

Das lineare Rydbergmolekül

Resonanzen und Chaos

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Daniel Salem
aus Niederdorf, Baselland

Basel, 2007

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag
von

Prof. Dr. Dirk Trautmann

Prof. Dr. Christof Jung

Basel, den 27. März 2007

Dekan Prof. Dr. H.-P. Hauri

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Dirk Trautmann danken, dass er mich als Doktorand angenommen hat. Dies obwohl sich die "Chaosgruppe" in Basel langsam auflöste. Weiter möchte ich mich bei meinem "Fach-Doktorvater" Prof. Dr. Christof Jung (Cuernavaca, Mexiko) für seine grosse Hilfe bedanken. Prof. Trautmann und Prof. Jung gaben mir den Freiraum, den diese Arbeit brauchte um zu einem glücklichen Ende geföhrt zu werden. Es ist immer schwierig unbekannte Zusammenhänge zu finden und darum um so wichtiger ein geduldiges Umfeld zu haben. Ebenfalls darf Prof. Dr. Maurice Lombardi (Grenoble, Frankreich) hier nicht fehlen. Von ihm erhielt ich grosse Unterstützung für den MQDT-Teil der Arbeit. Prof. Lombardi und seine Frau beherbergten mich während meines Besuches in Grenoble im November 2005, wofür ich Ihnen sehr dankbar bin.

Weiter darf ich den folgenden Personen und Organisationen danken:

- Prof. Dr. Thomas W. Seligman für das Thema der Arbeit, der Beherbergung während meines Besuchs in Cuernavaca und den Diskussionen über statistische Methoden.
- Prof. Dr. K.-F. Thielemann für sein Unterstützung im Zusammenhang mit dem Schweizerischen National Fonds Antrag für das vierte Jahr und mir nicht bekannte, weitere Unterstützungen.
- Dr. Barbara Dietz-Pilatus (TU, Darmstadt, Deutschland) für das kritische Durchlesen und Kommentieren der Arbeit.
- dem Schweizerischen National Fonds für die Finanzierung dieser Arbeit.
- der "Freiwilligen akademischen Gesellschaft Basel" (FAG) für einen finanziellen Beitrag an diese Arbeit.

Meiner Familie bin ich sehr dankbar für die Unterstützung und meiner Frau für Ihr Einverständnis unser gespartes Geld in dieses Projekt zu stecken. Bei unseren beiden Kinder möchte ich mir für meine Abwesenheit entschuldigen.

Die Schwierigkeit, die einzige Person am Institut zu sein, welche auf dem Gebiet Rydbergmoleküle arbeitet, wurde gemildert durch Diskussionen mit Dr. Andreas Aste und Dr. Oliver Merlo. Ebenfalls danke ich den Mitgliedern unser Gruppe Ute Dreyer, Cyrill von Arx, Dr. Florian Weissbach und PD Dr. Kai Henken für Diskussionen ausserhalb meines Fachgebietes.

Basel, März 2007

Daniel Salem

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	3
Einführung	9
Zusammenfassung	11
1 Theorie der Rydberg-Systeme	15
1.1 Einleitung	15
1.2 Klassische Mechanik der Rydberg-Systeme	15
1.2.1 Allgemeines Modell	15
1.2.2 Das Rydberg-Atom	25
1.2.3 Das lineare Rydberg-Molekül	28
1.3 Quantenmechanik der Rydberg-Systeme	33
1.3.1 Das Rydberg-Atom	33
1.3.2 Das lineare Rydberg-Molekül	34
2 Ergebnisse zu den Rydberg-Systemen	45
2.1 Ergebnisse zum Rydberg-Atom	45
2.1.1 Ergebnisse zum klassischen Rydberg-Atom	45
2.1.2 Schlussfolgerung	51
2.1.3 Ergebnisse zur Quantenmechanik des Rydberg-Atoms	52
2.1.4 Vergleich mit klassischem Rydberg-Atom	60
2.1.5 Schlussfolgerung	61
2.2 Ergebnisse zum lineare Rydberg-Molekül	62
2.2.1 Ergebnisse zum klassischen, linearen Rydberg-Molekül	62
2.2.2 Vergleich der Resultate der klassischen Mechanik des Rydberg-Moleküls mit denen der Quantenmechanik des Rydberg-Atoms	80
2.2.3 Ergebnisse zur Quantenmechanik des linearen Rydberg-Moleküls	81
2.2.4 Vergleich mit dem klassischen, linearen Rydberg-Molekül	101
2.2.5 Interpretation und Schlussfolgerung	104
Schlussfolgerung und Ausblick	107
A Anhang	109
A.1 Klassische Rydberg-Systeme	109
A.1.1 Rydberg-Atom	109
A.1.2 Rydberg-Molekül	110

A.2	Quantenmechanik des Rydberg-Systems	112
A.2.1	Rydberg-Atom	112

Abbildungsverzeichnis

1.1	\mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem und \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem	17
1.2	Periodische und nicht periodische Punkte der Poincaré-Abbildung	19
1.3	Präzessierende Ellipsenbahn und rationalen Windungszahl	20
1.4	Berechnungsschema des Fareybaums	20
1.5	Der Farey-Baum	21
1.6	Polarkoordinaten-Darstellung der Poincaré-Fläche	22
1.7	Wirkungswinkel und Torus	22
1.8	Möglicher Pfad in der Poincaré-Abbildung	23
1.9	Struktur der KAM-Insel	24
1.10	Torizerfall und invariante Flächen	24
1.11	\mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem und \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem	29
1.12	Kollisionsbewegung	30
1.13	Schritte der Poincaré-Abbildung	31
2.1	Bedeutung $N = J$	46
2.2	Gradientenwechsel in der Windungszahlverteilung	47
2.3	1-periodische Darstellung der ω -Verteilung	47
2.4	Verlauf des Maximums der ω -Verteilung	49
2.5	Bewegung der periodischen Punkte in der Poincaré-Fläche	50
2.6	Verbreiterung der Subspektren mit steigendem n	53
2.7	Histogramm der Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ von ν_J	53
2.8	Zoom in zwei Strukturen des $\nu_{J,n,N}$ -Histogramms	54
2.9	Überlagerung von Subspektren $\nu_{J,n}$ mit $\Delta n = 1$	55
2.10	$\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen	56
2.11	ν_J -Histogramm und $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen	57
2.12	Eigenwerte $\delta_{J,n,m}$ der relative Phasengeschwindigkeit δ_J	58
2.13	Aus $\nu_{J,n,m}$ und $\delta_{J,n,m}$ berechnete magnetische Quantenzahl m	59
2.14	Klassische ω -Verteilung versus $\frac{n}{3}$ -Resonanz	60
2.15	Poincaré-Fläche mit KAM-Inselstrukturen	63
2.16	Bewegung und "Positionsänderung" einer KAM-Inselkette	64
2.17	ω -Verteilung und -Änderung für die Position $\beta = 0$	65
2.18	Kopplungsbedingte Verschiebung von ν_J	65
2.19	Veranschaulichung des Lyapunov-Exponenten	66
2.20	"Zurückskalieren" des Ghosts an die untersuchte Bahn.	66
2.21	Kritischer Lyapunov-Exponent λ_c	68
2.22	Atmendes Chaos	68
2.23	Atmendes Chaos und die Windungszahlenverteilung	69
2.24	Schemen der Pol-Fixpunkt-Entwicklung	70

2.25	Windungszahlverteilung und Pol-Fixpunkt-Entwicklung	71
2.26	Bewegung von period. Punkten 1. und 2. Ord. im Szenario (2-1)	72
2.27	Bewegung von period. Punkten 1. und 2. Ord. im Szenario (2-2)	72
2.28	Bifurkation als Funktion von ν_J und μ	74
2.29	Pol-Fixpunktentwicklung und Bewegung eines 2-Punkts.	75
2.30	Pol-Fixpunktentwicklung in ν_J	75
2.31	Strukturen in der Poincaré-Fläche für $\omega_J = 6.75$ und $\mu = 2$	76
2.32	KAM-Inselzerfall als Funktion der Kopplung (I)	78
2.33	KAM-Inselzerfall als Funktion der Kopplung (II)	79
2.34	KAM-Inselstruktur und $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanz	80
2.35	Eigenwertdynamik des $(+, n = 1)$ -Subspektrums im $\mu = 0 \dots 1$	82
2.36	Eigenwertdynamik des $(+, n = 1)$ -Subspektrums und Husimplot	83
2.37	Husimi-Energie-Fläche	84
2.38	Husimi-Energie-Fläche und Kontraktionskörper	85
2.39	Eigenwertdynamik um $\nu_J = 400$ und $(+, n = 400)$ -Subspektrum	86
2.40	Knick $(+, n = 400)$ -Subspektrum und Husimplot	88
2.41	Husimi-Energie-Fläche der Eigenfunktionen des $(+, n = 400)$ - Subspektrums	88
2.42	Überlagerung der $(+, n = 400)$ - und $(-, n = 400)$ -Subspektren	89
2.43	$(-, n = 400)$ -Subspektrum und Husimplot	89
2.44	Schematische Entwicklung des $m = -L$ - und $m = L$ -Eigenwertast	90
2.45	Entwicklung des $(n, m = -L)$ -Eigenwertastes	91
2.46	Entwicklung des $(n, m = +L)$ -Eigenwertastes	92
2.47	Eigenwertdynamik um $\omega_J = 1$ und $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{1}{1}$ -Resonanzen	94
2.48	Zonen geringer Eigenwertdicht in der Eigenwertdynamik	95
2.49	Einfluss der Kopplung auf die relative Phasengeschwindigkeiten	96
2.50	Periodische Störungen der relativen Phasengeschwindigkeit	97
2.51	Störungsfeinstruktur und Husimplot	99
2.52	Traversieren von Eigenfunktionen	100
2.53	Chaosanteil versus relative Phasengeschwindigkeit	102
2.54	Störungen im relativen Phasengeschwindigkeitsspektrum (ω_J, m) versus den Strukturen in der (β, m) -Poincaré-Abbildung	102
2.55	Eigenfunktion (Husimplot) versus KAM-Insel (Poincaré-Abbildung) 103	
2.56	Bifurkationen des Pol-Fixpunkt A versus Knick im $(m = L)$ - Eigenwertast	104

Einführung

Alle Wahrheiten sind einfach zu verstehen, wenn sie entdeckt sind;
der Punkt ist, sie zu entdecken.

[Galileo Galilei: 1564 - 1642]

Im Jahr 1984 veröffentlichten Labastie *et.al.*[1] das Energie-Spektrum des Na_2 -Moleküls. Das Na_2 -Molekül ist ein lineares Rydberg-Molekül mit einem hochangeregten Elektron, welches einer Keplerbahn folgt, und einem einfach positiv geladenen Kern, welcher als um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse rotierenden Zylinder idealisiert werden kann. Das Spektrum dieses Systems besitzt Bereiche geringerer Liniendichte, aber grösserer Intensitäten und regelmässigeren Abständen zwischen den Linien. Das Auftreten dieser sogenannten “clear zones” korrespondiert mit dem stroboskopischen Effekt, welcher durch die Relation $T_e/T_N = k\frac{1}{2}$ mit $k \in \mathbb{N}$ gegeben ist. Hier bedeutet T_e die Periode des Elektrons auf seiner Keplerbahn und T_N die Periode der Kernrotation. Der stroboskopische Effekt besagt nur wann eine “clear zone” auftritt, während diese Arbeit das “Warum” zeigt.

Das lineare Wasserstoff-Molekül H_2 besitzt die gleiche Geometrie wie das Na_2 -Molekül und wurde durch Fano [2] 1970 mittels der “Multichannel Quantum Defect Theorie” (MQDT) beschrieben. Die Grundidee ist, dass das hochangeregte Elektron zwei Regionen mit vollkommen verschiedener physikalischer Situation passiert. In der kernfernen Region dominiert ein durch ein Coulomb-Potential approximierbares Potential, während in der kernnahen Region der anisotrope Potentialanteil dominiert. Lombardi verwendete Fano’s Ansatz und leitete den klassischen Grenzfall [3] als iterative Abbildung, als Poincaré-Abbildung her. Die MQDT selbst kann als quantenmechanische Poincaré-Abbildung Poincaré-Abbildung [4, 5] interpretiert werden.

Meine Dissertation basiert auf diesen Arbeiten und begann mit der Frage, was beim Auftreten der “clear zones” in der klassischen Mechanik passiert. Eine Vorstellung war, dass das klassische Modell Chaos aufzeigen würde und somit das Eigenwertspektrum auf Hinweise dieses klassischen Chaos zu untersuchen sei. Dieser statistische Ansatz führte zu unbefriedigenden Ergebnissen. Es wurde klar, dass wesentliche Teile des Systemverhaltens unverstanden und zum Teil falsche Annahmen vorhanden waren. Es zeigte sich, dass die “clear zones” eher mit regulärem statt chaotischen Situationen zusammenhängen. Dies wurde aber erst klar, als der statistische Ansatz fallengelassen und die Eigenwertdynamik untersucht wurde. Die Eigenwertdynamik untersucht in unserem Fall die Kopplung des Rydberg-Elektrons an den anisotropen Potentialanteil des Kerns. Das besondere ist, dass wir die Quantenzahlen ν_J der Elektronenergie betreffend einem “standardisierten” Kern mit Kerndrehimpuls $N = J$, mit J als Gesamt-

drehimpuls des Systems, berechnen. Dieser Wechsel vom aktuellen System in ein "normiertes" System erlaubt uns erst die Parallelität der Entwicklung in der Poincaré-Abbildung und der Quantenmechanik als Funktion der Energie zu verstehen. Die grundlegenden Eigenschaften des linearen Rydberg-Molekül als Funktion der Energie sind bereits im Rydberg-Atom enthalten. Wir betrachten das Rydberg-Atom als ungestörtes System. Das lineare Rydberg-Molekül entspricht dann einem durch den anisotropen Potentialanteil gestörten System. Somit haben wir einerseits die Vernetzung Rydberg-Atom und Rydberg-Molekül und andererseits die Parallelität der Entwicklung in der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik. Diese starke Verwebung führte zum unterschiedlichen Aufbau der Kapitel "Theorie der Rydberg-System" und "Ergebnisse zu den Rydberg-Systemen". Das "Theorie"-Kapitel versucht der Vernetzung zwischen Rydberg-Atom und Rydberg-Molekül gerecht zu werden und behandelt beide Fälle in den Unterkapiteln "klassische Mechanik" bzw. "Quantenmechanik" der Rydberg-System. Das "Ergebnis"-Kapitel orientiert sich an der Parallelität der Ergebnisse zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik, weshalb zuerst das Rydberg-Atom für beide Fälle behandelt wird und anschließend das Rydberg-Molekül. Doch auch in den Ergebnissen wird die Verbindung Rydberg-Atom und Rydberg-Molekül Rechnung getragen, in dem die Ergebnisse zum klassischen Rydberg-Molekül mit denen der Quantenmechanik des Rydberg-Atoms verglichen werden.

Die Suche eines geeigneten statistischen Ansatzes war frustrierend, da sich keine brauchbaren Resultate ergaben. Die Analyse der Eigenwertdynamik hingegen führte zu einer wahren Flut von Ergebnissen, welche auch klar interpretierbar sind. Für die Eigenwertdynamik berechnete ich ungefähr 100'000 Eigenwerte pro Eigenfunktionsymmetrie (+, -) und pro Kopplungsstärke zwischen Elektron und dem anisotropen Potentialanteil des Moleküls. Die Dynamik wurde dann aus den Eigenwerten für 1000 verschiedenen Kopplungsstärken aufgebaut. Diese Datenmenge wurde in einer *MySQL* Datenbank gespeichert und hauptsächlich mit der Software *R* analysiert. *R* ist eine Open Source Variante der Sprache *S* von Bell Laboratories und kann als "A Programming Environment for Data Analysis and Graphics" betrachtet werden. Die Flut von Ergebnissen hat die Konsequenz, dass nicht alles analysiert werden konnte.

Diese Arbeit stellt einen guten Startpunkt für weiteren Untersuchungen dar, da die grundlegende Systematik im Spektrum dargestellt wird.

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt die klassische und quantenmechanische Beschreibung des Rydberg-Atoms und des linearen Rydberg-Moleküls, mit jeweils rotierendem Kern bzw. Molekül. Es werden nur gebundene Zustände, d.h. solche mit einer negativen Elektronenenergie, betrachtet. Ausgangspunkt ist ein empirisches Modell des Rydberg-Systems, im Gegensatz zum Ansatz mittels einer Hamiltonfunktion.

Das Rydberg-System ist charakterisiert durch die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} und der Gesamtenergie E

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{L} \quad (1)$$

$$E = B\mathbf{N}^2 - \frac{1}{2\nu_N^2} = B\mathbf{J}^2 - \frac{1}{2\nu_J^2}. \quad (2)$$

Der Kerndrehimpuls \mathbf{N} bestimmt mit der spektroskopischen Konstante $B = 1/(2I)$ (I. . . Kern-Trägheitsmoment) die Rotationsenergie $B\mathbf{N}^2$ des Kerns.

Das Rydberg-Elektron besitzt den Drehimpuls \mathbf{L} und die Energie $\frac{-1}{2\nu_N^2}$. Im Fall des Rydberg-Atoms entspricht ν_N der Hauptquantenzahl $n \in \mathbb{N}$ und sonst gilt $\nu_N \in \mathbb{R}^+$. Gleichung (2) stellt die Transformation des aktuellen Systems in ein analoges System mit "standardisiertem" Kerndrehimpuls ($N = J$) dar. Dabei erhalten wir für die entsprechenden Elektronenenergie einen ν_J -Wert.

Beide Rydberg-Systeme werden in der klassischen Mechanik als Poincaré-Abbildungen $p : (\alpha_n, \beta_n) \rightarrow (\alpha_{n+1}, \beta_{n+1})$ des Drehimpulses $\mathbf{L}(\alpha, \beta)$ des Elektrons in einem kernbasierenden und somit rotierenden Koordinatensystem (\mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem) beschrieben. Dabei wird \mathbf{L} nach jedem Umlauf abgebildet und der α ist der Winkel zwischen \mathbf{L} und \mathbf{N} .

Die Eigenwerte ν_J der Quantenmechanik beider Systeme werden mittels der, als quantenmechanische Poincaré-Abbildung interpretierten, "Multichannel Quantum Defect Theory" (MQDT) ermittelt. Im Rydberg-Atom entsprechen die ν_J den Werten aus Gleichung (2). Husimiplots ermöglichen die Lage der Eigenfunktionen mit den Strukturen in der Poincaré-Abbildung zu vergleichen.

Das Rydberg-Atom Die klassische Mechanik des Rydberg-Atoms entspricht dem Keplerproblem mit rotierendem Zentralkörper und der Projektion von \mathbf{L} auf \mathbf{N} bzw. α als Konstante der Bewegung. Die Poincaré-Abbildung ist gegeben als $p : (\alpha_n, \beta_n) \rightarrow (\alpha_n, \beta_n + 2\pi\omega)$ mit der Windungszahl $\omega = T_e/T_N = 2BN\nu_N^3$ und den Perioden des Elektrons T_e und des Kern T_N . Da der Wert von N vom Winkel α zwischen \mathbf{L} und \mathbf{N} abhängt, ergibt sich eine α -abhängige Windungszahlverteilung. Die Form der Verteilung selbst ist abhängig von ν_N bzw. der Energie. Im einem Laborkoordinatensystem beschreibt das Elektron eine Ellipsenbahn,

während im verwendeten \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem eine Rosettenbahn entsteht. Diese Rosettenbahn ist nur für rationale Windungszahlen ($\omega = \frac{r}{s}$, $r, s \in \mathbb{N}$) geschlossen. In diesem Fall durchstösst das Elektron s -mal die Kernregion und die Achse der Ellipse umläuft r -mal den Kern. Wir sprechen dann von einem s -Orbit und die zugehörigen Punkte in der Poincaré-Abbildung sind die periodischen Punkte s -ter Ordnung.

Das ν_J -Spektrum der Quantenmechanik zeigt Resonanzen, d.h. gleiche Eigenwerte ν_J auf Basis verschiedener Hauptquantenzahlen n und verschiedener Drehimpulse \mathbf{N} . Diese $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen, wobei Δn die Differenz in n und Δm die Differenz in der Projektion m von \mathbf{L} auf \mathbf{N} bzgl. der beiden Eigenwerte darstellt, zeigen Parallelitäten in ihrem Verhalten zu den rationalen Windungszahlen der klassischen Beschreibung. Insbesondere stimmt das Δm der Resonanz mit dem s des sich an der Position befindenen s -Orbits, im Rahmen der Unschärfe der Quantenmechanik, überein.

Das lineare Rydberg-Molekül Im Rydberg-Molekül findet eine Wechselwirkung des Rydberg-Elektrons mit dem anisotropen Potentialanteil des Kerns bzw. Moleküls statt, welche ein Energietransfer zwischen Elektron und Molekül darstellt.

Die Poincaré-Abbildung enthält nun zwei Terme f und g , welche die Wechselwirkung beschreiben und lautet $p : (\alpha_n, \beta_n) \rightarrow (\alpha_n + f, \beta_n + 2\pi\omega + g)$. Die Störung erzeugt nun eine β -Abhängigkeit der Windungszahlverteilung, was zur Bildung von Inselstrukturen in der Poincaré-Abbildung führt. Die periodischen Punkte der Poincaré-Abbildung nehmen einen der zwei Zustände “elliptisch” oder “hyperbolisch” an, wobei dieser durch die Umgebung des Punktes selbst bestimmt wird. Um elliptische s -Orbits bilden sich Inselstrukturen (KAM-Inseln), welche durch eine Separatrix begrenzt wird. Die “Endpunkte” oder “Schnittpunkte der Separatrizen” bilden dann die Punkte der hyperbolischen s -Orbits. Die Änderung der Windungszahl-Verteilung als Funktion von ν_J bewirkt, dass sich die Zustände der Pole der Poincaré-Fläche ebenfalls ändern. Die Pole selbst bilden, aufgrund der Geometrie der Poincaré-Fläche, immer einen Fixpunkt der Poincaré-Abbildung, weshalb wir von Pol-Fixpunkten sprechen. Die KAM-Inseln der Pol-Fixpunkte zerfallen durch Bifurkation, wobei elliptische s -Orbits erster oder zweiter Ordnung ($s = 1, 2$) ausgestossen werden. Bei der Absorption von elliptischen s -Orbits erster oder zweiter Ordnung durch die Polen, bilden sich Pol-KAM-Inseln. Diesen Prozess nennt man Umkehrbifurkation. Die Zustände ändern sich auch durch Ausstossen und Aufnehmen von hyperbolischen s -Orbits erster oder zweiter Ordnung, wobei eine KAM-Insel durch Volumenexpansion entsteht bzw. Volumenkontraktion verschwindet.

