1980).
- [76] F. Dufey. High order nonadiabatic perturbation theory on different nonadiabatic bases. *J. Chem. Phys.*, **115** 7375–81 (2001).
- [77] W. Thirring. *Quantenmechanik von Atomen und Molekülen*, Bd. 3 von *Lehrbuch der Mathematischen Physik* (Springer, Wien, 1994), 2. Aufl.
- [78] V. Špirko und J. Čížek. Nonadiabatic corrections for coupled oscillators using Rayleigh-Schrödinger perturbation theory of very high orders. *J. Chem. Phys.*, **102** 8906–15 (1995).
- [79] V. Špirko, J. Čížek und L. Skála. Nonadiabatic corrections for coupled Morse oscillators using Hutson and Howard perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, **102** 8916–21 (1995).
- [80] V. Špirko, M. Rozložník und J. Čížek. Brillouin-Wigner perturbation methods for coupled oscillators. *Phys. Rev. A*, **61** 014102 (2000).
- [81] J. Broeckhove et al. Nonadiabatic effects in avoided crossings of electronic potentials: an application of the generator coordinate approximation. *J. Chem. Phys.*, **102** 833–8 (1995).
- [82] V. Brems, M. Desouter-Lecompte und J. Liévin. Avoided resonance overlapping beyond the energy independent formalism. II. Electronic predissociation. *J. Chem. Phys.*, **104** 2222–36 (1996).
- [83] C. Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **137** (1932).
- [84] L. D. Landau und E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics*, Bd. 3 (Pergamon Press, Oxford, 1965).
- [85] E. C. G. Stueckelberg. Theorie der unelastischen Stöße zwischen Atomen. *Helv. Phys. Acta*, **5** 369–422 (1932).
- [86] D. S. F. Crothers. A critique of Zwaan-Stueckelberg phase integral techniques. *Adv. Phys.*, **20** 405–51 (1971).
- [87] E. E. Nikitin. Theory of non-adiabatic transitions. Recent development of the Landau-Zener (linear) model. In H. Hartmann, Hg., *Chemische Elementarprozesse*, S. 43–77 (Springer-Verlag, New York, 1968).
- [88] M. S. Child. *Molecular Collision Theory* (Dover Publications, Mineola, 1974).

- [89] A. M. Dykhne. Adiabatic perturbation of discrete spectrum states. *JETP Lett.*, **14** 941–3 (1962).
- [90] J. P. Davis und P. Pechukas. Nonadiabatic transitions induced by a time-dependent Hamiltonian in the semiclassical/adiabatic limit: the two-state case. *J. Chem. Phys.*, **64** 3129–37 (1976).
- [91] M. V. Berry. Histories of adiabatic quantum transitions. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **429** 61–72 (1990).
- [92] M. V. Berry. Universal transition prefactors derived by superadiabatic renormalization. *J. Phys. A*, **26** 4737 (1993).
- [93] J. von Neumann und E. Wigner. Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen. *Physik. Z.*, **30** 467–70 (1929).
- [94] E. Teller. Internal conversion in polyatomic molecules. *Isr. J. Chem.*, **7** 227–35 (1969).
- [95] R. L. Fulton und M. Gouterman. Vibronic coupling i. mathematical treatment for two elektronische states. *J. Chem. Phys.*, **35** 1059–71 (1961).
- [96] M. Abramowitz und I. A. Stegun, Hg. *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1972), 9. Aufl.
- [97] E. Merzbacher. *Quantum mechanics* (Wiley, New York, 1998), 3. Aufl.
- [98] A. Messiah. *Quantenmechanik* (Walter de Gruyter, Berlin, 1991), 2. Aufl.
- [99] F. Schwabl. *Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1993), 4. Aufl.
- [100] M. Martin et al. Nonadiabatic tunnelling: an exactly soluble model. *J. Phys. B*, **33** 3665–75 (2000).
- [101] A. Dalgarno. Stationary perturbation theory. In D. R. Bates, Hg., *Quantum Theory I. Elements*, Pure and Applied Physics (Academic Press, New York, 1961).
- [102] R. de L. Kronig und W. G. Penney. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **130** 499–513 (1931).
- [103] B. H. J. McKellar und J. G. J. Stephenson. Klein paradox and the Dirac-Kronig-Penney model. *Phys. Rev. A*, **36** 2566–9 (1987).
- [104] S. Albeverio et al. *Solvable Models in Quantum mechanics*. Texts and Monographs in Physics (Springer, New York, 1988).
- [105] S. Albeverio und P. Kurasov. *Singular perturbations of differential operators*. London Mathematical Society Lecture Note Series. 271 (Cambridge University Press, 2000).

