NÄHERUNGSLÖSUNGEN ZUM LINEAREN JAHN-TELLER-EFFEKT E - e MIT
HILFE KANONISCHER TRANSFORMATIONEN

H. Barentzen und O.E. Polansky

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlen-
forschung, Stiftstrasse 34-36, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

(received: April 1978)

ABSTRACT

Beim J-T-Effekt handelt es sich um die vibronische Kopp-
lung zwischen entarteten elektronischen Zuständen und nicht-
totalsymmetrischen Normalschwingungen des Moleküls. Speziell
im linearen E - e - Fall betrachtet man die Kopplung nur zwi-
schen einem 2-fach entarteten elektronischen E-Zustand und
einer Normalschwingung derselben Symmetrie, wobei die Kopp-
lung linear in den beiden Normalkoordinaten der e-Schwingung
angesetzt wird. Obwohl dieses System das einfachste nicht-
triviale J-T-System darstellt, hat es doch große Bedeutung
für die Entwicklung des theoretischen Verständnisses dieses

Effektes gehabt. Mathematisch gesehen gehört der lineare E - e - Fall zu den wenigen J-T-Systemen, die sich mit relativ geringem Aufwand numerisch lösen lassen.

Analytische Lösungen sind, auch wenn sie nur Näherungscharakter haben, aus zweierlei Gründen von Interesse. Zum einem sind numerische Lösungen für komplizierte J-T-Systeme in den interessierenden Kopplungsbereichen nicht mehr möglich; zum anderen stellt das lineare E - e - System ein gekoppeltes Spin-Boson-System dar, dessen Modellcharakter weit über den Rahmen des J-T-Effektes hinausreicht.

Charakteristisch für alle vibronisch gekoppelten Systeme ist, daß die Anwendung der Störungstheorie nur auf extrem schwache Kopplung begrenzt ist. Das liegt daran, daß der ursprüngliche Hamiltonoperator keinen "kleinen" Störparameter enthält, nach welchem sich die Störungsreihe entwickeln ließe. Dieses Problem läßt sich jedoch durch die Anwendung kanonischer Transformationen lösen¹⁾. Der transformierte Hamiltonoperator stellt dann eine Reihenentwicklung nach wachsenden Potenzen von Franck-Condon-Faktoren dar. Es zeigt sich, daß die Franck-Condon-Faktoren die dem Problem angemessenen Störparameter darstellen; denn ein Abbrechen der Störungsreihe nach dem Term zweiter Ordnung liefert bereits das richtige Grenzverhalten der Lösungen für schwache und starke vibronische Kopplung. Mit

dieser Methode konnten somit zum ersten Male analytische Näherungslösungen für den intermediären Kopplungsbereich angegeben werden, die in guter Übereinstimmung mit den numerischen Lösungen zu diesem Problem sind¹⁾.

Nachteilig ist, daß sich die Methode ohne großen Aufwand nur auf niedrig angeregte Zustände anwenden läßt. Damit ist die Methode in der jetzigen Form noch nicht geeignet zur Berechnung von Absorptions- und Emissions-Spektren sowie Linienformen.

1) H. Barentzen und O.E. Polansky,
J. Chem. Phys., 68 (10), 1978.