In der Quantenmechanik bewirkt die Wechselwirkung, dass ν_N reell wird und die Eigenwertdynamik Strukturen aufzeigt. Diese Strukturen korrespondieren mit dem Rhythmus, in dem sich die Zustände der Pol-Fixpunkte der Poincaré-Abbildung als Funktion von ν_J ändern. Ebenfalls ist die Wirkung der s -Orbits auf die Eigenwerte im Resonanzfall beobachtbar. Die Analyse der relativen Phasengeschwindigkeit der MQDT offenbart einen direkten Blick auf die Resonanzen zwischen entsprechenden Eigenfunktionen und somit auf die Bewegung der s -Orbits in der Poincaré-Fläche als Funktion von ν_J . Dadurch kann die Dynamik in der Poincaré-Abbildung als Funktion von ν_J , mit der entsprechenden Unschärfe der Quantenmechanik, vorausgesagt werden. Das Auftreten von

Chaos in der klassischen Beschreibung korrespondiert mit starken Störungen im Muster der relativen Phasengeschwindigkeit.

Ausblick Diese Arbeit stellt einen guten Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen betreffend Rydberg-Systeme dar, da das Grundverständnis über die Abläufe im Eigenwert-Spektrum mit der Dynamik auf der Poincaré-Fläche in Zusammenhang gebracht wird.

Für Untersuchungen im Rahmen der semiklassischen Physik, kann diese Arbeit, da sie auf einem konkreten Modell basiert, zum Verständnis des Übergangs zwischen Quantenmechanik und klassischer Mechanik beitragen. Dies bezüglich muss aber noch einige Arbeit geleistet werden.

Kapitel 1

Theorie der Rydberg-Systeme

1.1 Einleitung

Ein Rydberg-System besteht aus einem positiv geladenen Kern und einem hoch angeregten Elektron. In dieser Arbeit betrachten wir den Fall eines gebundenen Elektrons, welches eine Keplerbahn, d.h. eine Ellipse mit grosser Ausdehnung, und eine negative Energie besitzt. Der Kern kann ein Atom oder Molekül sein und wird von den Kernelektronen gleichmässig abgeschirmt, so dass in grosser Distanz nur noch eine positive, sphärisch-symmetrische Gesamtladung von “+1” wahrnehmbar ist.

Unser Rydberg-Molekül ist ein lineares, rotierendes Molekül, welches nur Rotationsenergie besitzt, also keine Molekülschwingungen ausführt. Das lineare Molekül Dinatrium Na_2 , welches von Labastie *et.al.* [1] untersucht wurde, besitzt diese Geometrie. Die quantenmechanische Beschreibung des Rydberg-Moleküls erfolgt mittels der “Multichannel Quantum Defect Theory”, kurz MQDT, deren klassischer Grenzfall durch Lombardi *et.al.* [3] veröffentlicht wurde.

Aufgrund der Anschaulichkeit beginnen wir mit der klassischen Beschreibung und wenden uns später der Quantenmechanik zu. Desweiteren behandeln wir jeweils zuerst das Rydberg-Atom als Vorstufe zum linearen Rydberg-Molekül.

1.2 Klassische Mechanik der Rydberg-Systeme

In diesem Abschnitt legen wir die Grundlagen zur Beschreibung von Rydberg-Systemen und wenden dann diese auf das Rydberg-Atom und das lineare Rydberg-Molekül an. Zu diesem Zweck besprechen wir zuerst das allgemeine Modell mit seinen Annahmen und seiner Beschreibung als Poincaré-Abbildung.

1.2.1 Allgemeines Modell

Es existieren verschiedene Ansätze für die Beschreibung eines Rydberg-Systems. Im ersten Moment würden wir vielleicht eine Echtzeit-Flugsimulation entwerfen. Das Elektron folgt seiner Bahn und wechselwirkt mit dem Potential des Kerns. Auf dem Weg von einem äusseren Punkt des Orbits zum Kern, wird das Elektron so stark beschleunigt, dass die Wechselwirkung in einer sehr kurzen Zeit stattfindet, verglichen mit dem Zeitbedarf für den äusseren Teil des Orbits.

Somit verbrauchen wir viel Rechenzeit für uninteressante Bewegungen, weshalb wir einen anderen Ansatz wählen.

1.2.1.1 Zwei Wechselwirkungssphären

Die hohe Geschwindigkeit des einfliegenden Elektrons lässt dem Kern keine Zeit zu reagieren¹ und es resultiert eine kurzreichweitige Streuung am anisotropen Teil des Potentials.

Wir nehmen an, dass es zwei Wechselwirkungssphären gibt und definieren einen Abstand r_0 vom Kernmittelpunkt aus, der diese Sphären trennt. In der äusseren Sphäre wirkt ein fast sphärisch-symmetrisches Potential auf das Elektron. Wir approximieren dieses Potential durch ein Coulomb-Potential und nennen diese Sphäre “Region **B**” oder “Coulomb-Region”. In der inneren Sphäre findet die Wechselwirkung des Elektrons mit dem anisotropen Potentialanteil des Kerns statt. Wir beschreiben diese Wechselwirkung als Kollision bzw. Streuung und nennen diese Sphäre “Region **A**” oder “Kollisions-Region”. Die Form des anisotropen Potentialanteils definiert das genaue Streuverhalten. Das Rydberg-Atom erzeugt ein reines Coulomb-Potential, während das lineare Rydberg-Molekül ein zylinder-symmetrisches Potential besitzt, welche für grosse Entfernung durch ein Coulomb-Potential approximiert wird.

Diese zwei Regionen bedürfen zweier Koordinatensysteme, um die jeweilige Wechselwirkung angemessen zu beschreiben.

1.2.1.2 Zwei Koordinatensysteme

Für die Definition beider Koordinatensysteme gehen wir vom linearen Rydberg-Molekül aus und verknüpfen beide Koordinatensysteme mit dem Drehimpuls \mathbf{N} und der Symmetrieachse $\hat{\mathbf{M}}$ des Rydberg-Moleküls (Abbildung 1.1). Durch die Abgeschlossenheit des Systems ist der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} konstant und wir beschreiben das System mittels des Drehimpulses \mathbf{L} des Elektrons. Beide Koordinatensysteme sind mit dem Molekül verknüpft und rotieren daher in einem Laborkoordinatensystem. Die Entwicklung des Systems in der Region **B** wird im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem beschrieben, in welchem die Richtung des Drehimpuls \mathbf{L} des Elektrons durch die Winkel α und β festgelegt ist. Die Wechselwirkung in der Region **A** wird im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem beschrieben, in welchem die Richtung von \mathbf{L} durch die Winkel φ und ϑ festgelegt wird.

Wir beschreiben das System als Poincaré-Abbildung und leiten im Folgenden hierfür die Poincaré-Fläche her.

1.2.1.3 Poincaré-Fläche

Die Poincaré-Fläche definieren wir ausgehend von den Drehimpulse-Komponenten

$$N^2 \quad (\varphi_N, \vartheta_N) \quad \text{Kerndrehimpuls,} \quad (1.1)$$

$$L^2 \quad (\varphi_L, \vartheta_L) \quad \text{Elektrondrehimpuls,} \quad (1.2)$$

$$J^2 \quad (\varphi_J, \vartheta_J) \quad \text{Gesamtdrehimpuls,} \quad (1.3)$$

mit dem Betragsquadrat des Drehimpulses und den Winkeln (φ, ϑ) in einem beliebigen Laborkoordinatensystem. Der konstante Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} und

¹Dies entspricht der Born-Oppenheimer-Approximation in der Quantenmechanik.

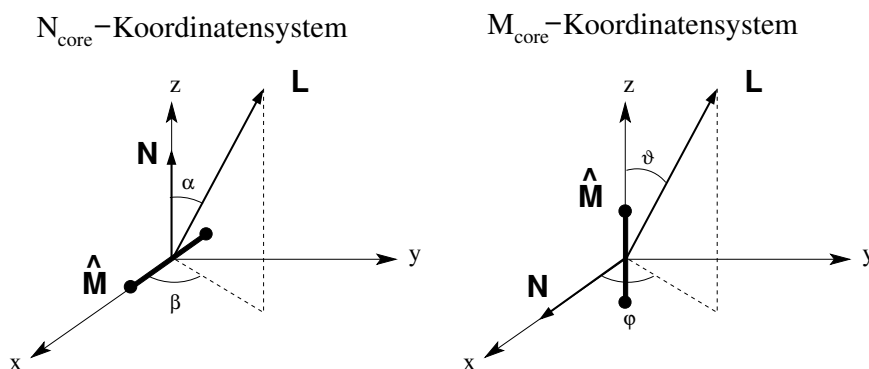


Abbildung 1.1: Koordinatensysteme: Das \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem (links) wird für den Coulombschritt und das \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem (rechts) für den Kollisionsschritt verwendet. Im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem zeigt die z -Achse entlang des Eigendrehimpulses des Kerns und die x -Achse entlang der Molekülsymmetrieachse $\hat{\mathbf{M}}$. Das \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem wird durch Drehung des \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem um die y -Achse und anschließender Spiegelung gewonnen.

sein Quadratsbetrag sind definiert als

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{L}, \quad (1.4)$$

$$J^2 = N^2 + L^2 + 2\mathbf{N}\mathbf{L} = N^2 + L^2 + 2NL \cos(\alpha). \quad (1.5)$$

Die Verwendung des \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystems fixiert die Variablen (φ_N, ϑ_N) und definiert die Winkel von \mathbf{L} als (α, β) . Ist \mathbf{L} und J^2 vorgegeben, so wird N^2 durch (1.5) festgelegt. Schlussendlich bleibt uns als Variablen nur \mathbf{L} , d.h. L^2 und die Winkel (α_L, β_L) .

Wir nehmen nun an, dass L^2 durch die Kollision nicht verändert wird, welches durch Experimente [1, 6] bestätigt wurde. Die Gültigkeit der Annahme beruht darauf, dass die Aufspaltung zwischen verschiedenen elektronischen L^2 Niveaus durch den sphärisch-symmetrischen Anteil des Potentials viel grösser ist, als die Aufspaltung zwischen Unterniveaus von L^2 durch den anisotropischen Teil.

Der Drehimpuls \mathbf{L} definiert durch seinen konstanten Betrag eine Kugel, dessen Oberfläche wir als Poincaré-Fläche bezeichnen. Diese besitzt die Koordinaten (α, β) und ist im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem fixiert.

Im Folgenden beschreiben wir die Entwicklung des Rydberg-System als iterative Abbildung (Poincaré-Abbildung) auf der Poincaré-Fläche.

1.2.1.4 Poincaré-Abbildung

Die Dynamik der Systems wird als iterative Abbildung von \mathbf{L} im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem durch

$$\mathbf{L}_{n+1} = \mathbf{R}_{\text{NM}} \mathbf{R}_{\text{col}} \mathbf{R}_{\text{MN}} \mathbf{R}_{\text{Coul}} \mathbf{L}_n, \quad (1.6)$$

mit den Schritten

- \mathbf{R}_{Coul} : Bewegung in der Coulombregion im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem,

- \mathbf{R}_{col} : Kollision in der Kollisionsregion im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem und
- \mathbf{R}_{MN} bzw. \mathbf{R}_{NM} : Transformationen zwischen den verwendeten Koordinatensystemen

realisiert. Diese iterative Form erlaubt uns den Zustand des Systems an jedem beliebigen Punkt zu untersuchen, wobei immer die ‐Durchlauforientierung‐ des Elektrons klar festgelegt ist. Mit ‐Durchlauforientierung‐ ist gemeint, dass das Elektron die Poincaré-Fläche immer in der gleichen Richtung durchstösst. Diese klare Richtungsunterscheidung ist die Bedingung, welche eine Poincaré-Abbildung erfüllen muss. Die Poincaré-Fläche wird auch als ‐surface of intersection‐ bezeichnet.

Coulombbewegung im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem Die Bewegung von \mathbf{L} im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem ist denkbar einfach. Der Drehimpuls \mathbf{L} ist eine Konstante der Bewegung eines Elektrons in einem Coulomb-Potential und somit ist seine Richtung in einem Laborkoordinatensystem konstant. Da sich das \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem aber bezüglich dem Laborkoordinatensystem um die Achse \mathbf{N} dreht, dreht sich auch \mathbf{L} im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem um die Achse \mathbf{N} . Das heisst, dass \mathbf{R}_{Coul} eine Präzession von \mathbf{L} um \mathbf{N} mit dem Präzessionswinkel $\delta\beta$ beschreibt. Somit ist nur noch der Winkel α , bzw. die Projektion m von \mathbf{L} auf \mathbf{N} , eine Konstante der Bewegung im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem. Die Bewegung ist 2π -periodisch in β und 1-periodisch in der Windungszahl ω , wenn $\omega = \frac{\delta\beta}{2\pi}$ gilt. Im Falle der Abwesenheit eines anisotropen Potential des Kerns, also einer Bewegung im Coulombpotential, haben wir als Poincaré-Abbildung

$$\alpha_{n+1} = \alpha_n \quad (1.7a)$$

$$\beta_{n+1} = \beta_n + 2\pi\omega(\alpha_{n+1}), \quad (1.7b)$$

wobei wir angenommen haben, dass der Präzessionswinkel $\delta\beta$ und somit ω eine Funktion von α ist. Diese Abbildung bezeichnet man als ‐twisted‐ [7]. Im Fall, dass wir α durch die Projektion m von \mathbf{L} auf \mathbf{N} , d.h. $m = L \cos \alpha$, ersetzen, ist die Abbildung volumenerhaltend und somit im zweidimensionalen Fall symplektisch [7, 8].

Kollisionsbewegung im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem Die Bewegung von \mathbf{L} im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem ist abhängig vom jeweiligen anisotropen Potentialanteil des Kerns. Im Allgemeinen wird sich die Kollision als Veränderung in α und β auswirken, was zur Folge hat, dass α keine Konstante der Bewegung mehr ist. Wir erhalten als Poincaré-Abbildung für ein Rydberg-System mit anisotropem Potentialanteil des Kerns

$$\alpha_{n+1} = \alpha_n + f(\alpha_n, \beta_n) \quad (1.8a)$$

$$\beta_{n+1} = \beta_n + 2\pi\omega(\alpha_n) + g(\alpha_n, \beta_n). \quad (1.8b)$$

Hier sind f und g durch den anisotrope Potentialanteil festgelegt.

Durch die Einführung eines Kopplungsparameters K wird der Einfluss des anisotropen Potentialanteils auf die Dynamik skalierbar. Somit beschreibt die Abbildung (1.7) die ungestörte Bewegung des Systems, während (1.8) das gestörte System beschreibt. Dies ist der Grund, weshalb wir die Dynamik des Systems im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem darstellen. Im folgenden studieren wir die Eigenschaften der ungestörten und gestörten Poincaré-Abbildung.

1.2.1.5 Dynamik der Poincaré-Abbildung

Wir beschränken uns hier auf das für uns Wesentliche und verweisen für weitere Informationen auf das Buch von Lichtenberg und Liebermann [8].

Ungestörtes System Je nach Windungszahl ω kehrt ein System, dessen Zustand durch einen Punkt in der Poincaré-Fläche beschrieben wird, nach endlich vielen Abbildungen wieder in seinen Ursprungszustand zurück (periodischer Punkt) oder nicht. Ein periodischer Punkt $p(\beta, \alpha)$ ist somit durch die Beziehung

$$p = A^s p \quad s \in \mathbb{N}, \quad (1.9)$$

mit "A" als Poincaré-Abbildung gekennzeichnet. Nach s -maliger Iteration ist das System wieder am Ausgangspunkt angelangt, wobei wir von einem Punkt s -ter Ordnung sprechen. Die entsprechende Windungszahl ω ist rational und gegeben als $\omega = \frac{r}{s}$ mit $r, s \in \mathbb{N}$. In Abbildung (1.2) sind für die Fälle $s = 2$ und $s = 4$ die entsprechenden Situationen dargestellt. Nicht periodische Punkte besitzen eine irrationale Windungszahl und nehmen alle möglichen Werte von β ein.

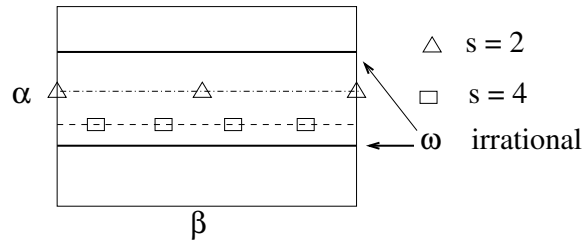


Abbildung 1.2: Periodische und nicht periodische Punkte der Poincaré-Abbildung. Periodische Punkte besitzen eine rationale Windungszahl $\omega = \frac{r}{s}$ mit $r, s \in \mathbb{N}$. Durch die 2π -Periodizität von β erscheinen in unserem Fall für $s = 2$ drei Punkte (\triangle). Nicht periodische Punkte besitzen eine irrationale Windungszahl und nehmen jeden möglichen Wert von β an, d.h. sie erzeugen im Grenzfalle unendlich vieler Iterationen eine Linie.

Rationale Windungszahlen bedeuten, dass das Elektron die Sphäre s -mal in der entsprechenden Richtung durchstößt und der Radiusvektor des Elektrons den Kern r -mal vollständig umläuft, bevor es die ursprüngliche Position wieder erreicht hat (Abbildung 1.3). Somit besitzt das Elektron eine geschlossene Bahn, einen s -Orbit.

Alle 1-Orbits sind Fixpunkte der Abbildung. Da die Poincaré-Fläche eine Sphäre darstellt, sind die Pole ($\alpha = 0$ bzw. π), unabhängig deren Windungszahl, immer Fixpunkte. Zur sprachlichen Unterscheidung dieser "topologischen" Fixpunkte von den anderen möglichen Fixpunkten, wollen wir die ersteren Pol-Fixpunkte und die letzteren einfach Fixpunkte oder 1-Orbits nennen.

Die Windungszahl ist, im ungestörten Fall, eine stetige Funktion von α . Zur Abschätzen der "Musters" der periodischen Punkte in der Poincaré-Fläche ist eine Ordnung der rationalen Zahlen nach aufsteigendem Wert von grossem Nutzen. Diese Möglichkeit bietet uns der sogenannte Fareybaum.

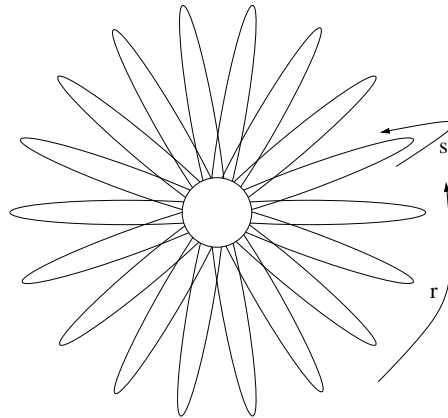


Abbildung 1.3: Die Elektronen besitzen in einem Coulombpotential geschlossene Ellipsen als Bahnen. Als Konsequenz der Rotation des \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem bezüglich eines Laborkoordinatensystems beschreiben die Elektronen im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem präzessierende Ellipsenbahn. Im Fall einer rationalen Windungszahl $\omega = \frac{r}{s}$ erreichen die Elektronen nach s Perioden die Ausgangsposition wieder. Währenddessen hat der Elektronenradius den Kern r -mal umrundet.

Fareybaum Die Methode von Farey [9] erzeugt eine aufsteigende Folge von rationalen Zahlen und gibt jeder Zahl eine Ordnungsnummer. Die Ordnungsnummer entspricht dem Schritt an dem die rationale Zahl berechnet wird. Die Methode kann am besten als “verbotene Bruchaddition” bezeichnet werden (Abbildung 1.4). Wir beginnen mit den natürlichen Zahlen in Bruchform ($\frac{r}{1}$, $r \in \mathbb{N}$)

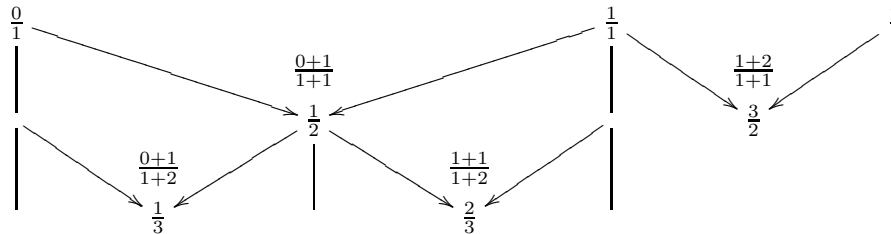


Abbildung 1.4: Berechnungsschema für den Fareybaum. Zwei benachbarte Brüche werden “addiert” durch die separate Addition ihrer Zähler und Nenner, deren Summe den Zähler bzw. Nenner des neuen Bruchs bilden.

als Fareymenge \mathbb{F} . Zwei benachbarte Brüche werden “addiert”, indem die beiden Nenner addiert werden und den neuen Nenner bilden. Ebenso wird der neue Zähler als Summe der beiden Zähler erzeugt. Die neu erhaltene, rationale Zahl wird in die Menge \mathbb{F} aufgenommen und bei weiteren Additionen berücksichtigt. Die Stelle, an der eine bestimmte, rationale Zahl entsteht, wird Ordnung genannt. Stellen wir nun die Ordnung als Funktion des Wertes der rationalen Zahl dar, so erhalten wir die, in Abbildung (1.5), gezeigte Baumstruktur. Betrachten wir die rationalen Zahlen bis zu einer bestimmten Farey-Ordnung, so sehen wir, dass zwischen den rationalen Zahlen unterschiedlich viel “Platz” vorhanden ist. Dies bedeutet auf das Elektron bezogen, dass die periodischen Orbits verschieden

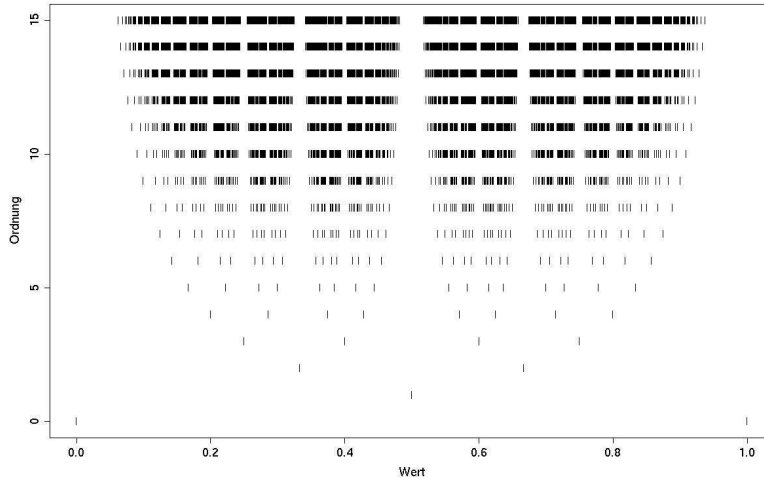


Abbildung 1.5: Farey-Baum: Rationale Zahlen im Bereich von $[0 \dots 1]$ mit einer Ordnung von bis zu 15. Es ist klar eine Baumstruktur erkennbar.

weit, in ω , auseinander liegen.