- [106] R. L. Fulton. Vibronic interactions. the adiabatic approximation. *J. Chem. Phys.*, **56** 1210–8 (1972).
- [107] T. Cheon und T. Shigehara. Realizing discontinuous wave functions with renormalized short-range potentials. *Phys. Lett. A*, **243** 111–6 (1998).
- [108] B. A. Lengyel. Functional analysis for quantum theorists. *Adv. Quantum Chem.*, **4** 1–82 (1967).
- [109] N. I. Achieser und I. M. Glasmann. *Theorie der linearen Operatoren im Hilbert-Raum* (Harri Deutsch, Thun, 1977).
- [110] M. F. Grossjean und P. Tavan. Wavelength regulation in bacteriorhodopsin and halorhodopsin: a Pariser-Parr-Pople multireference double excitation configuration interaction study of retinal dyes. *J. Chem. Phys.*, **88** 4884–96 (1988).
- [111] F. Riesz und B. Sz.-Nagy. *Functional Analysis* (Dover, New York, 1990), 2. Aufl.
- [112] W. I. Smirnow. *Lehrgang der Höheren Mathematik: Teil V*, Bd. 6 (Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1991), 11. Aufl.
- [113] G. Bonneau, J. Faraut und G. Valent. Self-adjoint extensions of operators and the teaching of quantum mechanics. *Am. J. Phys.*, **69** 322–31 (2001).
- [114] J. von Neumann. Allgemeine Eigenwerttheorie hermitescher Funktionaloperatoren. *Math. Ann.*, **102** 49–131 (1929).
- [115] J. R. Klauder. Field structure through model studies: aspects of nonrenormalizable theories. *Acta Phys. Austriaca*, **Suppl. XI** 341–87 (1973).
- [116] P. Kurasov und S. T. Kuroda. Krein’s formula and perturbation theory. Research reports in Mathematics 6, Department of Mathematics, Stockholm University (2000).
- [117] W. Domcke und L. S. Cederbaum. Vibronic coupling and symmetry breaking in core electron ionization. *Chem. Phys.*, **25** 189–96 (1977).
- [118] E. Teller. The crossing of potential surfaces. *J. Phys. Chem.*, **41** 109–16 (1937).
- [119] F. Santoro et al. Quantum and semiclassical dynamics of the Franck-Condon wave packet on the coupled potential surfaces of the conical intersection. *Chem. Phys.*, **259** 193–200 (2000).
- [120] A. Ferretti, A. Lami und G. Villani. Quantum dynamics of a model system with a conical intersection. *J. Chem. Phys.*, **106** 934–41 (1997).
- [121] A. Ferretti, A. Lami und G. Villani. A model study of the wavepacket dynamics around a Jahn-Teller conical intersection in a symmetric charge-transfer system. *Chem. Phys.*, **259** 201–10 (2000).