Die rationalen Zahlen besitzen eine Periodizität von 1, was bedeutet, dass zwischen zwei ganzen Zahlen immer wieder die gleiche Struktur anzutreffen ist.

Wirkungswinkel und Tori Die Abbildung (1.2) kann auch in sogenannten Wirkungswinkel formuliert werden. In unserem Fall ist die Wirkung I gegeben als $I = L \cos(\alpha) + L$, damit sie nicht negativ ist, und der Winkel als β . Die Wirkung ist daher eine Erhaltungsgrösse und die Abbildung lautet

$$I_{n+1} = I_n \quad (1.10a)$$

$$\beta_{n+1} = \beta_n + 2\pi\omega(I_{n+1}), \quad (1.10b)$$

Fassen wir nun die Wirkung als Radius, da $I \geq 0$, einer Polarkoordinaten-Darstellung mit dem Polarwinkel β auf, so erhalten wir Abbildung (1.6). Der eine Pol-Fixpunkt bildet den Ursprung, während der andere zum abschliessenden Kreis "aufgeblasen" wurde. Orbits mit einer irrationalen Windungszahl bilden konzentrische Kreise um den Ursprung, während s -Orbits auf konzentrischen Kreisen liegen, aber diese nicht vollständig bedecken. Da die Orbits die Poincaré-Fläche durchstossen und auf konzentrischen Kreisen liegen, können die Letzteren als Schnittbilder von Tori mit der Poincaré-Fläche betrachtet werden. Man kann sich vorstellen, dass sich das System auf einem zweidimensionalen Torus bewegt, dessen einer Radius gleich der Wirkung I ist (Abbildung 1.7). Die Windungszahl hängt nun mit der Anzahl Windungen des Orbits um den entsprechenden Torus zusammen, was auch den Ursprung ihres Names erklärt. Ein s -Orbit mit der Windungszahl $\omega = \frac{r}{s}$ winden sich ω -mal in θ -Richtung pro Umlauf in β -Richtung. Somit wird nach s -maligem Umlauf in θ -Richtung der Startpunkt nach r -maligem Umlauf in β -Richtung wieder erreicht. Da s mit der Periode des Elektrons auf seinem Orbit zusammenhängt, hängt auch θ mit der Periode zusammen. Eine Periode des Elektrons entspricht dabei $\theta = 2\pi$. Ebenso

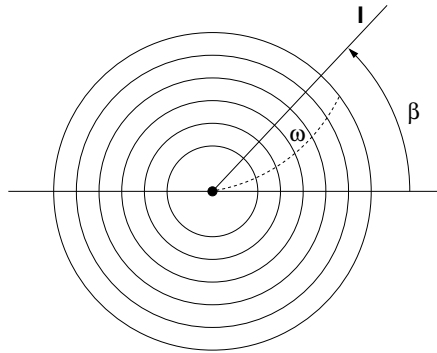


Abbildung 1.6: Die Poincaré-Fläche in Polarkoordinaten-Darstellung mit Wirkung I als Radius und β als Polarwinkel. Irrationale Orbits erzeugen Kreise, während s -Orbits auf Kreisen liegen, diese aber nicht vollständig bedecken.

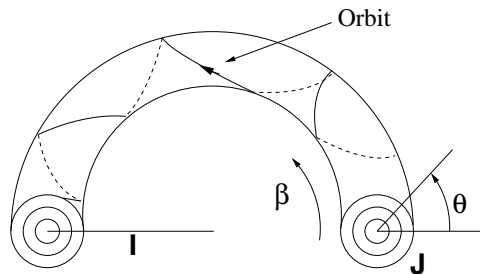


Abbildung 1.7: Ein zweidimensionaler Torus wird durch zwei Paare von Wirkungswinkel-Koordinaten (J, θ) und (I, β) definiert. Das System folgt einem Pfad, welcher auf einem Torus mit den konstanten Wirkungen (J, I) liegt. Die Winkel (θ, β) ändern sich während dem Umlauf.

hängt β mit dem r -maligen Umrunden des Elektronradius um den Kern zusammen. Was klar ist, da ja die Windungszahl der auf das Elektron übertragenen Rotation des \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem im Laborsystem entspricht. Die Orbits mit irrationaler Windungszahl ω überdecken die Tori vollständig, da sie keine geschlossenen Bahnen darstellen.

Im gestörten System werden Tori gestört und im Extremfall zerstört, wobei sich gewisse s -Orbits als Zentren neuer Tori entpuppen.

Gestörtes System Das durch den anisotropen Potentialanteil gestörte System ist in Winklungswinkelkoordinaten (I, β) gegeben als

$$I_{n+1} = I_n + f(I_n, \beta_n, K) \quad (1.11a)$$

$$\beta_{n+1} = \beta_n + 2\pi\omega(I_{n+1}) + g(I_{n+1}, \beta_n, K). \quad (1.11b)$$

mit den zusätzlichen Verschiebungen f in I , g in β und der Kopplung K des Elektrons an den anisotropen Potentialanteil. Hier ist nun die Wirkung I keine Erhaltungsgrösse mehr. Da das \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem sich an der Symmetrieachse des Kerns resp. Moleküls orientiert, besitzt die Störung eine Symmetrie bezüglich dieser Achse. Aufgrund der Symmetrie der Störung kann sich die Situation in Abbildung (1.8) ergeben. Dabei liegt der Orbit auf einer invarianten

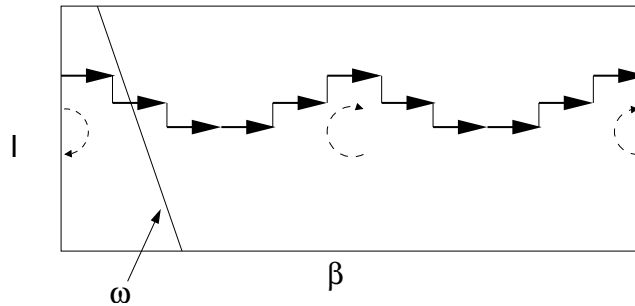


Abbildung 1.8: Möglicher Pfad in der Poincaré-Abbildung aufgrund einer symmetrischen Störung.

Fläche, welche sich aus einem Torus gebildet hat.

Im ungestörten System lässt sich die Position der s -Orbits aufgrund der Windungszahl-Verteilung klar bestimmen. Die Reihenfolge wird dabei durch den Fareybaum bestimmt. Im gestörten System wird die Windungszahl-Verteilung durch g in (1.11b) verändert. Die neue Windungszahl-Verteilung ergibt sich als $\omega + \frac{g(\beta)}{2\pi}$ und ist eine Funktion von β . Ein System wechselt nun, aufgrund von f in (1.11a), zwischen verschiedenen Windungszahlen in dieser neuen Windungszahl-Verteilung. Somit ist die Windungszahl des Orbits als Mittelwert über i Entwicklungsschritte zu berechnen. Im Fall eines periodischen Orbits ist i endlich. Im Grenzfall $i \rightarrow \infty$ besitzen alle Punkte eine mittlere, rationale Windungszahl, weil sich ein Punkt mit irrationalem ω um einen Punkt mit rationaler Windungszahl windet. Dieses Umwinden erzeugt die so genannten KAM-Inseln (Figur 1.9). Diese KAM-Inseln werden durch das KAM-Theorem von Kolomogorov, Arnold und Moser beschrieben. Das Theorem wurde ursprünglich von Kolomogorov (1954) postuliert und von Arnold (1963) und Moser unter verschiedenen Einschränkungen geprüft. Ausgehend von den Tori im Phasenraum des ungestörten Falles (Abbildung 1.10, links) bleiben im gestörten Fall, für die meisten Anfangsbedingungen, invariante Flächen bestehen. Diese invarianten Flächen bilden Tori, welche ebenfalls von der Poincaré-Fläche geschnitten werden (Abbildung 1.10, rechts). Diese Schnittflächen der Tori bilden KAM-Kurven (Abbildung 1.9), welche ihrerseits die KAM-Inseln formen.

Auf der anderen Seite sagt das *Poincaré-Birkhoff Theorem* aus, dass für einige gerade Vielfache von s , z.B. $2ks$ ($k = 1, 2, \dots$) Fixpunkte bzw. periodischen Punkte die Störung überstehen. Hier ist s der Nenner der rationalen

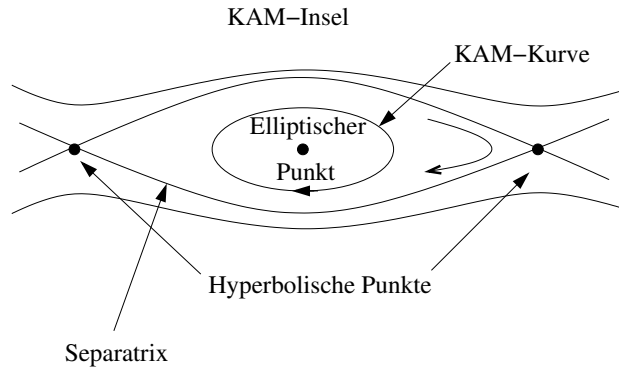


Abbildung 1.9: Die KAM-Insel als Ergebnis des Schnitts der invarianten Flächen.

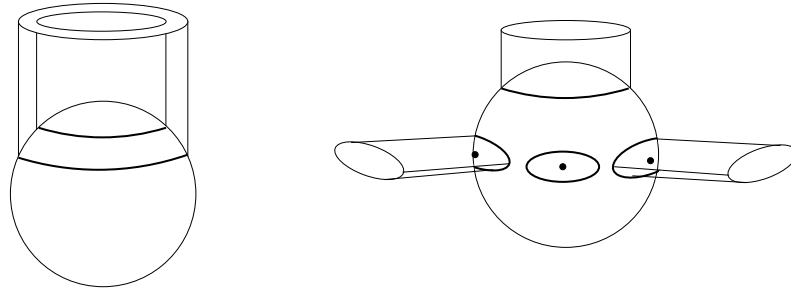


Abbildung 1.10: Links die Torstruktur im ungestörten Fall und rechts der Zerfall und die Bildung invarianten Flächen. Die invarianten Flächen bilden wiederum Tori mit elliptischen periodischen Punkten als Zentren.

Windungszahl $\omega = \frac{r}{s}$. Diese periodischen Punkte der Bewegung dominieren die Strukturen in der Poincaré-Fläche und bilden als elliptische Punkte die KAM-Inselzentren und als hyperbolische Punkte die "Schnittpunkte der Separatrix". Das erste Auftauchen dieser Punkte bezeichnen wir als Primär-Resonanzen und die zugehörigen KAM-Inseln als primäre Inseln. Jede primäre Insel hat selbst eine Windungszahlverteilung mit ihrem Zentrum als ruhender Pol. Aus dieser Windungszahlverteilung resultieren wieder Inseln, welche als sekundäre Resonanzen bezeichnet werden. Auch in KAM-Inseln der sekundären Resonanzen existiert eine Windungszahlverteilung. So folgen immer weitere Resonanzen bis ins Unendliche [8].

KAM-Inseln und Fareybaum Die KAM-Inseln eines s -Orbits bezeichnen wir als KAM-Inselkette. Das Volumen einer KAM-Inselkette hängt mit dem "Platz" zwischen der entsprechenden Windungszahl bis zur nächsten rationalen Windungszahl mit kleinerer Ordnung im Fareybaum.

1.2.2 Das Rydberg-Atom

In diesem Abschnitt formulieren wir das Modell des Rydberg-Atoms. Es herrscht ein reines Coulombpotential vor und die Elektronen besitzen Ellipsen als Bahnen.

In der Quantenmechanik vergleichen wir die Quantenzahlen ν_J in einem System mit "normiertem" Kerndrehimpuls $N = J$. Um eine Verbindung zur klassischen Mechanik herzustellen, formulieren wir eine Parametrisierung der Gesamtenergie ausgehend von diesen ν_J 's. Anschliessend entwickeln wir die Poincaré-Abbildung des Rydberg-Atoms.

1.2.2.1 Parametrisierung der Gesamtenergie

Die Gesamtenergie E des Systems ist gegeben als Summe aus Rotationsenergie des Kerns und der Elektronenenergie

$$E = BN^2 - \frac{1}{2n^2}. \quad (1.12)$$

Die Rotationsenergie BN^2 des Kerns enthält eine spektroskopische Konstante $B = 1/(2I)$ mit dem Kernträgheitsmoment I [10], während die Elektronenenergie $E_e = -1/(2n^2)$ durch die Hauptquantenzahl n definiert ist. Im klassischen Fall herrscht keine Quantisierung, weshalb wir $n \in \mathbb{N}$ durch $\nu_N \in \mathbb{R}^+ \setminus \{0\}$ ersetzen.

Rein formal kann die Parametrisierung der Gesamtenergie als Reduktion der Freiheitsgrade von zwei, N und n in (1.12), auf einen Freiheitsgrad ν_J betrachtet werden. Dies ist nötig, da im Fall des Rydberg-Moleküls N keine Erhaltungsgrösse mehr ist. Durch Gleichsetzung von N mit J und Einführung des Parameters $\nu_J \in \mathbb{R}^+ \setminus \{0\}$ erhalten wir die folgende Darstellung der Gesamtenergie:

$$E = BJ^2 - \frac{1}{2\nu_J^2}. \quad (1.13)$$

Interpretation Eine mögliche Interpretation dieses formalen Prozesses sieht folgendermassen aus. Wir haben für die Gesamtenergie E die Relation

$$BN^2 - \frac{1}{2\nu_N^2} = BJ^2 - \frac{1}{2\nu_J^2} \quad \nu_N, \nu_J \in \mathbb{R}^+ \setminus \{0\}. \quad (1.14)$$

Auf der linken Seite kann die Rotationsenergie BN^2 der Kerns genau $(2L + 1)$ verschiedene Werte für ein gegebenes ν_N annehmen, da der Kerndrehimpuls $N \in \mathbb{Z}$ die Werte $[J - L, J + L]$ besitzen kann. Dies bedeutet aber, dass der Kern, für ein gegebenes ν_N , verschieden schnell rotieren kann. Somit beschreibt die linke Seite die Situation bezüglich eines Laborsystems. Definieren wir nun das \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem und wollen wir für alle Elektronenenergien das gleiche \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem verwenden, so müssen wir für das \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem eine bestimmte Rotationsenergie bezüglich einem Laborkoordinatensystem festlegen. Wir definieren, dass der Kern mit der Energie BJ^2 rotieren soll, da J so oder so für das System festgelegt werden muss. Somit beschreibt die rechte Seite der Gleichung (1.14) alle Elektronenenergie zu einem Kern mit fixer Rotationsenergie BJ^2 . In dieser Darstellung besitzen zwei Systeme mit gleicher Gesamtenergie auch die gleiche Elektronenenergie, was allgemein als Resonanz bezeichnet wird.

Relative Umlaufzeit Der Energie-Parameter ν_J berechnet sich aus der Gleichung (1.14) zu

$$\nu_J = \frac{\nu_N}{\sqrt{1 - 2B\nu_N^2(N^2 - J^2)}}. \quad (1.15)$$

Das *dritte KEPLERSche Gesetz* besagt, dass die Quadrate der Umlaufzeiten T proportional den Kuben der grossen Halbachse a der Ellipsenbahnen sind [11]

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2 = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^3. \quad (1.16)$$

Dabei ist die grosse Halbachse a gegeben durch

$$a = \frac{\alpha}{2|E_e|} = \alpha\nu_N^2 = \alpha\left(\sqrt{(\dots)}\nu_J\right)^2, \quad (1.17)$$

wobei wir die Elektronenenergie $E_e = -1/(2\nu_N^2)$ und die Darstellung von $\nu_N = \sqrt{(\dots)}\nu_J$ verwendet haben. Der Faktor α resultiert aus dem betrachteten Potential. Stellen wir Gleichung (1.16) mit dem Nenner für den Fall $N = J$ auf, so erhalten wir

$$\left(\frac{T_N}{T_J}\right)^2 = \left(\frac{a_N}{a_J}\right)^3 = \left(\frac{\alpha\left(\sqrt{(\dots)}\nu_J\right)^2}{\alpha(\nu_J)^2}\right)^3 = \left(\left(\sqrt{(\dots)}\right)^2\right)^3. \quad (1.18)$$

Dabei haben wir $\nu_N = \nu_J$ für den Fall $N = J$ verwendet. Vertauschen wir nun die Potenzen auf der rechten Seite von Gleichung (1.18), so sehen wir aus

$$\left(\frac{T_N}{T_J}\right)^2 = \left(\left(\sqrt{(\dots)}\right)^3\right)^2, \quad (1.19)$$

dass die dritte Potenz der Wurzel gleich dem Verhältnis der Perioden ist. Oder anders ausgedrückt: "Die relative Periode eines Elektrons bezüglich der Periode zum ν_J -Orbit ist gleich der dritten Potenz des Wurzelterms." Drücken wir nun die Perioden selbst durch die Winkelgeschwindigkeit ω aus, so erhalten wir

$$\frac{T_N}{T_J} = \frac{2\pi\omega_J}{2\pi\omega_N} = \frac{\omega_J}{\omega_N} = \left(\sqrt{(\dots)}\right)^3 = \delta_J^{-1}. \quad (1.20)$$

Wir bezeichnen nun mit δ_J die relative Winkelgeschwindigkeit zur Basis $N = J$. Diese relative Winkelgeschwindigkeit werden wir in der Quantenmechanik als relative Phasengeschwindigkeit wieder antreffen und sie wird, in unseren Ergebnissen zur Quantenmechanik des linearen Rydberg-Moleküls, von unschätzbarem Wert sein.

1.2.2.2 Poincaré-Abbildung des Rydberg-Atoms

Die Poincaré-Abbildung beschreibt die Dynamik des Drehimpulsvektors \mathbf{L} des Elektrons auf der Poincaré-Fläche. Das Elektron bewegt sich auf einer Keplerbahn um den Kern, während dieser rotiert. Die Zeit zwischen zwei Abbildungen der Poincaré-Abbildung entspricht der Periode T_e eines Elektrons auf seiner Bahn. Aus Sicht des Kerns im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem präzessiert \mathbf{L} mit dem Winkel $\delta\beta$ um die \mathbf{N} -Achse. Die Poincaré-Abbildung lautet

$$\begin{pmatrix} \alpha_{n+1} \\ \beta_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_n \\ \beta_n + \delta\beta(\alpha_{n+1}) \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

Der Präzessionswinkel $\delta\beta$ hängt von der Periode T_e des Elektrons auf seiner Bahn und der Periode T_N der Kernrotation ab. In einem Laborkoordinatensystem beschreiben $\delta\beta$ die Drehung des Kerns, da \mathbf{L} konstant ist.

Die Periode T_e ist abhängig von der Elektronenenergie [11] und der Präzessionswinkel $\delta\beta$ ist gegeben als

$$\delta\beta = 2\pi\omega \quad \omega = \frac{T_e}{T_N} \quad T_N = 2\pi(2BN)^{-1} \quad T_e = 2\pi(-2E_e)^{-\frac{3}{2}} \quad (1.22)$$

mit der Windungszahl ω als Verhältnis der Perioden. Wir erhalten als Windungszahl

$$\omega = 2BN\nu_N^3. \quad (1.23)$$

Wir legen fest, dass die zu untersuchende Klasse von Systemen durch die Angabe von B , J und L definiert ist. Somit bleibt uns als Energieparameter ν_J und als Systemvariable die Winkel α und β von \mathbf{L} . Die Poincaré-Abbildung wird folgendermassen initialisiert:

1. Lege B , J und L für die zu untersuchende Klasse von Systemen fest.
2. Fixiere ν_J und berechne die Gesamtenergie E mittels Gleichung (1.13).
3. Wähle $\mathbf{L}(\alpha, \beta)$ und berechne den zugehörigen Kerndrehimpuls N durch

$$N(\alpha) = -L \cos(\alpha) + \sqrt{J^2 - L^2 \sin^2(\alpha)}, \quad (1.24)$$

Die Herleitung befindet sich im Anhang (A.1.1.1).

4. Ermittle ν_N des Elektrons durch

$$\nu_N = \sqrt{\frac{-1}{2(E - BN^2)}}. \quad (1.25)$$

5. Schlussendlich berechnet sich die α -abhängige Windungszahl ω als

$$\omega = 2BN\nu_N^3. \quad (1.26)$$

Die endgültige Poincaré-Abbildung ist dann

$$\begin{pmatrix} \alpha_{n+1} \\ \beta_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_n \\ \beta_n + 2\pi 2BN\nu_N^3 \end{pmatrix}. \quad (1.27)$$

Die Ergebnisse zum Rydberg-Atom befinden sich im Kapitel "Ergebnisse zu den Rydberg-Systemen".

1.2.3 Das lineare Rydberg-Molekül

Das lineare Rydberg-Molekül unterscheidet sich vom Rydberg-Atom durch den zylinderförmigen Kern, welcher einen anisotropischen Potentialanteil in Zylinderform besitzt. Der Kern kann als linearer Kreisel betrachtet werden und nur um eine Achse senkrecht zur Molekülachse rotieren, da das Trägheitsmoment bezüglich der Molekülachse verschwindet [12]. Wie im Rydberg-Atom-Fall besitzt der Kern des Rydberg-Moleküls nur Rotationsenergie, d.h. Schwingungen im Molekül selbst werden nicht berücksichtigt.

Wir besprechen zuerst die physikalischen Situationen, welchen das Elektron ausgesetzt ist, definieren die beiden zur Beschreibung benötigten Koordinatensysteme, besprechen die als Streuung interpretierte Wechselwirkung des Elektrons mit dem anisotropen Potentialanteil und formulieren schlussendlich die Poincaré-Abbildung des linearen Rydberg-Moleküls.

1.2.3.1 Zwei Wechselwirkungs-Regionen

Das Elektron wird auf seinem Weg vom äussersten Punkt des Orbits zum Kern so stark beschleunigt, dass die Kollision mit dem anisotropen Kernpotentialanteil in einer sehr kurzen Zeit stattfindet. Die hohe Geschwindigkeit lässt dem Kern keine Zeit auf das einfliegende Elektron zu reagieren und es resultiert eine kurzreichweitige Streuung. Dieser Sachverhalt lässt die Annahme zu, dass

1. die Streuung augenblicklich passiert und somit die Zeit für eine Iteration der Poincaré-Abbildung gleich der Periode T_e ist.
2. die Wechselwirkung in die zwei Regionen **(A)** oder “Kollisionsregion” und **(B)** oder “Coulombregion” aufgespaltet werden kann.
 - (A)** In der kernnahen Region dominiert der anisotropen, in unserem Fall der zylindersymmetrische, Potentialanteil die Elektronenbewegung. Beim Passieren des Kerns bleibt sowohl L^2 als auch die Projektion von \mathbf{L} auf die Molekülsymmetrieachse $\hat{\mathbf{M}}$ erhalten und nur die Orientierung von \mathbf{L} ändert sich ². Aufgrund der Gesamtdrehimpuls-Erhaltung muss sich der Drehimpuls \mathbf{N} des Moleküls ebenfalls ändern. Diese Änderung von \mathbf{N} wird “back repulsion” genannt und entspricht einem Energieaustausch, da die Rotationsenergie des Moleküls von N abhängt. Aufgrund der Energieerhaltung ändert sich die Energie des Elektrons ebenfalls, was zur Folge haben kann, dass ein ungebundenes Elektron ($E_e > 0$) Energie abgibt und gebunden ($E_e < 0$) wird oder eine gebundenes Elektron Energie aufnimmt, ungebunden wird und die Umgebung des Moleküls für immer verlässt. Dieser Energieaustausch ist der grosse Unterschied zu den “gekickten” Systemen, welche üblicherweise untersucht werden.
 - (B)** In der kernfernen Region gilt der Rydberg-Atom-Fall, d.h. der Drehimpuls \mathbf{N} ist konstant und es erfolgt kein Energieaustausch.

Der quantenmechanische Ansatz beruht auf dieser Annahme der zwei verschiedenen Wechselwirkungsregionen. Der hier beschriebene klassische Grenzfall wurde von Lombardi *et al.* [3] hergeleitet.

²Die Annahme das L^2 sich während der Kollision nicht ändert, wurde durch Experimente [1, 6] bestätigt, wie bereits besprochen.

1.2.3.2 Zwei Koordinatensysteme

Beide Wechselwirkungsregionen benötigen, wie bereits beim Unterkapitel 1.2.1 erwähnt, jeweils speziell auf die Situation angepassten Koordinatensystem. Die Situation in der Region **(B)** entspricht der des Rydberg-Atom und wird im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem beschrieben. Aufgrund der Annahme, dass die Streuung augenblicklich geschieht, entspricht der Präzessionswinkel $\delta\beta$ der Coulombbewegung dem des Rydberg-Atom-Falls. Die Beschreibung der Kollision in der Region **(A)** erfolgt im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem, in dem der Drehimpuls \mathbf{L} durch die beiden Winkel ϑ und φ definiert ist.

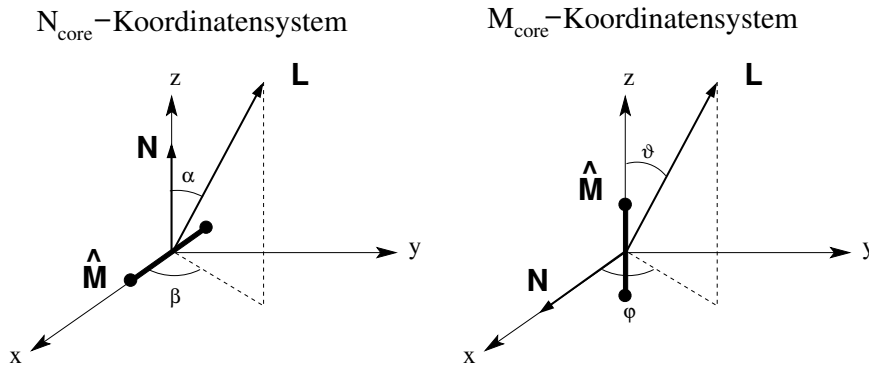


Abbildung 1.11: Verwendete Koordinatensysteme: Links das \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem und rechts das \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem.

1.2.3.3 Streuung des Elektrons

Die Wechselwirkung des Elektrons mit dem zylindersymmetrischen Potentialanteils erzeugt eine Präzession von \mathbf{L} um den Winkel $\delta\varphi$ um die Molekülsymmetrieachse $\hat{\mathbf{M}}$. Anschliessend erfolgt die beschriebene "back repulsion" von \mathbf{N} , was einer Änderung von \mathbf{N}^2 und einer Präzession von \mathbf{N} um $\hat{\mathbf{M}}$ mit dem Präzessionswinkel $\delta\varphi'$ entspricht. Der Präzessionswinkel kann als zusätzlicher Drehwinkel von \mathbf{L} aufgefasst werden.

Der Präzessionswinkel $\delta\varphi$ ist antisymmetrisch bezüglich der Symmetrie $\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$ resp. der xy -Ebene im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem. Da \mathbf{L} ein Axialvektor ist führt eine Spiegelung an der $x0z$ -Ebene zu $\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$ und $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$ und somit zu $\delta\varphi \rightarrow -\delta\varphi$ [3]³. Dieses Verhalten von $\delta\varphi$ wird am einfachsten durch die Definition

$$\delta\varphi = K \cos \vartheta \quad (1.28)$$

realisiert, wobei K die Kopplungsstärke an den anisotropen Potentialanteil beschreibt. Diese Definition korrespondiert mit dem experimentell plausiblen Quantendefekt μ_Λ [3]

$$\mu_\Lambda = \mu_0 - \frac{K}{4\pi L} \Lambda^2. \quad (1.29)$$

³Zuerst wird \mathbf{L} an der $x0z$ -Ebene gespiegelt, was zu $\varphi \rightarrow 2\pi - \varphi$ führt. Da die Umlaufrichtung der Elektrons durch die Spiegelung auch gedreht wird, wechselt das Vorzeichen von \mathbf{L} , was zu $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$ und $\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$ führt.

Hier ist μ_0 der Quantendefektanteil durch die Abweichung der Kernladung von +1 und wird in unserem Fall gleich Null gesetzt. Der zweite Term beschreibt den Defekt aufgrund des zylindersymmetrischen Potentialanteils. Die Projektion Λ von \mathbf{L} auf $\hat{\mathbf{M}}$ ist Erhaltungsgrösse der Kollision. Der Präzessionswinkel ist gegeben als

$$\delta\varphi = -2\pi \frac{\partial\mu_\Lambda}{\partial\Lambda} = K \frac{\Lambda}{L} \quad (1.30)$$

und maximal wenn $\Lambda = L$. Dadurch ergibt sich für die Kopplung K mittels Gleichung (1.29)

$$K = -4\pi \frac{\mu_\Lambda}{L}. \quad (1.31)$$

Wir bezeichnen den Quantendefekt μ_Λ kurz mit μ und verwenden ihn durchgehend als Parameter für die Kopplung.

Der Präzessionswinkel $\delta\varphi'$ der “back repulsion” ist die Konsequenz der Präzession von \mathbf{L} um $\hat{\mathbf{M}}$ und der Drehimpulserhaltung $\mathbf{L}_1 + \mathbf{N}_1 = \mathbf{L}_2 + \mathbf{N}_2$. Der Winkel zwischen \mathbf{N}_1 und \mathbf{N}_2 ist der gesuchte Präzessionswinkel $\delta\varphi'$

$$\delta\varphi' = \arccos\left(\frac{\mathbf{N}_1 \mathbf{N}_2}{|\mathbf{N}_1| |\mathbf{N}_2|}\right) \quad (1.32)$$

und wird auf \mathbf{L} übertragen. Dadurch wird die Rotation des \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem verhindern.

Die Präzessionsbewegung von \mathbf{L} durch die Kollision ist dann gegeben als Veränderung von φ :

$$\varphi_{n+1} = \varphi_n + \delta\varphi + \delta\varphi'. \quad (1.33)$$

Im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem erzeugt die Kollision Verschiebungen in α und β . Diese bilden konzentrische Kreise um $\hat{\mathbf{M}}$ (Abbildung 1.12). Es ist ersichtlich,

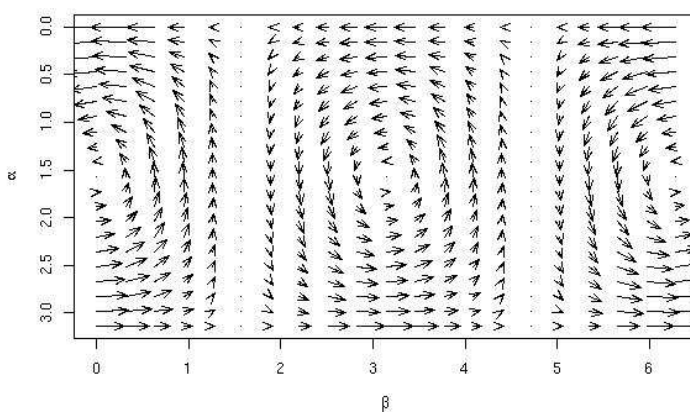


Abbildung 1.12: Durch die Kollision erzeugte Bewegung des Systems.

dass es keine Veränderung der Windungszahl-Verteilung $\omega(\alpha)$ für $\beta = \frac{\pi}{2}$ und

$\frac{3\pi}{2}$ gibt. Die Windungszahl in der Umgebung der Pol-Fixpunkte entwickelt sich verschieden, so dass der Grenzwerte der Windungszahl in den Pol-Fixpunkten $\omega = \lim_{\alpha \rightarrow 0, \pi} \omega(\alpha, \beta)$ eine Funktion von β ist. Die unterschiedliche Entwicklung der Windungszahl in der Umgebung der Pol-Fixpunkte ist entscheidend für die Entwicklung der Pol-Fixpunkte selbst.

1.2.3.4 Die Poincaré-Abbildung des linearen Rydberg-Moleküls

Die Poincaré-Abbildung (Abbildung 1.13) des linearen Rydberg-Moleküls

$$\mathbf{L}_{n+1} = \mathbf{R}_{NM} \mathbf{R}_{\text{col}} \mathbf{R}_{MN} \mathbf{R}_{\text{Coul}} \mathbf{L}_n \quad (1.34)$$

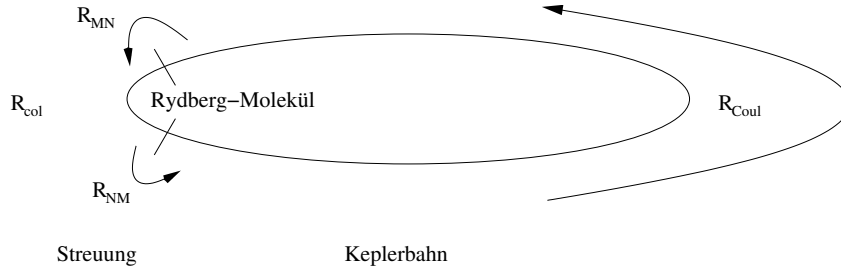


Abbildung 1.13: Schritte der Poincaré-Abbildung

setzt sich aus dem Coulombschritt \mathbf{R}_{Coul} der Region **(B)**, dem Kollisionsschritt \mathbf{R}_{col} der Region **(A)** und zwei Koordinatentransformationen \mathbf{R}_{MN} und \mathbf{R}_{NM} zwischen den verwendeten Koordinatensystemen zusammen. Im Detail haben wir:

1. \mathbf{R}_{Coul} als Coulombschritt im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem:

$$\mathbf{L}_{N,2} = \mathbf{R}_{\text{Coul}} \mathbf{L}_{N,1} \quad (1.35)$$

mit

$$\mathbf{R}_{\text{Coul}} = \begin{pmatrix} \cos(\delta\beta) & \sin(\delta\beta) & 0 \\ -\sin(\delta\beta) & \cos(\delta\beta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

wobei $\delta\beta$ aus dem Rydberg-Atom-Fall stammt:

$$\delta\beta = 2\pi\omega = 2\pi 2BN\nu_N^3. \quad (1.37)$$

2. \mathbf{R}_{MN} als Koordinatentransformation vom \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem zum \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem:

$$\mathbf{L}_{M,2} = \mathbf{R}_{MN} \mathbf{L}_{N,2} \quad (1.38)$$

mit

$$\mathbf{R}_{MN} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.39)$$

3. $\mathbf{R}_{\text{col}} = \mathbf{R}_{\text{prec}} \mathbf{R}_{\text{rep}}$ als Kollisionsschritt mit der Präzession \mathbf{R}_{prec} um $\delta\varphi$ und der “back repulsion”-Präzession \mathbf{R}_{rep} um $\delta\varphi'$:

- (a) Berechnung von \mathbf{J}

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{L}_{M,2} \quad (1.40)$$

- (b) \mathbf{R}_{prec} als Präzession von $\mathbf{L}_{M,2}$ um $\hat{\mathbf{M}}$

$$\mathbf{L}_{M,3} = \mathbf{R}_{\text{prec}} \mathbf{L}_{M,2} \quad (1.41)$$

mit

$$\mathbf{R}_{\text{prec}} = \begin{pmatrix} \cos(\delta\varphi) & \sin(\delta\varphi) & 0 \\ -\sin(\delta\varphi) & \cos(\delta\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.42)$$

und

$$\delta\varphi = K \cos \vartheta. \quad (1.43)$$

- (c) Berechnung des Drehwinkels $\delta\varphi'$ der “back repulsion”-Präzession von \mathbf{N} nach \mathbf{N}_{rep} :

$$\mathbf{N}_{\text{rep}} = \mathbf{J} - \mathbf{L}_{M,3} \quad (1.44)$$

$$\delta\varphi' = \arccos \left(\frac{\mathbf{N} \mathbf{N}_{\text{rep}}}{|\mathbf{N}| |\mathbf{N}_{\text{rep}}|} \right). \quad (1.45)$$

Die Darstellung in \mathbf{L} wird im Anhang (A.1.2.1) gezeigt.

- (d) \mathbf{R}_{rep} als Präzession von \mathbf{L} um $\delta\varphi'$

$$\mathbf{L}_{M,4} = \mathbf{R}_{\text{rep}} \mathbf{L}_{M,3} \quad (1.46)$$

mit

$$\mathbf{R}_{\text{rep}} = \begin{pmatrix} \cos(\delta\varphi') & \sin(\delta\varphi') & 0 \\ -\sin(\delta\varphi') & \cos(\delta\varphi') & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.47)$$

4. \mathbf{R}_{NM} als Koordinatentransformation vom \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem zum \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem:

$$\mathbf{L}_{N,5} = \mathbf{R}_{\text{NM}} \mathbf{L}_{M,4} \quad (1.48)$$

mit

$$\mathbf{R}_{\text{NM}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.49)$$

5. Nächster Coulombschritt ...

Die genaue Zusammensetzung der Poincaré-Abbildung ist abhängig, von der Position des Elektrons, an der die Untersuchungen stattfindet. In unserem Fall wählen wir den Punkt in der Mitte der Kollision. Die verwendete Poincaré-Abbildung \mathbf{R}_P ist somit gegeben als

$$\mathbf{R}_P = \mathbf{R}_{\text{col}/2} \mathbf{R}_{MN} \mathbf{R}_{\text{Coul}} \mathbf{R}_{NM} \mathbf{R}_{\text{col}/2} \quad (1.50)$$

und die Darstellung erfolgt im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem mit

$$\mathbf{L}_{n+1} = \mathbf{R}_{NM} \mathbf{R}_P \mathbf{R}_{MN} \mathbf{L}_n \quad (1.51)$$

1.3 Quantenmechanik der Rydberg-Systeme

In diesem Abschnitt behandeln wir das analytisch lösbare Rydberg-Atom und das durch die ‘‘Multichannel Quantum Defect Theory’’ (MQDT) beschreibbare lineare Rydberg-Molekül. Die MQDT kann als quantenmechanische Poincaré-Abbildung [5, 4] interpretiert werden, was eine robuste Berechnung der Eigenwerte und die Interpretation der Phasengeschwindigkeit ermöglicht. Wir verwenden durchgehend die Eigenwerte von ν_J zur Beschreibung der Zustände.

1.3.1 Das Rydberg-Atom

1.3.1.1 Quantisierung des Energie-Parameters ν_J

Die Gesamtenergie des Rydberg-Atoms ist gegeben als

$$E = BN(N+1) - \frac{1}{2n^2} = BJ(J+1) - \frac{1}{2\nu_{J,n,N}^2} \quad (1.52)$$

mit der spektroskopischen Grösse $B = 1/(2I)$ ($I \dots$ Hauptträgheitsmoment des Kerns [10]), dem Kerndrehimpuls N , der Hauptquantenzahl $n \in \mathbb{N}$, dem Gesamtdrehimpuls J und den Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ von ν_J mit $\nu_{J,n,N} \in \mathbb{R}^+ \setminus \{0\}$. Pro Hauptquantenzahl n gibt es $2L+1$ verschiedene $\nu_{J,n,N}$ -Werte

$$\nu_{J,n,N} = \frac{n}{\sqrt{1 - 2Bn^2(N(N+1) - J(J+1))}}, \quad (1.53)$$

da N die Werte $[J-L, \dots, J+L]$ annehmen kann. Wir bezeichnen mit

$$\delta_{J,n,N} = \left(\sqrt{1 - 2Bn^2(N(N+1) - J(J+1))} \right)^{-3}, \quad (1.54)$$

aufgrund der klassischen Beschreibung, die relative Phasengeschwindigkeit.

1.3.1.2 Eigenfunktionen

Die Eigenfunktionen des Rydberg-Atoms lassen sich allgemein als Produkt eines Radialanteils R und zweier Winkelanteile Θ, Φ schreiben [13]

$$\Psi = R(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi), \quad (1.55)$$

mit r als Abstand, θ als Polar- und ϕ als Azimutwinkel des Drehimpulses \mathbf{L} , mit Betrag l , des Elektrons und Projektion m von \mathbf{L} auf \mathbf{N} als Polarachse.

Wir interessieren uns nur für den Winkelanteil der Wellenfunktion, da die klassische Poincaré-Abbildung den radialen Anteil der Orbits nicht beschreibt. Die Lösungen für die Bewegung in einem kugelsymmetrischen Potential sind gegeben durch

$$\Theta_{lm} = (-1)^{m,l} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \quad (1.56)$$

mit $P_l^m(\cos \theta)$ als zugeordnete LEGENDRESche Polynome und

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}. \quad (1.57)$$

Die Projektion m wird als magnetische Quantenzahl bezeichnet. Damit die Funktion Φ eindeutig ist, muss sie in ϕ mit der Periode 2π periodisch sein. Dies führt dazu, dass m nur ganzzahlige Werte annehmen kann. Die Funktion Θ schränkt die möglichen Werte auf $m = -l, \dots, +l$ ein.

Da wir \mathbf{N} als Polarachse verwenden, entspricht die Projektion m von \mathbf{L} auf \mathbf{N} , dem klassischen $L \cos \alpha$. Somit gilt $\phi = \alpha$ und wir haben

$$\Phi_m(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\alpha}. \quad (1.58)$$

Die Quantenmechanik erlaubt keine Aussage über die Richtung von \mathbf{L} , weshalb man sich \mathbf{L} auf einem Kegel liegend vorstellen kann [14]. Da die Richtung von \mathbf{L} unbestimmt ist, können wir uns auch in einem um \mathbf{N} rotierenden Koordinatensystem befinden. Somit kommt hier unser \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem aus dem klassischen Modell als Bezugssystem in Frage.

1.3.2 Das lineare Rydberg-Molekül

Die Grundeigenschaften des lineare Rydberg-Moleküls haben wir schon in der klassischen Beschreibung behandelt. Wir betrachten nur gebundene Zustände, weswegen die Wechselwirkung als "gebundene Streuung" interpretiert wird. Die Abweichung vom Coulombpotential erzeugt Defekte in den Quantenzahlen, sogenannte Quantendefekte μ , welche mit einer Phasenverschiebung einhergehen. Wir benutzen diese Quantendefekte als Parameter für die Kopplungsstärke. Die "Quantum Defect Theory" (QDT) ist die Grundlage der MQDT zur Beschreibung des Rydberg-Moleküls, weswegen wir mit der QDT beginnen und anschließend die MQDT besprechen werden.