- [122] S. Mahapatra et al. Nonadiabatic wave packet dynamics on the coupled  $\tilde{X}^2A'/\tilde{A}^2A'$  electronic states of  $\text{NO}_2$  based on new ab initio potential energy surfaces. *Chem. Phys.*, **259** 211–26 (2000).
- [123] A. Kühl und W. Domcke. Effect of a dissipative environment on the dynamics at a conical intersection. *Chem. Phys.*, **259** 227–36 (2000).
- [124] W. T. A. M. van der Lugt und L. J. Oosterhoff. Symmetry control and photoinduced reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **91** 6042–9 (1969).
- [125] C. A. Mead und D. G. Truhlar. On the determination of Born-Oppenheimer nuclear motion wave functions including complications due to conical intersections and identical nuclei. *J. Chem. Phys.*, **70** 2284–96 (1979).
- [126] S. Adhikari und G. D. Billing. The geometric phase effect in chemical reactions. *Chem. Phys.*, **259** 149–72 (2000).
- [127] A. J. C. Varandas und Z. R. Xu. On the behavior of single-surface nuclear wavefunctions in the vicinity of the conical intersection for an  $X_3$  system. *Chem. Phys. Lett.*, **316** (2000).
- [128] M. Baer und R. Englman. A modified Born-Oppenheimer equation: application to conical intersections and other types of singularities. *Chem. Phys. Lett.*, **265** 105–8 (1997).
- [129] M. Baer et al. Extended approximated Born-Oppenheimer equation. I. Theory. *Phys. Rev. A*, **62** 032506 (2000).
- [130] M. Baer et al. Extended approximated Born-Oppenheimer equation. II. Application. *Phys. Rev. A*, **62** 032507 (2000).
- [131] M. Baer. Topological effects in molecular systems: an attempt towards a complete theory. *Chem. Phys.*, **259** 123–47 (2000).
- [132] B. R. Johnson. New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem. *J. Chem. Phys.*, **67** 4086–93 (1977).
- [133] J. Stoer und R. Burlisch. *Numerische Mathematik 2* (Springer, Berlin, 1990), 8. Aufl.
- [134] G. Hämmerlin und K.-H. Hoffmann. *Numerische Mathematik* (Springer, Berlin, 1992), 3. Aufl.
- [135] George A. Baker, Jr. *Essentials of Padé Approximants* (Academic Press, New York, 1975).
- [136] C. M. Bender und S. A. Orszag. *Advanced Mathematical methods for Scientists and Engineers I.; Asymptotic Methods and Perturbation Theory* (Springer, New York, 1999), 1. Aufl.

- [137] B. Simon und A. Dicke. Coupling constant analyticity for the anharmonic oscillator. *Ann. Phys. (N.Y.)*, **58** 76–136 (1970).
- [138] C. M. Bender und T. T. Wu. Anharmonic oscillator. *Phys. Rev.*, **184** 1231–60 (1969).
- [139] J. Čížek und E. R. Vrscaj. Large order perturbation theory in the context of atomic and molecular physics - Interdisciplinary aspects. *Int. J. Quantum Chem.*, **21** 27–68 (1982).
- [140] E. R. Vrscaj und J. Cizek. Continued fractions and Rayleigh-Schrödinger perturbation theory at large order. *J. Math. Phys.*, **27** 185–201 (1986).
- [141] V. Špirko (private Mitteilung).
- [142] J. G. Frey und S. J. Holdship. Non-adiabatic corrections for coupled oscillators using Rayleigh-Schrödinger perturbation theory. *Mol. Phys.*, **64** 191–206 (1988).
- [143] P. Jensen. The potential energy surface for the electronic ground state of the water molecule determined from experimental data using a variational approach. *J. Mol. Spectrosc.*, **133** 438–60 (1989).
- [144] J. Broeckhove et al. Applications of the generator coordinate approximation to diatomic systems. III. Curve-crossing problems. *J. Chem. Phys.*, **93** 8945–53 (1990).
- [145] J. R. Taylor. *The quantum theory of nonrelativistic collisions* (Wiley, New York, 1972), 1. Aufl.
- [146] V. I. Kukulin, V. M. Krasnopol'skij und J. Horaček. *Theory of resonances*. Reidel texts in the mathematical sciences; 3 (Kluwer, Dordrecht, 1989), 1. Aufl.
- [147] O. I. Tolstikhin, V. N. Ostrovsky und H. Nakamura. Siegert pseudo-states as a universal tool: resonances, S matrix, Green function. *Phys. Rev. Lett.*, **79** 2026–9 (1997).
- [148] O. I. Tolstikhin, V. N. Ostrovsky und H. Nakamura. Siegert pseudostate formulation of scattering theory: one-channel case. *Phys. Rev. A*, **58** 2077–96 (1998).
- [149] A. J. F. Siegert. On the derivation of the dispersion formula for nuclear reactions. *Phys. Rev.*, **56** 750–2 (1939).
- [150] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri und H. S. Taylor. Calculation of the density of resonance states using the stabilization method. *Phys. Rev. Lett.*, **70** 1932–5 (1993).
- [151] C. W. McCurdy und J. F. McNutt. On the possibility of analytically continuing stabilization graphs to determine resonance positions and widths accurately. *Chem. Phys. Lett.*, **94** 306–10 (1983).