1.3.2.1 Quantendefekt Theorie (QDT)

Die Quantendefekt Theorie (QDT) wird häufig zur Berechnung der Energien von Rydberg-Systemen verwendet. Die Grundannahme ist, dass das Elektron sich in zwei Regionen mit verschiedenen physikalischen Situationen aufhält. Wir benutzen den klassischen Ansatz der Region A (Kollision) und B (Coulombschritt). Die Hauptidee ist, dass es eine Wellenfunktion für die kernnahe und eine für die kernferne Region gibt, welche an der Grenze der beiden Regionen durch eine entsprechende Phase miteinander verknüpft werden. Dabei wird angenommen, dass das Rydberg-Elektron in der kernnahen Region eine Streuung erfährt und somit eine Streuphase erhält. Im Fall eines gebundenen Systems führt die Streuphase zu einem Quantendefekt. Die QDT befasst sich nur mit der äusseren Region und erstellt dort eine Wellenfunktion als Linearkombination von Coulombfunktionen. Im Fall der QDT gibt es nur einen möglichen Zustand, während die Multichannel QDT mehrere Zustände bzw. Kanäle ermöglicht.

Die folgenden Punkte kennzeichnen die Entstehungsgeschichte der QDT :

- Balmer [15] publizierte 1885 seine Formel für die Wellenlänge der Wasserstofflinien. In dieser Formel (1.59, links) ist eine natürliche Zahl n enthalten, welche später als *Hauptquantenzahl* n bekannt wurde.
- Rydberg [16] publizierte 1889 seine Formel (1.59, rechts) für die Spektralserie von Alkalimetallen. In dieser Formel ist n durch $(n - \mu)$ ersetzt,

mit μ als *Quantendefekt*, welcher die von “+1” abweichende Ladung des Atomrumpfs (Kern und kernnahe Elektronen) berücksichtigt.

$$E = \frac{1}{2n^2} \quad \rightarrow \quad E = \frac{1}{2(n - \mu)^2} \quad (1.59)$$

- Bohr [17] leitete 1913 Balmers Formel aus der klassischen Mechanik mit Hilfe von Quantisierungsbedingungen her.
- Sommerfeld [18] zeigte 1916, dass für Alkaliatome die geschlossenen elliptischen Orbits der Bohr-Theorie durch präzisierende Orbits ersetzt werden können und dass μ proportional zur Präzessionsrate ist.
- Hatree [19] publizierte 1928 eine Theorie des Quantendefekts basierend auf der modernen Quantenmechanik und legte die Grundlagen für alle nachfolgenden Arbeiten über die QDT.

Hatree’s Publikation enthält eine Analyse der mathematischen Eigenschaften der Coulombfunktionen, welche die Bewegung eines Teilchens in einem Coulombpotential beschreiben. Ausgangspunkt ist dabei die radiale Schrödingergleichung in Hatree Einheiten ($e = m = \hbar = 1$)

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + [V(r) - E] \right] \Psi(E, r) = 0 \quad (1.60)$$

mit der Gesamtenergie E , dem Potential $V(r)$ und dem Drehimpuls l . Wir betrachten nun ein atomares oder molekulares Rydbergsystem mit $(N + 1)$ Elektronen. Der Kern mit Ladung Z_0 ist durch eine sphärisch-symmetrische Durchschnittsladung der N Kernelektronen abgeschirmt. Ist der Abstand r vom Kern gross genug, so wird die maximal mögliche Abschirmung des Kerns durch die Kernelektronen erreicht, d.h. der Kern besitzt nur noch eine positive Ladung von +1, und das Potential ist gegeben durch $V(r) = -Z/r$ mit $Z = Z_0 - N$. Wir nehmen an, dass

- ein Radius r_0 definiert werden kann, ab dem der Kern die maximal mögliche Abschirmung erreicht,
- die Wechselwirkungen zwischen allen Teilchen des Systems nur in der inneren Region ($r < r_0$, Region A) stattfinden,
- nur ein Elektron sich in der äusseren Region ($r > r_0$, Region B) befinden kann,
- dass das Elektron in der äusseren Region sich in einem einfachen Coulombpotential bewegt.

Die Gleichung (1.60) besitzt für gebundenen Zustände Lösungen für beide Regionen:

$\Psi_I(E)$... Wellenfunktion für die innere Region,

- $\Psi_I(E) = 0$ für $r \rightarrow 0$, und gebunden für alle $r \leq r_0$,
- ist für kleine r eine langsam veränderliche Funktion der Gesamtenergie E .

$\Psi_O(E)$... Wellenfunktion für die äussere Region,

- $\Psi_O(E) = 0$ für $r \rightarrow \infty$,
- ist das Produkt aus Wellenfunktion $\psi_i(E_i)$ für die N Kernelektronen und der Wellenfunktion des äusseren Elektrons $\phi_i(e_i)$.
- E_i bezeichnet die Energie der Targets und e_i die des äusseren Elektrons,
- ψ_i werden auch Targetfunktionen des Kanals i genannt.
- Kanäle sind offen für $e_i > 0$ und geschlossen für $e_i < 0$.
- jeder Kanal i kann als Kombination zweier linear unabhängigen Coulombfunktionen entwickelt werden.

Wir transformieren die radiale Schrödinger Gleichung (1.60) zu

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} + \epsilon \right) \Psi = 0. \quad (1.61)$$

mittels den Z -skalierten Variablen

$$\rho = \left(\frac{me^2}{\hbar^2} \right) Zr \quad \epsilon = \left(\frac{\hbar^2}{me^4} \right) \frac{2E}{Z^2} \quad (1.62)$$

und definieren

$$\epsilon = k^2 \quad \text{für } \epsilon > 0 \quad , \quad \epsilon = -\frac{1}{2\nu^2} \quad \text{für } \epsilon < 0. \quad (1.63)$$

Das ν wird auch als *effektive Quantenzahl* bezeichnet. Die Hartree-Einheit vereinfacht die radiale Variable zu $r = \rho/Z$ und die Energie zu $E = \epsilon Z^2/2$.

Wir betrachten nun ein Elektron in der äusseren Region ($r \geq r_0$) und nehmen an, dass das Potential $V(r)$ für $r \geq r_0$ einem Coulombpotential $v(r)$ entspricht. Das Potential $V(r)$ bedingt nun eine Funktion $F(\epsilon, l; \rho)$, welche regulär am Ursprung ist und für $r \geq r_0$ sich als lineare Kombination von Coulombfunktionen beschreiben lässt. Die reguläre Coulombfunktion, welche am Ursprung beschränkt ist, bezeichnen wir mit $s(\epsilon, l; \rho)$. Die irreguläre Coulombfunktion wird mit $c(\epsilon, l; \rho)$ bezeichnet und ist am Ursprung unbeschränkt. Die Funktion F_1 wurde von Hatree als

$$F_1 = s(\epsilon, l; \rho) \cos(\pi\mu) + c(\epsilon, l; \rho) \sin(\pi\mu) \quad \text{für } r \geq r_0, \quad (1.64)$$

mit dem Quantendefekt μ definiert. Es hat sich jedoch eingebürgert eine normierte Funktion F

$$F(\epsilon, l; \rho) = \frac{F_1}{\cos(\pi\mu)} = s(\epsilon, l; \rho) + K(\epsilon, l)c(\epsilon, l; \rho) \quad \text{für } r \geq r_0, \quad (1.65)$$

mit $K(\epsilon, l)$ als Reaktionsmatrix, zu verwenden. K ist dann gegeben als

$$K(\epsilon, l) = \tan(\pi\mu(\epsilon, l)) \quad (1.66)$$

und definiert den Quantendefekt $\mu(\epsilon, l)$ als kontinuierliche Funktion von ϵ . Im Fall der QDT ist K eine 1-1 Matrix. Für gebundene Zustände mit den Energien $\epsilon = -1/\nu_n^2$, $n \in \mathbb{N}$ haben wir

$$\nu_n = n - \mu(\epsilon, l). \quad (1.67)$$

Somit haben wir F als Lösung $\Psi_O(E, r)$ für die äussere Region. Die Koeffizienten werden aus dem asymptotischen Verhalten für grosse r bestimmt.

1.3.2.2 Anwendung der QDT auf Moleküle (MQDT)

Rydbergzustände werden auch in Molekülen beobachtet, wobei zweiatomige Moleküle eine grosse Anzahl solcher Zustände aufweisen. Die Informationen betreffend dreiatomiger Moleküle sind noch begrenzt, während in mehratomigen Molekülen die Rotations-Vibrationsstruktur so dicht ist, dass die Rydbergstrukturen meist vollständig überdeckt werden.

Das Hauptanliegen der Anwendung der MQDT auf Moleküle ist die erfolgreiche quantitative Behandlung der Kopplung zwischen Molekülumpf, kurz Kern bzw. Kernion genannt, und Elektronenbewegung. Fano initiierte diese Entwicklung mit seiner fundamentalen Publikation [2], welche das rotierende, lineare Rydberg-Molekül H_2 behandelt. Er zeigte, dass die Koordinatentransformationsmethode der Elektron-Molekülstreuung für die Kombination mit der MQDT ideal geeignet ist. Aufgrund der Born-Oppenheimer-Approximation erfolgt bei der Kollision nur elektronische Anregung und der Kern bleibt unberührt. Erst wenn das Elektron die Molekülregion verlässt, wird die Veränderungen der Rotations- und Vibrations-Quantenzahlen des Kern induziert. Dieser Übergang vom Rydberg-gekoppelten zum Rydberg-ungekoppelten Regime ist hauptsächlich geometrischer Natur und kann in den meisten Fällen *a priori* und analytisch behandelt werden. Die Elemente der Elektron-Kernion-Reaktionsmatrix \mathbf{K} kann demgemäss als

$$K_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N U_{i\alpha} \tan \pi \mu_{\alpha} U_{\alpha j}^{\dagger}. \quad (1.68)$$

geschrieben werden [20], wobei N die Anzahl Kanäle ($N = N_c + N_o$, $c \dots$ geschlossene, $o \dots$ offene) ist. \mathbf{U} ist die unitäre Eigenvektormatrix von \mathbf{K} und die $\tan \pi \mu_{\alpha}$ sind die N Eigenwerte. Ist die Struktur der Zustände des ionischen Kerns dicht

$$\Delta E_{core} \ll 1 \quad (\text{in Rydbergenergien}), \quad (1.69)$$

dann kann die Eigenvektormatrix \mathbf{U} gleichgesetzt werden mit der Koordinatentransformationsmatrix. Die N so genannten Eigenquantendefekte μ_{α} oder Eigenphasenverschiebungen $\pi \mu_{\alpha}$ sind im molekülbezogenen Koordinatensystem definiert.

Eines der Vorteile dieses Konzepts ist es, dass die Anzahl der "dynamischen" Parameter in einem spezifischen molekularen Rydbergproblem stark reduziert werden und gleich der Anzahl N der Quantendefekte μ_{α} ist, verglichen mit der Anzahl $N(N-1)/2$ der unabhängigen Elemente der "geometrischen" Koordinatentransformation \mathbf{U} .

1.3.2.3 MQDT des linearen Rydberg-Moleküls

Wir betrachten nur die Kernrotation-Elektron Kopplung und folgen hier dem fundamentalen Ansatz von Fano [2], für das zylindrische Wasserstoffmolekül H_2 , welcher auf der Arbeit von Seaton [21] basiert.

Wie bereits besprochen, geht die Quanten Defekt Theorie (QDT) von der Idee aus, dass das angeregten Elektron zwei Regionen mit verschiedenen physikalischen Situationen spürt. Die Wellenfunktion des angeregten Elektrons überdeckt eine Region (A, innere, Kollision) mit geringem Abstand vom Kern und eine in grossem Abstand (B, äussere, Coulombpotential). Fano gibt für das Wasserstoffmolekül H_2^+ die Region A mit $r \lesssim 5 \text{ \AA}$ und Region B $r \gtrsim 50 \text{ \AA}$ an. Der

Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ist konstant und wir vernachlässigen den Spin des Elektrons und der Atomkerne. Die physikalische Situation ist für Region

- (A) Während der Kollision rotiert das Molekül nicht und besitzt folglich keinen definierten Wert des Quadrats des Drehimpulses. In der Molekularphysik ist es üblich, aufgrund der viel geringeren Masse des Elektrons, von einer instantanen Reaktion der Elektronen auf Veränderungen des Moleküls auszugehen. Weiter ist die Energie des angeregten Elektrons viel grösser als die der Kernrotation, was zur Born-Oppenheimer Faktorisierung der Wellenfunktion des Moleküls führt. Die Bewegung des Elektrons koppelt mit der Molekülachse $\hat{\mathbf{M}}$, wobei das Quadrat der Projektion $\Lambda^2 = (\mathbf{L}\hat{\mathbf{M}})^2$ eine Konstante der Bewegung ist und zu Hund's Fall (d) [10] führt. Durch die Änderung des Drehimpulses des Elektrons erfolgt ein Energieaustausch zwischen Elektron und Molekül.
- (B) Das Elektron spürt nur das Coulombpotential und tauscht keine Energie mit dem Molekül aus. Das Quadrat des Elektrondrehimpulses \mathbf{L}^2 und des Kerndrehimpulses \mathbf{N}^2 sind Konstanten der Bewegung und es liegt Hund's Fall (b) [10] vor. Die Gesamtenergie E des Systems ist gegeben als

$$E = BN(N + 1) + \frac{-\mathcal{R}}{\nu_N^2}, \quad (1.70)$$

wobei wir elektronische und Vibrationsenergie des Moleküls unberücksichtigt lassen und die Rydbergenergie $\mathcal{R} = 0.5$ in Atomeinheiten verwenden. Die Elektronenenergie ist die Gesamtenergie minus die Rotationsenergie des Kerns und kann $(2L + 1)$ mögliche Werte annehmen, abhängig vom Wert von N . Die Gleichung (1.70) definiert die N -abhängige Hauptquantenzahl ν_N des Rydberg-Elektrons als Funktion der Gesamtenergie. Diese Quantenzahl muss keine natürliche Zahl mehr sein, sondern ist positiv und reelle.

Die Komplexität des beobachteten Spektrums resultiert aus diesen zwei Situationen, kann aber durch verschiedene Umstände vereinfacht werden.

- i. Die anisotrope Wechselwirkung des Elektrons mit dem Molekül erfolgt nur in Region A und beeinflusst die Wellenfunktion des Elektrons für die äussere Region nur durch die Angabe der Parität, der Drehimpulsquantenzahlen und durch Randbedingungen auf einer Oberfläche um den Kern herum. Diese Randbedingungen werden durch die Quantendefekt-Parameter μ_L definiert, welche unter den selben Bedingungen praktisch konstant sind. Die anisotrope Wechselwirkung wird einzig durch diese Parameter repräsentiert, da ausserhalb der Grenzfläche, auf der μ_L definiert ist, ein Coulombpotential angenommen wird.
- ii. Die Struktur des hochaufgelösten Spektrum an der Ionisationsschwelle wird durch die Eigenschaften der Wellenfunktion des angeregten Elektrons in der Region ausserhalb des Kerns bestimmt. In dieser Region spürt das Elektron nur eine Coulombanziehung. Diese Region umfasst den äusseren Teil der Region A, die ganze Region B und den Übergangsbereich von A nach B. Da das Hauptanliegen der QDT die Beschreibung des Spektrums ist, befasst sie sich nur mit den Wellenfunktionen ausserhalb der Kerns.

- iii. Der radiale Anteil der Wellenfunktion ist analytisch bekannt, da das zentrale Coulombfeld in dem Bereich vom äusseren Teil der Region A bis in die Unendlichkeit dominiert. Daher unterscheiden sich die Wellenfunktionen für die Region A und B nur durch ihre Winkelanteile, welche ebenfalls bekannt und durch eine $(2L + 1) \times (2L + 1)$ orthogonale Transformation verknüpft sind. Die Transformation verknüpft die relevanten Eigenzustände von Λ^2 mit denen von \mathbf{N}^2 .

Auf Basis dieser Gesichtspunkte können wir das folgende Bild des angeregten Elektrons entwerfen. Der Grossteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons liegt in der Region B. In dieser Region gehört das Elektron zu einem der $(2L + 1)$ Zustände bzw. Kanäle. Übergänge zwischen diesen ist insofern möglich, da das Elektron in die verhältnismässig kleine Region A eindringt und mit dem anisotropen Potential des Kerns wechselwirkt. Wir können somit den Übergang zwischen den Kanälen als Resultat einer kurzreichweitigen Streuung betrachten. Die MQDT wird daher mit Reaktionsmatrizen der Kollisionstheorie beschrieben.

Übergang zwischen Eigenzuständen von Λ^2 und \mathbf{N}^2 Die Eigenvektoren von Λ^2 und \mathbf{N}^2 bilden je $(2L + 1)$ Zustände. Diese Eigenvektoren werden durch eine unitäre, $(2L + 1) \times (2L + 1)$ Transformationsmatrix $U_{N\Lambda}$ miteinander verknüpft. Wir berechnen $U_{N\Lambda} = \langle N | \Lambda \rangle$ als Überlagerungsintegral der Eigenvektoren $|N\rangle$ und $|\Lambda\rangle$. Diese Wellenfunktionen sind abhängig von der Orientierung der Molekülachse $\mathbf{M} \equiv (\theta, \phi)$ und des Richtungsvektors \mathbf{r} des Elektrons. Der Vektor \mathbf{r} hat die Winkel (ϑ, φ) in einem Laborkoordinatensystem oder (ϑ', φ') in einem Molekülkoordinatensystem. Das Molekülkoordinatensystem, mit \mathbf{M} als polare Achse, wird durch drei hintereinander ausgeführten Drehungen mit den Eulerwinkel (χ, θ, ϕ) aus dem Laborkoordinatensystem erhalten [22]. Wir setzen $\chi = 0$.

Die Eigenfunktionen von \mathbf{N} , gültig in Region B, werden durch eine Addition der Drehimpulse der Kernrotation und der Elektronenwellenfunktion erhalten [2]

$$\Phi_M^{(J,N)}(\mathbf{r}, \mathbf{M}) = \sum_m Y_{Lm}(\vartheta, \varphi) Y_{N,M-m}(\theta, \phi) \times \langle Lm, NM - m | LN JM \rangle. \quad (1.71)$$

Hier bedeutet Y die Kugelfunktionen, M die totale magnetische Quantenzahl und $\langle \dots, \dots \rangle$ steht für die Clebsch-Gordan bzw. Wigner-Koeffizienten.

Die Eigenfunktionen von Λ^2 , gültig in Region A, sind

$$X_M^{(J,\Lambda)} = \sum_m Y_{Lm}(\vartheta', \varphi') \Psi_{\Lambda,M}^{(J)}(0, \theta, \phi) \quad (1.72)$$

mit Ψ als Wellenfunktion des symmetrischen Rotors.

Die Wellenfunktionen X und Φ sind mittels der orthogonale Matrix $U_{N\Lambda}$ durch die Transformationen

$$X_M^{(J,\Lambda)} = \sum_N \Phi_M^{(J,N)} U_{N\Lambda}, \quad (1.73)$$

$$\Phi_M^{(J,N)} = \sum_\Lambda X_M^{(J,\Lambda)} \tilde{U}_{\Lambda N}, \quad (1.74)$$

miteinander verknüpft, wobei \sim die Transposition bedeutet. Die Transformation ist eine Koordinatentransformation zwischen Molekülkoordinatensystem und Laborkoordinatensystem und die Koeffizienten sind Clebsch-Gorden- bzw. Wigner-Koeffizienten [5] :

$$\hat{U}_{N\Lambda}^{(LJ)} = \langle L J N 0 | L - \Lambda J \Lambda \rangle (-1)^{J+\Lambda} (2 - \delta_{\Lambda 0})^{\frac{1}{2}}. \quad (1.75)$$

Wellenfunktion des Kern-Elektron-Systems Unser Problem betrifft die Bewegung des Elektrons ausserhalb des Moleküls, während dem das Molekül rotiert. Dieses kombinierte System stellen wir als Überlagerung von Produkten aus Winkelfunktionen (X oder Φ) und radialen Coulombfunktionen des Elektrons dar. Durch die Randbedingungen auf einer Kugeloberfläche mit dem Molekül als Zentrum, werden die Wirkungen des Moleküls mit seinen Elektronen auf die Wellenfunktion berücksichtigt. Dadurch ist das Fortsetzen der Wellenfunktion ins Zentrum unnötig und alle Einflüsse berücksichtigt.

Im äusseren Bereich von Region A und in der gesamten Region B ist der Radialanteil $F(\nu, r)$ eine Linearkombination zweier unabhängiger Standardlösungen der radialen Schrödingergleichung:

$$F(\nu, r) = f(\nu, r) \cos(\pi\mu_\Lambda) - g(\nu, r) \sin(\pi\mu_\Lambda) \quad (1.76)$$

wie aus der QDT folgt. Dabei ist ν die effektive Quantenzahl des Elektrons definiert durch die Elektronenenergie $\epsilon = -1/(2\nu^2)$ und μ_Λ ist der Quantendefekt als semiempirischer Parameter. Für die Region

(A) betrachten wir den unrealistische Grenzfall, in dem das Molekül stillsteht, somit keine Rotationsenergie hat ($B = 0$) und Λ eine "gute" Quantenzahl ist. Wir haben dann

$$\Psi_\Lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}, r) = X_M^{(J\Lambda)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) [f(\nu, r) \cos \pi\mu_\Lambda - g(\nu, r) \sin \pi\mu_\Lambda] \quad (1.77)$$

mit dem Winkelanteil X aus Gleichung (1.72), dem Radialanteil aus Gleichung (1.76) .

(B) ist N eine "gute" Quantenzahl und die Wellenfunktion ist gegeben als

$$\Psi_N(\mathbf{R}, \mathbf{r}, r) = \Phi_M^{(JN)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [f(\nu_N, r)c_N - g(\nu_N, r)d_N]. \quad (1.78)$$

mit dem Winkelanteil $\Phi_M^{(JN)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ aus Gleichung (1.71). Die Koeffizienten c und d müssen noch durch die Randbedingungen auf der Fläche zwischen Region A und B bestimmt werden. Die effektive Quantenzahl ν hängt mit der gemessenen Elektronenenergie zusammen und erhält den Index N , da N definiert ist.