- [152] J. Simons. Resonance state lifetimes from stabilization graphs. *J. Chem. Phys.*, **75** 2465–67 (1981).
- [153] A. D. Isaacson und D. G. Truhlar. Single-root, real basis-function method with correct branch -point structure for complex resonances energies. *Chem. Phys. Lett.*, **110** 130–4 (1984).
- [154] R. D. Gilbert und R. N. Porter. Nonperturbative calculation of energies and widths of predissociative states of diatomic molecules. *J. Phys. Chem.*, **89** 3057–62 (1988).
- [155] F. S. Levin und H. Feshbach. *Reaction Dynamics* (Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1973).
- [156] W. Domcke. Theory of resonance and threshold effects in electron-molecule collisions: the projection-operator approach. *Phys. Rep.* (1991).
- [157] M. Desouter-Lecomte, J. Liévin und V. Brems. Avoided resonance overlapping beyond the energy independent formalism. *J. Chem. Phys.*, **103** 4524–37 (1995).
- [158] B. Simon. The definition of molecular resonance curves by the method of exterior complex scaling. *Phys. Lett. A*, **71** 211–4 (1979).
- [159] P.-O. Löwdin. On the change of spectra associated with unbounded similarity transformations of a many-particle Hamiltonian and the occurrence of resonance states in the method of complex scaling. Part I. General theory. *Adv. Quantum Chem.*, **19** 87–138 (1988).
- [160] P.-O. Löwdin, P. Froelich und M. Mishra. On the change of spectra associated with unbounded similarity transformations of a many-particle Hamiltonian and the occurrence of resonance states in the method of complex scaling. Part II. Applications to the Hartree-Fock scheme based on the bi-variational principle. *Adv. Quantum Chem.*, **20** 185–237 (1989).
- [161] U. V. Riss und H.-D. Meyer. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method. *J. Phys. B*, **26** 4503–36 (1993).
- [162] U. V. Riss und H.-D. Meyer. Reflection-free complex absorbing potentials. *J. Phys. B*, **28** 1475–93 (1995).
- [163] F. Cooper, A. Khare und U. Sukhatme. Supersymmetry and quantum mechanics. *Phys. Rep.*, **251** 267–385 (1995).
- [164] H. Kalka und G. Soff. *Supersymmetrie* (Teubner, Stuttgart, 1997).
- [165] E. Witten. Dynamical breaking of supersymmetry. *Nucl. Phys. B*, **188** 513–54 (1981).

- [166] F. Cooper und B. Freedman. Aspects of supersymmetric quantummechanics. *Ann. Phys. (N. Y.)*, **146** 262–88 (1983).
- [167] E. Schrödinger. A method of determining quantum-mechanical eigenvalues and eigenfunctions. *Proc. Roy. Irish Acad. A*, **46** 9–16 (1940).
- [168] L. Infeld und T. E. Hull. The factorization method. *Rev. Mod. Phys.*, **23** 21–68 (1951).

# Abkürzungsverzeichnis

Im folgenden sind einige verwendete Abkürzungen sowie mathematische Symbole tabellarisch zusammengefaßt. Bei den mathematischen Ausdrücken ist dabei in Klammern die Nummer des Kapitels angegeben, in welchem die entsprechende Größe erstmals definiert wird. Leider läßt es sich nicht immer vermeiden, einige Symbole mit mehreren Bedeutungen zu belegen. Die entsprechenden Größen treten jedoch entweder nicht im selben Unterkapitel auf oder sind durch angefügte Indizes voneinander unterschieden.

$A$	Magnetisches Vektorpotential (1)
$A_N(x)$	Potenzreihe der maximalen Ordnung $N$ (4.3)
$\mathbf{A}(x)$	Nichtadiabatische Kopplungsmatrix (1)
$\mathbf{A}$	Matrix im Wynnschen $\epsilon$ -Algorithmus (4.3)
$\vec{A}, \overleftarrow{A}$	Anteil der nichtadiabatischen Kopplung (2.3.2)
$\mathbf{a}$	Vektor im Wynnschen $\epsilon$ -Algorithmus (4.3)
AB	Aharonov-Bohm
ADIA	Adiabatisch
$B$	Modifizierter homogener Term im Numerov-Cooley-Algorithmus (4.2)
$B_{\perp}, B_{\parallel}$	Anteile der nichtadiabatischen Kopplung (2.3.2)
BH	Born-Huang
BO	Born-Oppenheimer
BW	Brillouin-Wigner
$C$	Anteil der nichtadiabatischen Kopplung (2.3.2)
$C(x)$	Nichtadiabatische Diagonalkorrektur (1)
CLAS	Klassisch
$D$	Anteil der nichtadiabatischen Kopplung (2.3.2)
$\mathcal{D}$	Definitionsbereich (2.4)
DC	Diagonalkorrektur (4.1)
DIA	Diabatisch
$E$	Energie (1)
el	Elektronisch (1)
$F$	Partialsumme der nichtadiabatischen Störungsreihe (2.3.2)
$F$	Integrale Fläche unter Lorentzkurve (4.4.6)
$F(x)$	$F(x) = i\eta\frac{\pi}{2}\delta_{\gamma}(x)$ (2.3.3)
$f(x)$	Außerdiagonalelement des diabatischen Potentials im