Die Wellenfunktion des Molekül-Elektron-Systems für das Elektron ausserhalb des Moleküls, ist gegeben als

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, r) = \sum_{\Lambda} X_M^{(J\Lambda)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) [f(\nu, r) \cos \pi\mu_\Lambda - g(\nu, r) \sin \pi\mu_\Lambda] \quad (1.79)$$

$$= \sum_{\Lambda} \sum_N \Phi_M^{(JN)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \times [f(\nu_N, r)U_{N\Lambda} \cos \pi\mu_\Lambda - g(\nu_N, r)U_{N\Lambda} \sin \pi\mu_\Lambda] A_\Lambda. \quad (1.80)$$

Dabei beginnen wir von Innen her und bilden die Superposition von Ψ_Λ . Da der Radialanteil nur eine Phasenverschiebung erhält und wir den Winkelanteil $X_M^{(J\Lambda)}$ durch $\Phi_M^{(JN)}$ ausdrücken können, erhalten wir Gleichung (1.80). Die Koeffizienten A_Λ müssen noch durch die Randbedingungen für $r \rightarrow \infty$ bestimmt werden. Die A_Λ können als Koeffizienten der Wellenfunktion des äußeren Elektrons in der Born-Oppenheimer Basis betrachtet werden. Gleichung (1.80) kann als Superposition von Ψ_N (1.78) mit $c_N = \sum_\Lambda U_{N\Lambda} \cos \pi \mu_\Lambda A_\Lambda$ und $d_N = \sum_\Lambda U_{N\Lambda} \sin \pi \mu_\Lambda A_\Lambda$ interpretiert werden.

Bestimmung der Energieniveaus Die Bestimmung der Energieniveaus ist primär vom asymptotischen Verhalten ($r \rightarrow \infty$) von $f(\nu, r)$ und $g(\nu, r)$ abhängig. Für gebundene Zustände ($\epsilon = -1/(2\nu^2) < 0$) verwenden wir exponentiell wachsende bzw. verschwindende Komponenten $u(\nu, r)$ und $v(\nu, r)$ und erhalten [21, 2]

$$f(\nu, r) \rightarrow u(\nu, r) \sin \pi \nu - v(\nu, r) \cos \pi \nu, \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad (1.81)$$

$$g(\nu, r) \rightarrow -u(\nu, r) \cos \pi \nu - v(\nu, r) \sin \pi \nu, \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (1.82)$$

Somit können zwei Fälle behandelt werden:

Sphärisch-symmetrischer Kern Wir setzen die asymptotischen Formen des Radialanteils (1.81) und (1.82) in (1.77) und erhalten für $r \rightarrow \infty$

$$\Psi_\Lambda = X_M^{(J\Lambda)} [u(\nu, r) \sin \pi(\nu + \mu_\Lambda) - v(\nu, r) \cos \pi(\nu + \mu_\Lambda)]. \quad (1.83)$$

Die Energieniveaus $\epsilon_{n,\Lambda}$ werden nun durch die Bedingung bestimmt, dass Ψ_Λ endlich bleibt für $r \rightarrow \infty$. Dies bedeutet, dass der Koeffizient des exponentiell ansteigenden $u(\nu, r)$ verschwinden muss. Somit erhalten wir die Formel der Rydbergserie

$$\sin \pi(\nu + \mu_\Lambda) = 0, \quad \nu_{n\Lambda} = n - \mu_\Lambda, \quad \epsilon_{n\Lambda} = -1/2(n - \mu_\Lambda)^2. \quad (1.84)$$

Zylinder-symmetrischer Kern Wir setzen in Gleichung (1.80) die asymptotischen Formen (1.81) und (1.82) von f und g ein, wobei ν nun von N abhängt und als ν_N geschrieben wird, und erhalten

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, r) \rightarrow \sum_N \Phi_M^{(JN)} \{ & u(\nu_N, r) \sum_\Lambda U_{N\Lambda} \sin \pi(\nu_N + \mu_\Lambda) A_\Lambda \\ & - v(\nu_N, r) \sum_\Lambda U_{N\Lambda} \cos \pi(\nu_N + \mu_\Lambda) A_\Lambda \}, \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (1.85)$$

In diesem Fall muss der Koeffizient von $u(\nu_N, r)$ ebenfalls gleich Null gesetzt werden. Um die Energieniveaus zu bestimmen, müssen wir die Eigenwerte der nicht symmetrischen Matrix

$$\det \{ U_{N\Lambda} \sin(\pi(\nu_N + \mu_\Lambda)) \} = 0 \quad (1.86)$$

mit $\epsilon = -1/(2\nu_N^2)$ bestimmen. Dabei sind alle Elemente der Matrix selber von der Energie durch $\nu_N(E)$ abhängig. Traditionell wird eine LU- oder NSVD-Methode mit anschließender Nullstellensuche [3, 23] angewandt. Wir benutzen jedoch die Methode aus den Veröffentlichungen [4, 5], welche die MQDT als quantenmechanische Poincaré-Abbildung interpretiert und daraus eine effiziente Berechnung des Eigenwerte erzeugt.

Anstelle der Eigenwerte in ν_N benutzen wir die Eigenwerte in ν_J zur Darstellung der Ergebnisse.

Der nächsten Abschnitt behandelt die Interpretation der MQDT als quantenmechanische Poincaré-Abbildung.

1.3.2.4 MQDT als quantenmechanische Poincaré-Abbildung (QPM)

Anstatt Gleichung (1.86) zu lösen, interpretieren wir die MQDT als quantenmechanische Poincaré-Abbildung [4, 5] und lösen die resultierende Eigenphasengleichungen. Wir definieren

$$\hat{S} = \hat{U}_{N\Lambda} \sin(\pi(\mu_\Lambda + \nu_N)) \quad (1.87)$$

wobei \hat{S} für Sinus steht und nicht für die Streumatrix. Somit haben wir

$$\hat{S}|A(\ell)\rangle = 0 \quad (1.88)$$

mit den Eigenkets $|A(\ell)\rangle$ von \mathcal{S} in der Born-Oppenheimer Basis Λ und ℓ als Kanal (elektronischer Drehimpuls). Der entscheidende Schritt ist nun die Interpretation von \hat{S} als den imaginären Teil einer *komplexen, unitären* Matrix $\hat{\mathcal{E}}$

$$\hat{\mathcal{E}} = \hat{\mathcal{C}} + i\hat{S} = \left\{ \hat{U}_{N\Lambda} \exp(i\pi(\mu_\Lambda + \nu_N)) \right\}. \quad (1.89)$$

Die Trennung des realen und imaginären Teils mittels der unitären Relation

$$\hat{\mathcal{E}}^\dagger \hat{\mathcal{E}} = (\hat{\mathcal{C}}^t - i\hat{S}^t)(\hat{\mathcal{C}} + i\hat{S}) = \hat{\mathbb{I}} \quad (1.90)$$

ergibt

$$\hat{\mathcal{C}}^t \hat{\mathcal{C}} + \hat{S}^t \hat{S} = \hat{\mathbb{I}} \quad (1.91)$$

d.h.

$$\hat{\mathcal{C}}^t \hat{S} = \hat{S}^t \hat{\mathcal{C}}. \quad (1.92)$$

Gleichung (1.92) bedeutet, dass im Falle $|A(\ell)\rangle$ ein Eigenvektor von (1.88) zum Eigenwert Null ist, so ist $|B(\ell)\rangle = \hat{\mathcal{C}}|A(\ell)\rangle$ ein Eigenvektor der Transponierten von \hat{S} ebenfalls zu Eigenwert Null

$$\hat{S}^t |B(\ell)\rangle = 0. \quad (1.93)$$

Die Gleichung (1.89) kann auch als

$$\hat{\mathcal{E}} = \hat{\mathcal{C}} + i\hat{S} = \left\{ \hat{U}_{N\Lambda} \cos(\pi(\mu_\Lambda + \nu_N)) + i\hat{U}_{N\Lambda} \sin(\pi(\mu_\Lambda + \nu_N)) \right\}, \quad (1.94)$$

geschrieben werden, was die Bedeutung von B klar stellt:

$$B_N(\ell) = \sum_{\Lambda} \hat{\mathcal{C}}_{N\Lambda} A_\Lambda(\ell) \quad (1.95)$$

Die Matrix $\hat{\mathcal{C}}$ verbindet die Eigenfunktionen des Kanals ℓ zwischen einem molekularen, mit Λ bezeichneten Koordinatensystem, und einem mit N bezeichneten Laborkoordinatensystem.

Die nicht symmetrische Matrix $\hat{\mathcal{E}}$ bildet die Λ Basis auf die N Basis und beschreibt eine Bewegung zwischen den Extrema der Ellipsenbahn, zwischen Apogee und Perihel. Wir können Gleichung (1.89) als Produkt dreier unitärer Matrizen schreiben:

$$\hat{\mathcal{E}} = \exp(i\pi\hat{\nu}) \hat{U} \exp(i\pi\hat{\mu}) \quad (1.96)$$

mit

$\hat{\mu} \dots$ der Diagonalmatrix mit den Elementen μ_Λ im Molekülkoordinatensystem,

$e^{(i\pi\hat{\mu})} \dots$ als halbe Kollision im Molekülkoordinatensystem,

$\hat{U} \dots$ als Transformation zwischen dem Molekülkoordinatensystem und dem Laborkoordinatensystem,

$\hat{\nu} \dots$ der Diagonalmatrix mit den Elementen ν_N im Laborkoordinatensystem,

$e^{(i\pi\hat{\nu})} \dots$ als halbe Ellipse (Coulomborbit) im Laborkoordinatensystem.

Die Matrix $\hat{\mathcal{E}}$ kann nun in zwei möglichen Arten mit sich selbst kombiniert werden, um eine symmetrische, komplexe, unitäre Matrix zu erhalten, welche einer quantenmechanischen Poincaré-Abbildung entspricht. Wir haben die Abbildungen

$\hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}}$ welche im Born-Oppenheimer Λ Raum wirkt und eine exakte Quantisierung der Poincaré-Abbildung von der Mitte einer Kollision zur Mitte der nächsten Kollision im Molekülkoordinatensystem darstellt.

$\hat{\mathcal{E}} \hat{\mathcal{E}}^t$ wirkt im N Raum und entspricht einer Poincaré-Abbildung zwischen dem äussersten Ellipsenpunkt (apogee) im Laborkoordinatensystem.

Die Matrizen $\hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}}$ und $\hat{\mathcal{E}} \hat{\mathcal{E}}^t$ entsprechen der $T(E_n)$ -Matrix von Bogomolny [24] für die Quantisierung der Poincaré-Abbildung. Bogomolnys Gleichung für die quantisierte Energie E_n ist

$$\det(1 - T(E_n)) = 0. \quad (1.97)$$

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Gesamtsystems resultieren aus dieser Gleichung. Dies wird ersichtlich, denn mit (1.91,1.92) erhalten wir eine *symmetrische komplexe unitäre* Matrix $\hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}}$:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}} &= (\hat{\mathcal{C}}^t + i\hat{\mathcal{S}}^t)(\hat{\mathcal{C}} + i\hat{\mathcal{S}}) \\ &= \hat{\mathbb{I}} - 2\hat{\mathcal{S}}^t \hat{\mathcal{S}} + 2i\hat{\mathcal{C}}^t \hat{\mathcal{S}}, \end{aligned} \quad (1.98)$$

was impliziert, dass wenn $\hat{\mathcal{S}}|A_\Lambda\rangle = 0$, dann

$$\hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}}|A_\Lambda\rangle = \hat{\mathbb{I}}|A_\Lambda\rangle \quad (1.99)$$

Somit sind Lösungen von Gleichung (1.88) Eigenvektoren von $\hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}}$ mit dem Eigenwert 1. Gleichermassen sind die $|B_N\rangle$ Eigenvektoren von $\hat{\mathcal{E}} \hat{\mathcal{E}}^t$ mit dem Eigenwert 1

$$\hat{\mathcal{E}} \hat{\mathcal{E}}^t |B_N\rangle = \hat{\mathbb{I}}|B_N\rangle \quad (1.100)$$

Wir erhalten aus (1.99,1.100) die Bestimmungsgleichungen

$$\det(1 - \hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}}) = 0, \quad (1.101)$$

was der Gleichung (1.97) von Bogomolny entspricht.

Der praktische Nutzen von $\hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}}$ liegt in der Lösungsmethode [4]. Der Term wird diagonalisiert und anschliessend wird nach Nullstellen der Eigenphasen gesucht, welche monotone Funktionen der Energie sind. Diese Eigenschaft lässt die Suche im Fall von degenerierten Eigenzuständen viel effizienter werden, als für $\det \hat{\mathcal{S}} = 0$.

Relative Phasengeschwindigkeit Ausgehend von der Darstellung in Gleichung (1.96) und der Annahme, dass die Kollision keine Zeit benötigt, beschreibt der Ausdruck

$$\exp(i 2\pi\hat{\nu}) \quad (1.102)$$

die Bewegung auf der ganzen Ellipse. Bei der Lösung von $\hat{\mathcal{E}}^t \hat{\mathcal{E}}$ ermitteln wir neben den Eigenwerten auch die Phase $2\pi\nu_N$. Da wir die Eigenwerte des Energie-Parameters ν_J verwenden, müssen wir auch die Eigenphasen in Relation zur Eigenphase des Energie-Parameters ν_J setzen. Wir bilden die relative Phase bzw. relative Phasengeschwindigkeit

$$\frac{2\pi\nu_N}{2\pi\nu_J} = \frac{\omega_N}{\omega_J} = \delta_{J,\nu_J}^{-1/3} \quad (1.103)$$

zur Basis ν_J und bezeichnen diese mit δ_{J,ν_J} . Somit bilden die δ_{J,ν_J} die Eigenwerte der relativen Phasengeschwindigkeit δ_J des klassischen Rydberg-Atoms. Oder anders ausgedrückt: "Die δ_{J,ν_J} bilden die Eigenwerte der relativen Periode des Elektrons auf seiner Bahn bezüglich der Periode des Elektrons auf einer Bahn mit $N = J$."

Kapitel 2

Ergebnisse zu den Rydberg-Systemen

Der Aufbau dieses Kapitels orientiert sich an der Parallelität der Ergebnisse der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik.

2.1 Ergebnisse zum Rydberg-Atom

Wir besprechen hier die Ergebnisse zum Rydberg-Atom und legen damit die Basis um das Geschehen im linearen Rydberg-Molekül zu verstehen.

2.1.1 Ergebnisse zum klassischen Rydberg-Atom

Die Ergebnisse zum klassischen Rydberg-Atom gliedern sich in

- Pol-Fixpunkte und Elektronenenergie,
- ν_J -Linie,
- Windungszahl ω und
- “Bewegung der Periodizität” in der Poincaré-Abbildung

2.1.1.1 Pol-Fixpunkte und Elektronenenergie

Aufgrund der Geometrie der Poincaré-Fläche besitzt die Poincaré-Abbildung im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem die Pole der Sphäre als Fixpunkte für alle ν_J -Werte. Wir bezeichnen diese speziellen Fixpunkte als Pol-Fixpunkte und bezeichnen den Pol-Fixpunkt in Richtung \mathbf{N} mit \mathbf{A} , den in entgegengesetzter Richtung mit \mathbf{B} . Die Elektronenenergie E_e erreicht im Pol-Fixpunkt \mathbf{A} ein Maximum, da N und somit die Rotationsenergie des Kerns minimal ist. Umgekehrt ist E_e minimal im Pol-Fixpunkt \mathbf{B} .

2.1.1.2 ν_J -Linie

Die Verteilung von ν_N als Funktion des Winkels α ist so, dass $\nu_J = \nu(N = J)$ im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem nicht bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$ zu liegen kommt. Es ist eine

Verschiebung vorhanden, welche aus der Definition von N (2.2) folgt und in Abbildung (2.1) sichtbar ist.

$$\nu_N = \frac{\nu_J}{\sqrt{1 + 2B\nu_J^2(N^2 - J^2)}} \quad (2.1)$$

$$N = -L \cos(\alpha) + \sqrt{J^2 - L^2 \sin^2(\alpha)}. \quad (2.2)$$

Der Winkel γ kann mittels des rechtwinkligen Dreiecks im rechten Teil der

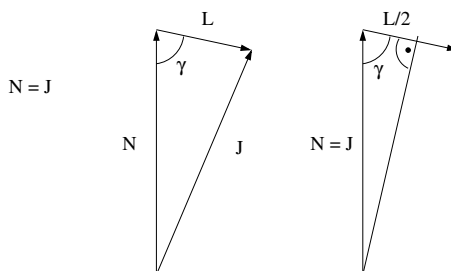


Abbildung 2.1: Die Bedingung $N^2 = J^2$, welche zu $\nu_N = \nu_J$ führt, wird nur für einen Winkel $\gamma \neq \frac{\pi}{2}$ erfüllt.

Abbildung (2.1) als

$$\gamma = \arccos\left(\frac{L}{2J}\right) \quad (2.3)$$

berechnet werden. In dieser Arbeit verwenden wir $J = 200$ und $L = 40$ und erhalten daher eine Abweichung von 0.1. Im linearen Rydberg-Molekül erfolgt eine Verschiebung dieser ν_J -Linie in Richtung $\alpha = \frac{\pi}{2}$, aufgrund der Symmetrie des anisotropen Potentialanteils des Kerns, als Funktion der Kopplung

In unserem \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem verwendet die Quantenmechanik \mathbf{N} als Polachse. Die Projektion m von \mathbf{L} auf \mathbf{N} nimmt nur ganzzahlige Werte an und wird als magnetische Quantenzahl m bezeichnet. Der Kerndrehimpuls N berechnet sich als $N = J - m$. Die Gleichheit $N = J$ wird aber nur mit $m = 0$ erreicht, was wegen $m = L \cos(\alpha)$ ein $\alpha = \frac{\pi}{2}$ zur Folge hat. Wir haben also zwei verschiedene Definitionen für die Gleichheit $N = J$, was einen direkten Vergleich erschwert.

2.1.1.3 Windungszahl ω

Die Poincaré-Abbildung ist 1-periodisch bezüglich der Windungszahl ω

$$\omega = 2BN\nu_N^3 \quad (2.4)$$

und die Windungszahl $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$ liegt, aus obigem Grund, nicht bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

ω -Verteilung Abbildung (2.2) zeigt die ω -Verteilung als Funktion von ν_J . Die Darstellung der ω -Verteilung bezüglich α zeigt einen stärkeren Effekt als die bezüglich der Projektion $m = L \cos \alpha$. Es ist ein klarer Wechsel des Gradienten in der Verteilung sichtbar. Die ω -Verteilung ist in einem Übergangsbereich da-

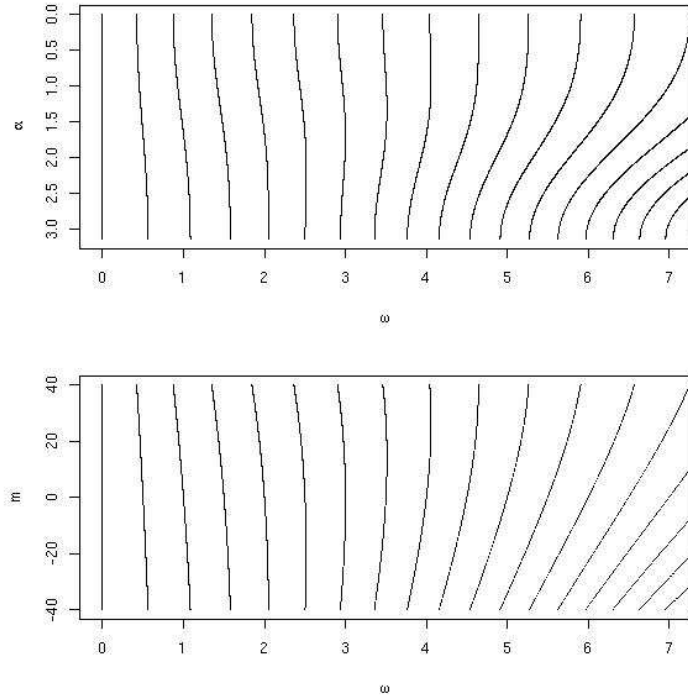


Abbildung 2.2: Windungszahlverteilungen ω für feste ν_J -Werte. Der Gradientenwechsel in der Verteilung ist klar sichtbar. Es gibt ein Übergangsbereich in dem das Maximum nicht an den Polen liegt.

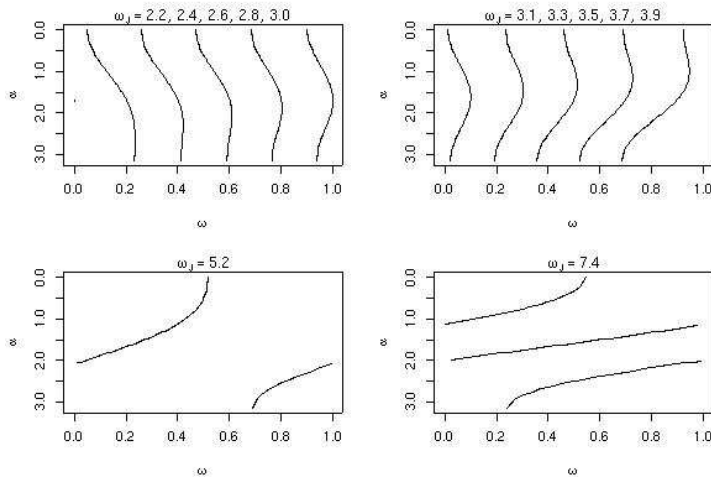


Abbildung 2.3: 1-periodische Darstellung der ω -Verteilung bezüglich α . Der Gradientenwechsel, der Übergangsbereich mit maximalem ω zwischen den Polen und das ‘‘Umwinden der Sphäre’’ sind gut sichtbar. Für $\omega_J = 7.4$ existiert der Wert 0.5 dreimal ($\omega = \frac{n}{2}$ mit $n = 13, 15, 17$).

durch gekennzeichnet, dass das Maximum nicht an den Polen liegt und daher der gleichen ω -Wert für zwei Winkel resultiert. Das Maximum der ω -Verteilung startet bei $\omega_J = 2$ vom Pol-Fixpunkt **B** ($\alpha = \pi$) und läuft bei $\omega_J = 4$ am Pol-Fixpunkt **A** ($\alpha = 0$) ein. Das Vorhandensein gleicher ω -Werte für zwei verschiedene Winkel α bedeutet, dass es zwei Orbits mit gleichem periodischen Verhalten gibt. Somit unterscheiden sie sich nicht betreffend der Anzahl Durchstosspunkte s durch die Poincaré-Fläche und Anzahl Umläufe r um den Kern. Die Verteilung der Elektronenenergie und der Rotationsenergie des Kerns ist so, dass sich das Elektron betreffend der Kernrotation gleichverhält, obwohl seine Energie unterschiedlich ist. Dies hängt mit der Veränderung des Kerndrehimpulses zusammen. In der $(\omega \bmod 1)$ -Darstellung in Abbildung (2.3) ist diese Situation besser erkennbar. Im Fall $\omega_J = 3.1$ (rechts oben) besitzen zwei Orbits ($\alpha_1 \approx 1, \alpha_2 \approx 2.5$) das gleiche periodische Verhalten, wobei das Elektron des Orbits mit α_1 eine höhere Energie besitzt als das Elektron mit α_2 .

ω -Verteilung “umwickelt” die Sphäre Erhöhen wir ν_J weiter, so windet sich die ω -Verteilung um die Sphäre herum. Dies hat für die 1-periodische Darstellung zur Folge, dass die gleichen $(\omega \bmod 1)$ -Werte für verschiedenen Winkel auftauchen. In der Abbildung (2.3) rechts unten ist zusehen, dass bei $\omega_J = 7.4$ für drei verschiedene Winkel α der gleiche $(\omega \bmod 1)$ -Werte existiert. Wir haben gesehen, dass sich die rationalen Zahlen als Fareybaum darstellen lassen und dass sich diese Muster mit der Periode 1 wiederholt. Somit tritt das Muster des Fareybaums, für den Fall $\omega_J = 7.4$, im Bereich $\omega = 0.25 \dots 0.5$ dreimal in Erscheinung. Wir haben dreimal Orbits mit gleichem periodischen Verhalten ($\omega = \frac{r}{s}$) betreffend der Anzahl Durchstosspunkte durch die Poincaré-Fläche. Die drei Situationen unterscheiden sich bei der Anzahl Umrundungen r des Elektrons betreffen dem Kern bis sich der Orbit schliesst. Wir beachten nun die Energieverteilung des Elektrons (minimal bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$, maximal bei $\alpha = 0$) und dass sich die Periode des Elektrons auf seiner Ellipse nur von der Energie abhängt. Eine höhere Elektronenenergie bedeutet, dass das Elektron länger pro geschlossenen Umlauf unterwegs ist. Daher kann der Kern weiter rotieren, auch wenn sein Drehimpuls aufgrund der höheren Elektronenergie kleiner ist.

ω -Verteilung im Ionisationslimit Die Windungszahl für den Pol-Fixpunkt **A** wächst schneller an, als die für Pol-Fixpunkt **B**. Das bedeutet zum Beispiel für $\omega_J = 7.4$, dass Pol-Fixpunkt **A** schon zweimal mehr die Grenze $\omega = z, z \in \mathbb{Z}$ passiert hat. Mit steigendem ν_J steigt die Anzahl Windungen der ω -Verteilung um die Sphäre. Im Grenzfall der Ionisation $\nu_J \rightarrow \infty$ haben wir eine dichte Wicklung der ω -Verteilung vom Pol-Fixpunkt **A** zum Pol-Fixpunkt **B**.

Verhalten des Maximums der ω -Verteilung Der Wert von ν_J , an dem zwei Punkte in der ω -Verteilung den gleichen Wert besitzen, berechnet sich durch

$$\nu_J = \sqrt{\frac{\left(\frac{N_1}{N_2}\right)^{\frac{2}{3}} - 1}{2B \left[(N_1^2 - J^2) - \left(\frac{N_1}{N_2}\right)^{\frac{2}{3}} (N_2^2 - J^2) \right]}}, \quad (2.5)$$

die Details sind im Anhang (A.1.1.2). Der Verlauf des Maximums der ω -Verteilung lässt mit der Annahme $(\text{abs}(N_1 - N_2) = 1e - 9)$ berechnen und ist in Abbildung

(2.4) gezeigt. Wir haben für den Pol-Fixpunkt **B** die Situation, in der die Um-

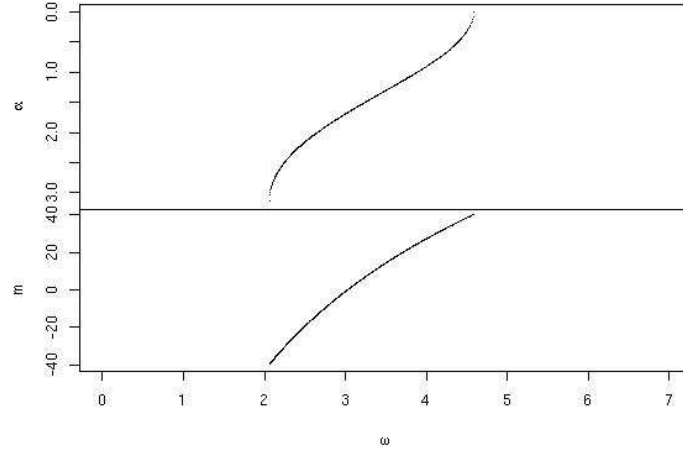


Abbildung 2.4: Verlauf des Maximums der ω -Verteilung als Funktion von ω_J .

gebung von einem geringeren ω als der Pol-Fixpunkt selbst zu einem grösseren ω wechselt. Das Maximum der ω -Verteilung verlässt dabei den Pol-Fixpunkt **B**. Erreicht das Maximum der ω -Verteilung den Pol-Fixpunkt **A**, so wechselt der ω -Wert der Umgebung von Pol-Fixpunkt **A** von einem grösserem zu einem kleineren, verglichen mit dem ω des Pol-Fixpunkts **A** selbst. Die Situation, in der die Umgebung eines Fixpunkts die gleiche Windungszahl wie der Fixpunkt selbst besitzt, ist wichtig für den Rydberg-Molekül-Fall.

2.1.1.4 “Bewegung der Periodizität” in der Poincaré-Abbildung

Wichtige Bemerkung Die Bahn eines Elektrons ist durch die Elektronenenergie und dem Drehimpuls des Elektrons gegeben. Das Verhältnis ω (Windungszahl) zwischen der Periode des Elektron auf seiner Keplerbahn und der Periode der Kernrotation legt das periodische Verhalten der Elektronen-Orbits fest. Besitzt ein Elektron ein periodisches Verhalten mit der rationalen Windungszahl $\omega = \frac{r}{s}$, so bezeichnen wir den zugehörigen Orbit als s -Orbit.

Betrachten wir einen Punkt P_1 der Poincaré-Abbildung so gehört er zu einem Orbit $Q_{e_1,1}$ mit entsprechendem periodischen Verhalten und der Elektronenenergie e_1 . Verändern wir den Energie-Parameter ν_J , so verändern wir auch die Elektronenenergie $e_1 \rightarrow e_2$. Daher gehört der Punkt P_1 nun zu einem andere Orbit $Q_{e_2,1}$. Da das Rotationsverhältnis von der Energie abhängt, besitzt der Orbit $Q_{e_2,1}$ ein anderes periodisches Verhalten als $Q_{e_1,1}$. Nun kann aber ein anderer Punkt P_2 in der Poincaré-Fläche das gleiche periodische Verhalten wie der Orbit $Q_{e_1,1}$ aufweisen. Dieser Punkt P_2 gehört zu einem Orbit $Q_{e_2,2}$, der einen von $Q_{e_1,1}$ -verschiedenen Drehimpuls \mathbf{L} besitzt. Somit handelt es sich bei $Q_{e_1,1}$ und $Q_{e_2,2}$ um zwei verschiedene Orbits.

Betrachten wir nur die periodischen Punkte der Poincaré-Abbildung, so wandern diese als Funktion von ν_J und der ω -Verteilung. Dieses Wandern bedeutet aber nicht eine Bewegung der Orbits, sondern das es einen anderen Orbit

mit gleichem periodischen Verhalten gibt. Wir unterscheiden also zwischen dem Wandern der s -Punkte und den zugehörigen s -Orbits.

Bewegung der s -Punkte Wir drehen nun die Sichtweise um und fragen uns, wie sich die Position eines bestimmten periodischen Verhaltens als Funktion von ω_J verändert. Aufgrund des Gradientenwechsels haben wir drei Situationen (Abbildung 2.5). Befindet sich das Maximum von ω am Pol-Fixpunkt **B**, so bewegt sich ein Punkt mit festem ω -Wert mit steigendem ν_J in Richtung Pol-Fixpunkt **B** (links) und befindet sich das Maximum im Pol-Fixpunkt **A** so bewegen sie sich der Punkt von Pol-Fixpunkt **A** nach Pol-Fixpunkt **B** (rechts). Der interessante Fall tritt ein, wenn das Maximum zwischen beiden Pol-Fixpunkten liegt. Dann bewegen sich zwei Punkte mit gleichem periodischen Verhalten, zu je einem der beiden Pol-Fixpunkten und es entstehen zwei Regionen mit einer ähnlichen ω -Verteilung.

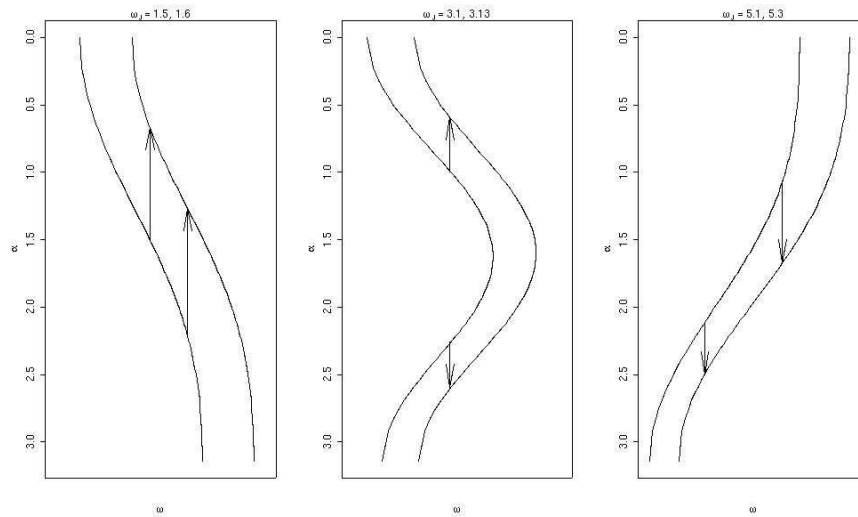


Abbildung 2.5: Bewegung des periodischen Verhaltens mit steigendem ν_J .

2.1.2 Schlussfolgerung

Die wichtigste Bemerkung ist, dass wir in der Poincaré-Abbildung nur das periodische Verhalten des Elektrons bezüglich dem rotierenden Kern untersuchen. Gleiches periodisches Verhalten kann für verschiedene Elektronenenergien auftreten. Dies weil die Kernrotation via Gesamtenergie auch von der Energie des Elektrons abhängt.

2.1.3 Ergebnisse zur Quantenmechanik des Rydberg-Atoms

Die Ergebnisse zur Quantenmechanik des Rydberg-Atom gliedern sich in

- Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ von $\nu_J \nu_J$
- Histogramm der Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ von $\nu_J \nu_J$
- Überlagerung von Subspektren
- Eigenwerte $\delta_{J,n,m}$ der relative Phasengeschwindigkeit δ_J
- Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$, $\delta_{J,n,m}$ und die Quantenzahlen n, m

2.1.3.1 Eigenwert $\nu_{J,n,N}$ von ν_J

Die Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ von ν_J berechnen sich als

$$\nu_{J,n,N} = \frac{n}{\sqrt{1 - 2Bn^2(N(N+1) - J(J+1))}}. \quad (2.6)$$

mit $n \in \mathbb{N}$ und $N \in [J-L, J+L]$. Mit der Beziehung $N = J-m$ und $m \in [-L, L]$ können wir die Eigenwerte auch durch

$$\nu_{J,n,m} = \frac{n}{\sqrt{1 - 2Bn^2m(m-1-2J)}} \quad (2.7)$$

ausdrücken. Wir definieren als Subspektrum $\nu_{J,n}$ die Menge aller Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ für ein gegebenes n . Subspektren besitzen zwei Eigenschaften:

- Die Differenz zwischen den “zentralen” Eigenwerten $\nu_{J,n,N=J}$ und $\nu_{J,n+1,N=J}$ ist immer eins.
- Die Differenz zwischen dem maximalen und minimalen Eigenwert eines Subspektrums wird grösser mit steigendem n (Abbildung 2.6). Diese Verbreiterung des Subspektrums führt zu einer Überlappung von Subspektren im Spektrum, da der zentrale Eigenwert mit $\Delta\nu_J = 1$ wächst.

2.1.3.2 Histogramm der Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ von ν_J

Das Histogramm der Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ mit der Intervallbreite 1 zeigt eine gleichmässige Verteilung, wie in Abbildung (2.7) im Bereich $\nu_J < 200$. Reduzieren wir die Schrittweite auf ein Viertel, so werden Strukturen sichtbar (Abbildung: 2.7, Bereich $\nu_J > 200$). Diese Strukturen resultieren aus der Überlagerung von Subspektren und bedeuten, dass Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ für verschiedenen Quantenzahlen n und m ähnliche Werte annehmen:

$$\nu_{J,n,m} \simeq \nu_{J,n+\Delta n, m+\Delta m} \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{N} \quad m, \Delta n, \Delta m \in \mathbb{Z}. \quad (2.8)$$

Abbildung (2.8) zeigt je einen zweistufigen Zoom in die Strukturen bei $\nu_J = 1240$ und $\nu_J = 1820$. Es ist ein mehr oder weniger periodisches Muster sichtbar. Im Fall $\nu_J = 1820$ ist sogar eine der seltenen Lücke erkennbar.

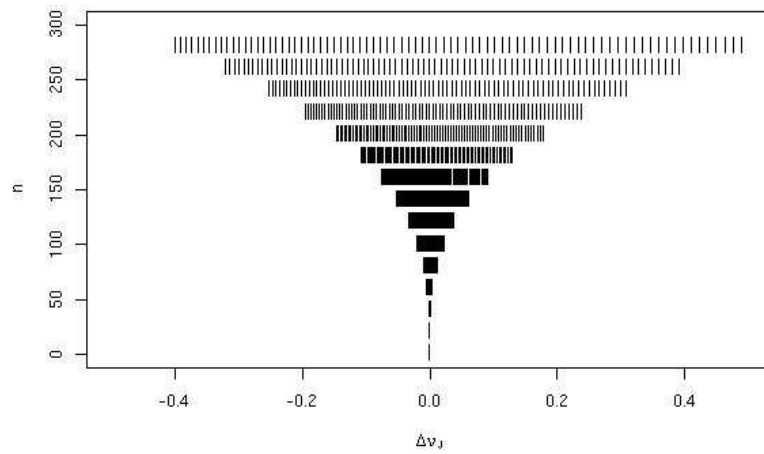


Abbildung 2.6: Verbreiterung der Subspektren mit steigendem n

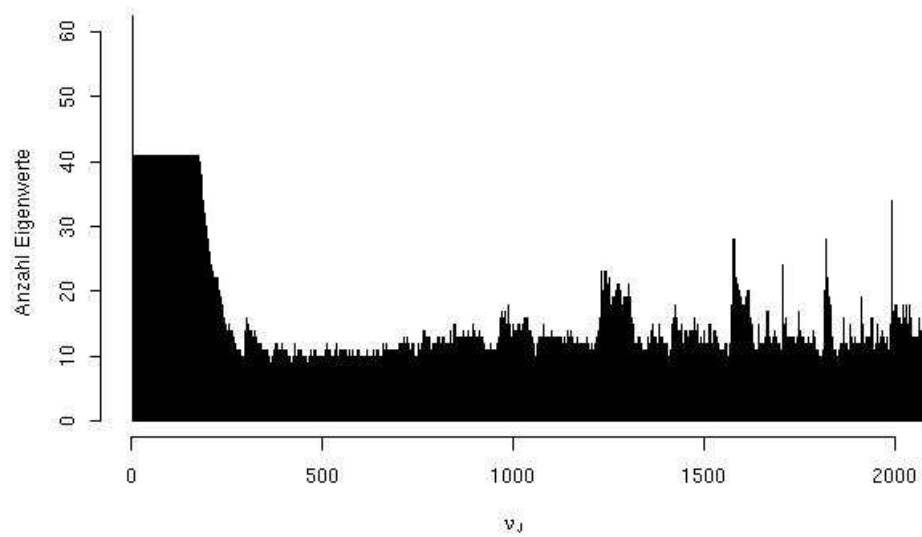


Abbildung 2.7: Histogram der Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ von ν_J . Es sind Strukturen sichtbar, welche aus der Überlagerung der $\nu_{J,n}$ -Subspektren resultieren.

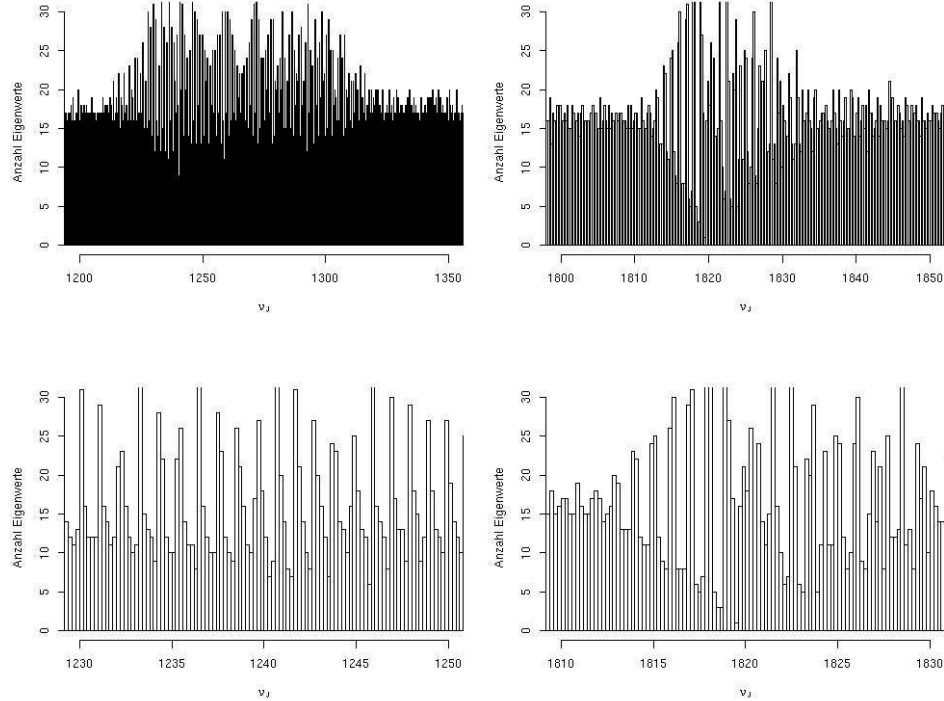


Abbildung 2.8: Zweistufiger Zoom in zwei Strukturen des $\nu_{J,n,N}$ -Histogramms. Das Histogramm für $\nu_J = 1240$ zeigt ein mehr oder weniger gut repliziertes Muster, welches eine erhöhte Anzahl Eigenwerte an der linken Seite aufweist. Das Histogramm für $\nu_J = 1820$ zeigt eine seltene Lücke.

2.1.3.3 Überlagerung von Subspektren $\nu_{J,n}$

$\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen Aufgrund der Quantisierung wird Gleichung (2.8) praktisch nie erfüllt sein. Um den ν_J -Bereich zu finden, in dem Gleichung (2.8) erfüllt wird, erlauben wir ein reelles, positives n ($n \in \mathbb{R}^+ \setminus \{0\}$). Abbildung (2.9) zeigt in (ν_J, m) -Darstellung die Situationen für $\Delta n = 1, m = -L$ und $\Delta m = (4, 3, 2, 1)$. Wir klassifizieren diese Überlagerungen als $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen. Im Fall $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{1}{1}$, Abbildung (2.9) rechts unten, ist eine klare Häufung erkennbar. Dieser Fall entspricht den linken Histogrammen in Abbildung (2.8) und erklärt die gleichmäßige Wiederholung des Musters. Ebenfalls ist die ‐Linksorientierung‐ des Musters durch eine Häufung der Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ erkennbar. Wir haben die allgemeine Regel, dass im Falle Δm gerade die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen aus Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ mit der gleichen Eigenfunktionssymmetrie bestehen. Was einer Trennung bzw. Häufung entsprechend der Symmetrie bedeutet.