	2-Niveausystem (2.1)
$f(z)$	Stieltjesfunktion (4.3)
$G$	Resolvente (2.3.1)
$G$	Modifizierter inhomogener Term im Numerov-Cooley-Algorithmus (4.2)
$G(x, x')$	Greensfunktion (2.3.1)
<b>G</b>	Die selbstadjungierte Erweiterung von $\ddot{H}$ charakterisierende Matrix (2.4)
$g$	Inhomogener Term in der Numerov-Cooley-Methode (4.2)
$g(x)$	Diagonalelement des diabatischen Potentials im 2-Niveausystem (2.1)
$H$	Hamiltonoperator (1)
$H^{2,2}(\mathbb{R})$	Sobolevraum (2.4)
$h$	Schrittweite (4.2)
$k$	Energie des SUSY-Grundzustands (A)
$k$	Wellenzahl (3.1)
$L$	Länge eines Intervalls auf der $x$ -Achse (4.4.6)
$M_k$	$k$ -tes spektrales Moment (2.5)
$\mathcal{M}$	Erweiterung des Definitionsbereiches $\mathcal{D}$ (2.4)
NA	Nichtadiabatisch
$\mathcal{N}$	Defektraum (2.4)
$ one\rangle$	Für die Zerlegung der Störungsreihe verwendeter Zwischenzustand
$P(x)$	Erzeugende Funktion der Transformation $S(x)$ (2.1)
$P(E)$	Spektrale Intensität (2.5)
$P(\mathcal{D})$	Projektor auf $\mathcal{D}$ (2.4)
$P_L(x)$	Zählerpolynom der Ordnung $L$ in der Padé-Approximante (4.3)
$p$	Impulsoperator (2.3.2)
$p(x)$	Impuls (2.3.3)
$Q$	Supersymmetrischer Absteigeoperator (A)
$Q_M(x)$	Nennerpolynom der Ordnung $M$ in der Padé-Approximante (4.3)
<b>q</b>	Vektor im Wynnschen $\epsilon$ -Algorithmus (4.3)
$q_\zeta(x, x')$	Ansatzfunktion in der Greensfunktion (2.3.2)
$R$	Reduzierte Resolvente (2.3.1)
$R_n^m(r)$	Radialfunktion (3.2)
<b>R</b>	Die Randbedingungen charakterisierende Matrix (2.4)
$r$	Radialkoordinate (3.1)
$r_\zeta(x, x')$	Ansatzfunktion in der Greensfunktion (2.3.2)
RS	Rayleigh-Schrödinger
$S(x)$	Unitäre Transformation von der diabatischen auf die adiabatische Basis (1)
<b>S(E)</b>	Streumatrix (4.4.6)
$ s\rangle$	Ungestörter Zustand (2.3.2)
$ \bar{s}\rangle$	Gestörter Zustand (2.3.2)

SR	Störungreihe
ST	Störungstheorie
$T$	Kinetischer Energieoperator (1)
$T$	Von $x$ unabhängige unitäre Transformation (2.2)
$\check{T}$	Operator der Ankopplung an das elektromagnetische Feld (2.5)
$U(\mathbf{x}, \mathbf{y})$	Wechselwirkung der Elektronen und Kerne (1)
$\mathbf{U}$	Unitäre Matrix (2.4)
$V$	BO-Potential (1)
$V$	Isometrischer Operator (2.4)
$v$	Geschwindigkeit (2.3.3)
$W$	SUSY-Potential (A)
$W$	Homogener Term in der Numerov-Cooley-Methode (4.2)
$W_i(x)$	Diabatische Potentiale (4.4)
$\mathbf{w}$	Vektor der diabatischen Koeffizienten (2.2)
WKB	Wenzel-Kramers-Brillouin
$\mathbf{x} = (x_\alpha, x_\beta)^T$	Vektor der langsamen oder Kernkoordinaten (1)
$Y$	Modifizierte Wellenfunktion im Numerov-Cooley-Algorithmus (4.2)
$\mathbf{y}$	Vektor der schnellen oder elektronischen Koordinaten (1)
$Z$	Komplexe nichtadiabatische Kopplung (3.2)
$z$	Komplexer Impulsoperator $p_1 + ip_2$ (3.2)
$\alpha$	Kopplungskonstante (4.4.1)
$\alpha$	Pseudospineigenfunktion $(1, 0)^T$ (2.1)
$\beta$	Pseudospineigenfunktion $(0, 1)^T$ (2.1)
$\Gamma$	Halber Imaginärteil der Eigenenergien von Siegert-Zuständen (4.4.6)
$\gamma$	Breite der Lorentzfunktionen $\delta_\gamma(x)$ (2.1)
$\Delta$	Wertebereich (2.4)
$\delta(x)$	Diracsche Deltafunktion
$\delta$	Steuphase (4.4.6)
$\delta_\gamma(x)$	Lorentzfunktion mit Halbwertsbreite $\gamma$
$\epsilon$	Potentialaufspaltung am Durchschneidungspunkt (2.1)
$\zeta$	Variable mit Wertebereich $\{\alpha, \beta\}$ (2.1)
$\eta$	Störparameter (2.1)
$\theta(x)$	Heavisidesche Thetafunktion
$\Lambda$	Logarithmische Ableitung der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x})$ bei $x = 0$ (2.2)
$\lambda$	Verschiebung der Potentialflächen (2.1)
$\mu$	Reduzierte Masse (4.1)
$\nu$	Parameter, der die Aufteilung der nichtadiabatischen Störung bestimmt (4.1)
$\xi$	Renormierter Störparameter
$\rho$	Zustandsdichte (2.3.3)
$\sigma$	Paulimatrix (2.1)
$\boldsymbol{\tau}$	Vektor der Matrixelemente von $\check{T}$ (2.5)
$\Phi(\phi)$	Winkelfunktion (3.2)
$\phi$	Winkelkoordinate (3.1)

---

$\phi(\mathbf{x}, \mathbf{y})$	Elektronische Wellenfunktion (1)
$\chi(x)$	Basis von $\mathcal{N}$ (2.4)
$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y})$	Gesamte Wellenfunktion (1)
$\psi(\mathbf{x})$	Kernwellenfunktion oder Wellenfunktion eines langsamen Freiheitsgrades (1)
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega$	$\omega = \eta\pi/4$ (2.4)
$[L/M]$	Padé-Approximante mit Zähler- bzw. Nennerpolynom der Ordnung L bzw. M (4.3)
$\wedge$ -Akzent	$\hat{O}$ bezeichnet den Superpartner des Operators $O$ (A)
--Akzent	$\bar{\zeta} = \sigma_1 \zeta$ (2.1)
~Akzent	$\check{O}$ bezeichnet eine durch Diskretisierung erhaltene Näherung für $O$ (2.2)
~Akzent	$\check{O} = r^{1/2} O r^{-1/2}$ (3.2)

# Danksagung

Es bereitet mir besondere Freude, mich bei den vielen Menschen zu bedanken, die mich während der letzten Jahre in vielfältiger Art und Weise unterstützten und so auch maßgeblich zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Sighart Fischer, der mir ein sicheres Umfeld zur Anfertigung dieser Arbeit bereitstellte.

Den Doctores Christina Scharnagl, Wolfgang Dietz, Phillip Scherer und Anatoly Zharikov, sowie Jill Seidlitz, Robert Kossmann und Jens Rubach gilt mein Dank für ihre Hilfsbereitschaft, z. B. es bei Problemen mit den Computern oder Programmen, Ihre stete Bereitschaft zu oft langdauernden Diskussionen, die jedoch immer sehr erhellend waren, sowie für das allgemein gute Arbeitsklima am Lehrstuhl.

Mein besonderer Dank gilt ferner Dr. Niv Drory, Jens Rubach, Dr. Harald Trauthwein und Dr. Anatoly Zharikov, die dieses Manuskript gründlich korrekturgelesen haben oder mir beim Satz behilflich waren.

Gracias Maite, por el apoyo (y a veces también por soportarme) durante los últimos años.