Was bedeuten nun diese $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen? Die Gleichung (2.8) bedeutet, auf das klassische Elektron in einem Laborkoordinatensystem bezogen, dass es einen Orbit mit der zu n gehörigen Periode gibt, bei der sich der Kern mit dem Drehimpuls $N = J - m$ dreht. Der Energie-Parameter $\nu_{J,n+\Delta n, m+\Delta m}$ gehört nun zu einem Orbit im Laborkoordinatensystem, der bei $\Delta n > 0$ zwar

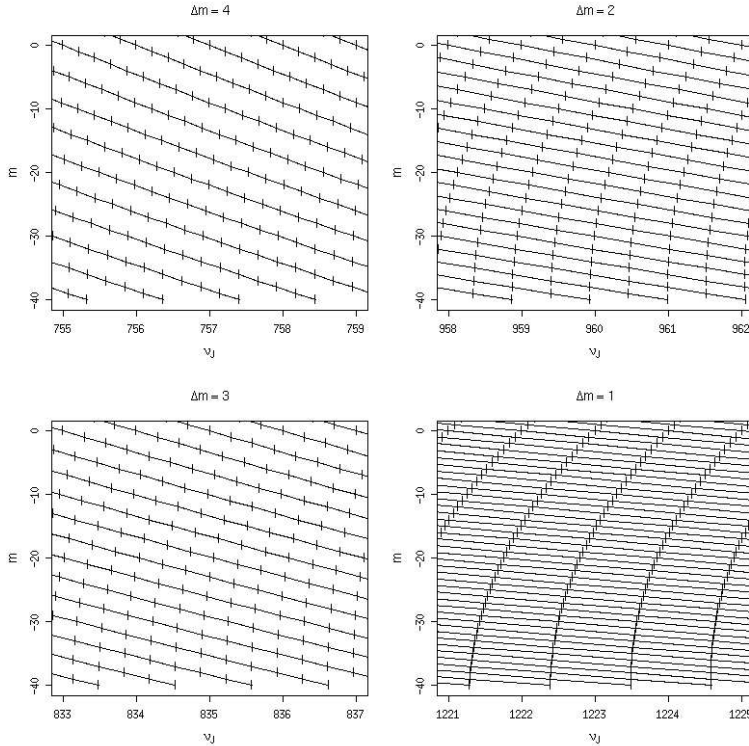


Abbildung 2.9: Überlagerung von Subspektren $\nu_{J,n}$ mit $\Delta n = 1$. Die Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ sind mit $|$ markiert und die des gleichen Subspektrums mit einer Linie verbunden. Die Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ mit $m_n = -L$ und $m_{n+\Delta n} = m_n + \Delta m$ sind fast äquivalent. Im Fall $\Delta m = 4$ und $\Delta m = 2$ tritt eine Trennung der Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ nach geraden und ungeraden m , d.h. nach der Symmetrie der zugehörigen Eigenfunktionen auf. Eigenfunktionen mit m gerade haben eine positive Symmetrie, während solche mit m ungerade eine negative Symmetrie besitzen.

eine längere Periode besitzt, aber, aufgrund von $\Delta m > 0$, den Kern mit einem kleineren Drehimpuls rotieren sieht. Betrachten wir die Situation im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem, so besitzen die Elektronen auf den beiden Orbits die gleiche Energie $-1/(2\nu_{J,n,m}^2)$ und das \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem rotiert mit der Energie $2BJ^2$. Somit besitzen beide Systeme die gleiche Gesamtenergie E . Es liegt eine Resonanz vor, welche im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem die Übereinstimmung der elektronischen Energie bedeutet.

Im nächsten Paragraphen fragen wir uns, wie diese Resonanzen bezüglich m verlaufen, wenn wir n verändern.

Verlauf der $\frac{\Delta m}{\Delta n}$ -Resonanzen Wir fragen nun nach den Wertepaaren (ν_J, m) , für welche die Relation (2.8) mit $\nu_J \in \mathbb{R}^+ \setminus \{0\}$, $m \in \mathbb{R}$, $m \in [-L, L]$ und $\Delta m \in \mathbb{N}$ erfüllt wird. Abbildung (2.10) zeigt die $\frac{\Delta n}{1}$ - und $\frac{\Delta n}{2}$ -Resonanzen mit $\Delta n \in \mathbb{N}$. Neben der Gradientenveränderung des Verlaufs fällt der “schnellere Durchlauf von Resonanzen” im Pol-Fixpunkt \mathbf{A} ($m = L = 40$) bezüglich Pol-Fixpunkt \mathbf{B}

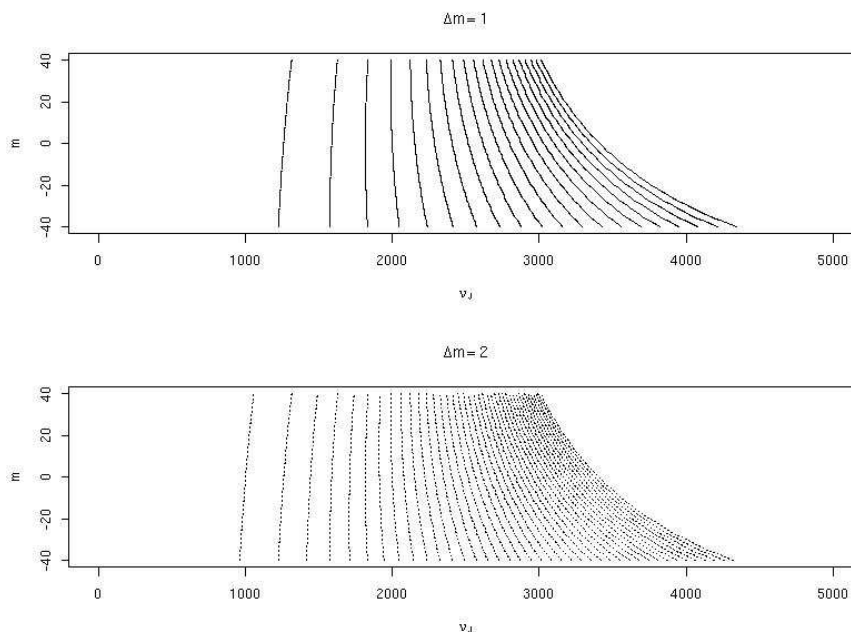


Abbildung 2.10: Auftauchen von $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen mit $n \in \mathbb{R}^+ \setminus \{0\}$, $m \in [-L, L] \in \mathbb{R}$ und $\Delta n \in \mathbb{N}$. Es ist klar eine Gradientenveränderung erkennbar. Pol-Fixpunkt **A** durchläuft mehr und mehr $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen mit stetig steigendem ν_J , während Pol-Fixpunkt **B** "hinterherhinkt".

($m = -L = -40$) auf. Folgen wir einer bestimmten $\frac{\Delta m}{\Delta n}$ -Resonanz, so bewegt sie sich für $\nu_J < 1500$ von $m = -40$ nach $m = 40$, d.h. vom Pol-Fixpunkt **B** zum Pol-Fixpunkt **A**, während für $\nu_J > 2000$ das umgekehrte Verhalten vorliegt. Im ν_J -Bereich $1500 \dots 2000$ befindet sich das Minimum der "Resonanz-Verteilung" zwischen den Polen. Dies bedeutet, dass die entsprechende $\frac{\Delta m}{\Delta n}$ -Resonanz dort entsteht und dann zu beiden Pol-Fixpunkten sich bewegt. Was natürlich nur möglich ist, wenn sich die $\frac{\Delta m}{\Delta n}$ -Resonanz doppelt bildet. Ein Zusammenhang mit der Bewegung fester ω -Werte im klassischen Rydberg-Atom ist offensichtlich.

Im nächsten Paragraphen vergleichen wir nun das Auftauchen der $\frac{\Delta m}{\Delta n}$ -Resonanzen mit dem ν_J -Histogramm auf der Basis einer ν_J -bezogenen Windungszahl ω_J .

$\frac{\Delta m}{\Delta n}$ -Resonanzen und ω_J -Histogramm Wir definieren die Windungszahl $\omega_{J,n,m}$ zum Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ durch

$$\omega_{J,n,m} = 2B\sqrt{J(J+1)}\nu_{J,n,m}^3. \quad (2.9)$$

Abbildung (2.11) zeigt die Periodizität des ν_J -Histogramms und den Verlauf der $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen. Die grössten Strukturen im Histogramm korrelieren mit den $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen. Weiter ist auch die Relation zwischen dem Verlauf der $\frac{3}{\Delta m}$ -Resonanzen mit $\Delta m \in \mathbb{N}$ und der Form der Struktur bei $\omega_J = 3$ im Histogramm klar gegeben.

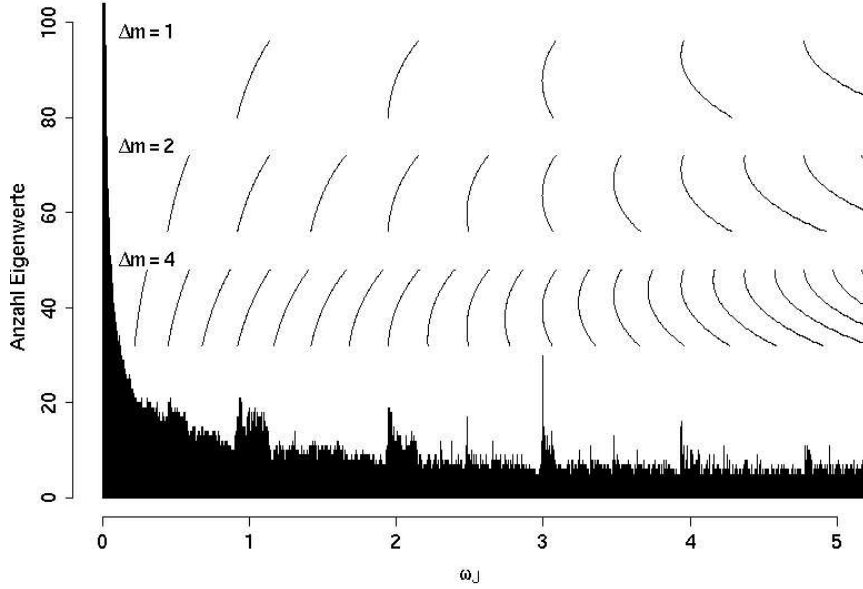


Abbildung 2.11: Relation zwischen Strukturen im ν_J -Histogramm und den $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen ($\frac{\Delta n}{1}, \frac{\Delta n}{2}, \frac{\Delta n}{4}$) mit $\Delta n \in \mathbb{N}$: Die Periodizität wird durch ω_J als x -Achse gut sichtbar. Die Hauptstrukturen im Histogramm korrespondieren mit den $\frac{\Delta n}{1}$ -Resonanzen. Die Form der Eigenwerthäufung im Histogramm bei $\omega_J = 3$ korreliert mit der Linienform der $\frac{3}{1}$ -Resonanz.

Die beobachtete Korrelation zwischen den Strukturen im ω_J -Histogramm mit den $\frac{\Delta m}{\Delta n}$ -Resonanzen legt den Schluss nahe, dass für den Fall $m = 0$ die Beziehung

$$\omega_J = 2BJ\nu_J = \frac{\Delta n}{\Delta m} \quad (2.10)$$

gilt. Im klassischen Fall überträgt sich die Kernrotation als Präzessionsbewegung von \mathbf{L} um \mathbf{N} , d.h. der Orbit rotiert mit der Periode $T_{N=J} = \frac{2\pi}{2BJ}$ um den Kern im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem, während das Elektron seinem Orbit mit der Periode $T_e = 2\pi n^3$ folgt, da $\nu_J = n$ gilt. Die Periode des Elektrons ist gleich, ob wir uns im Laborkoordinatensystem oder im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem befinden. Dies bedeutet, dass ω_J unserer klassischen Windungszahl ω entspricht, wobei auch hier das Problem der unterschiedlichen Definition von $N = J$ auftritt.

2.1.3.4 Eigenwerte $\delta_{J,n,m}$ der relative Phasengeschwindigkeit δ_J

Die Eigenwerte $\delta_{J,n,m}$ der relative Phasengeschwindigkeit δ_J wurden als

$$\delta_{J,n,m} = \left(\sqrt{1 - 2Bn^2 (N(N+1) - J(J+1))} \right)^{-3} \quad (2.11)$$

$$= \left(\sqrt{1 - 2Bn^2 m(m-1-2J)} \right)^{-3} \quad (2.12)$$

definiert. Im Fall des zentralen Eigenwert $\nu_{J,n,m=0}$ eines Subspektrums erhalten wir eine relative Phasengeschwindigkeit von $\delta_{J,n,m=0} = 1$. Abbildung (2.12) zeigt die Eigenwerte $\delta_{J,n,m}$ der relative Phasengeschwindigkeit δ_J als Funktion von ν_J für alle Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ mit $n \in [1, 1000]$. Die Quantenzahl m ist

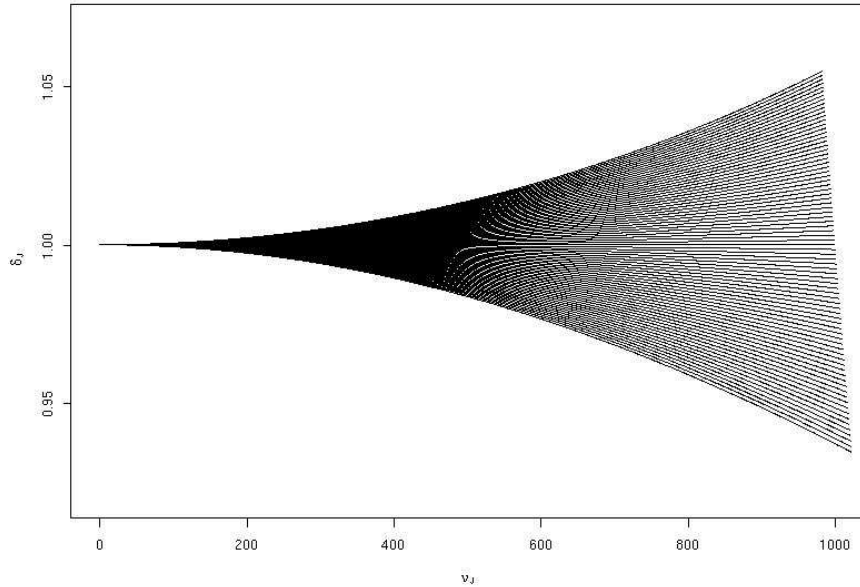


Abbildung 2.12: Eigenwerte $\delta_{J,n,m}$ der relative Phasengeschwindigkeit δ_J als Funktion von ν_J . Die zentralen Eigenwerte $\nu_{J,n,m=0}$ besitzen eine Phasengeschwindigkeit von Eins.

vom Winkel α abhängig und somit auch $\delta_{J,n,m}$. Dies bedeutet, dass die Phasengeschwindigkeit mit der relativen Lage der Eigenfunktionen auf der Sphäre, bezüglich der Eigenfunktion des zentralen Energie-Parameters im gleichen Subspektrum, korreliert. Diese Verknüpfung mit dem zentralen Eigenwert $\nu_{J,n,m=0}$ eines Subspektrums wird auch durch die Darstellung der Phasengeschwindigkeit als

$$\delta_{J,n,m} = \left(\frac{\nu_{J,n,m}}{\nu_{J,n,m=0}} \right)^3 = \left(\frac{\nu_{J,n,m}}{n} \right)^3. \quad (2.13)$$

sichtbar.

2.1.3.5 Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$, $\delta_{J,n,m}$ und die Quantenzahlen n, m

Durch das oben Gesagte können wir die Hauptquantenzahl n direkt aus $\nu_{J,n,m}$ und $\delta_{J,n,m}$ mittels

$$n = \nu_{J,n,m}^{-3} \sqrt{\delta_{J,n,m}} \quad (2.14)$$

berechnen. Die magnetischen Quantenzahl m berechnet sich durch

$$m = \frac{(1 + 2J) - \sqrt{(1 + 2J)^2 - \frac{2}{B\nu_{J,n,m}^2} \left(1 - \delta_{J,n,m}^{\frac{2}{3}}\right)}}{2}. \quad (2.15)$$

Die Herleitung befindet sich im Anhang (A.2.1.1). Abbildung (2.13) zeigt die erwartete Situation für alle Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ im Bereich $1 \dots 2000$. Es existieren nur ganzzahlige Werte für m im Bereich von $[-L, \dots, L]$.

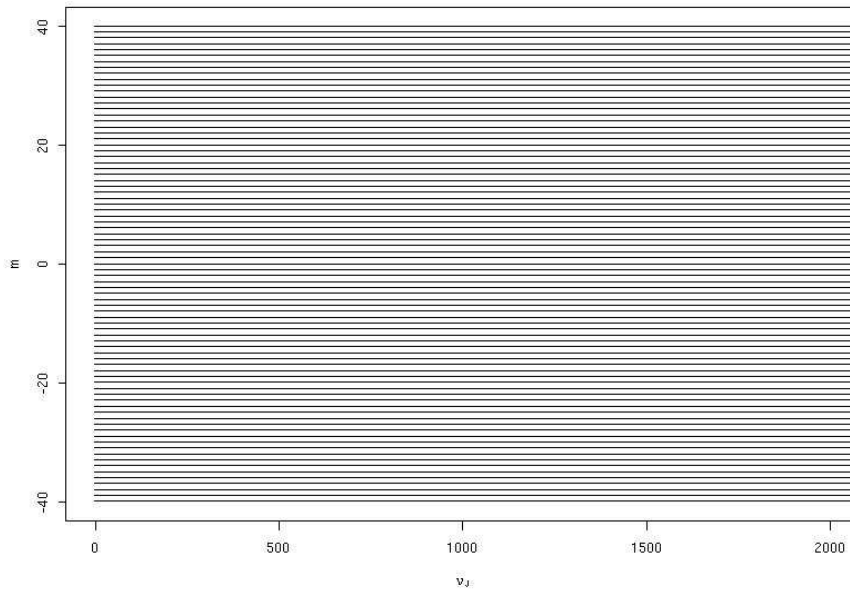


Abbildung 2.13: Aus $\nu_{J,n,m}$ und $\delta_{J,n,m}$ berechnete magnetische Quantenzahl m

Diese Berechnungen können für das lineare Rydberg-Molekül durchgeführt werden und ergeben dann reelle Zahlen für n resp. ν_N und m . Die so erhaltene magnetische Quantenzahl m stellt einen Mittelwert dar, da die Eigenfunktion verschiedene Winkel α überdecken wird.

2.1.4 Vergleich mit klassischem Rydberg-Atom

Ein quantitativer Vergleich zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik scheint aufgrund der verschiedenen Definition für den Zustand $N = J$ nicht machbar zu sein, beziehungsweise birgt einige grundsätzliche Fragen, welche nicht befriedigend gelöst werden konnten. Aus diesem Grund erfolgt hier ein qualitativer Vergleich, welcher wie folgt aussieht.

Qualitativer Vergleich zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik Die Periodizität der $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen in der $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$ -Darstellung, mit der Übereinstimmung der $\frac{n}{1}$ -Resonanz ($n \in \mathbb{N}$) mit $\nu_J = n$ für $N = J$, nehmen wir zum Anlass die folgende Definition aufzustellen:

$$\omega_J := \frac{\Delta n}{\Delta m} \quad (2.16)$$

Wobei wir die Beziehung

$$\omega_J = 2B\sqrt{J(J+1)}\nu_J^3. \quad (2.17)$$

verwenden und ausgehend von den $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen ein ν_J zur Berechnung der klassischen ω -Verteilung ermitteln.

Abbildung (2.14) zeigt die klassische ω -Verteilung mit den quantenmechanischen ω_J -Werten, welche zu den $\frac{n}{3}$ -Resonanzen gehören. Dabei wurden die

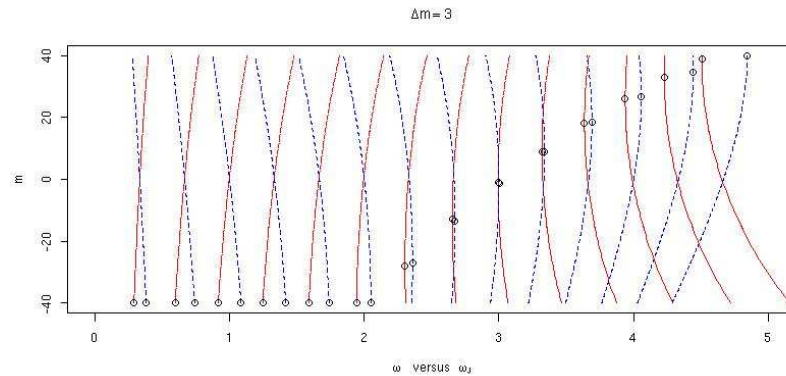


Abbildung 2.14: Vergleich der klassischen ω -Verteilung für die auftretende $\frac{n}{3}$ -Resonanz mit den quantenmechanischen ω_J -Werten (gestrichelte Linie). Es ist eine gleichläufige Entwicklung zwischen den $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen bzw. -Resonanzen und der Dynamik der Orbits in der Poincaré-Fläche gemäss Abbildung (2.5). Die maximalen und minimalen Werte der einzelnen Verteilungen sind mit Kreisen markiert.

Werte für das quantenmechanische ω_J und das klassische ω mit der folgenden Methode ermittelt:

Quantenmechanik :

Ermittle $\nu_{J,n,m}$ für die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanz mit $\Delta m = 3$ für verschiedene m , d.h.

$$\nu_{J,n,m} = \nu_{J,n+\Delta n,m+\Delta m} \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{R}; \quad m \in [-L, +L]. \quad (2.18)$$

Berechne für jedes gegebene $\nu_{J,n,m}$ den Wert $\omega_J = 2B\sqrt{J(J+1)}\nu_J^3$ und stelle diesen im (ω, m) -Diagram dar. Die entstehenden Kurven beschreiben die Bewegung der $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen.

Klassische Mechanik :

Definiere $\omega_J = \frac{\Delta n}{\Delta m}$, berechne ν_J aus $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$, ermittle die ω -Verteilung und stelle diese im (ω, m) -Diagram dar. Die entstehenden Kurven beschreiben die ω -Verteilung, d.h. die Dynamik der festen ω -Werten verläuft dann gemäss Abbildung (2.5).

Ein qualitativer Vergleich auf Basis der Annahme $\omega_J := \frac{\Delta n}{\Delta m}$ scheint die Parallelität zwischen klassischer ω -Verteilung und quantenmechanischen ν_J -Werten für die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen zu bestätigen.

2.1.5 Schlussfolgerung

Die klassische ω -Verteilung beschreibt die Position der Orbits aufgrund ihrer Periode in der Poincaré-Abbildung, während die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen die Position der Resonanzen wiedergibt. Parallelitäten sind erkennbar, jedoch aufgrund des oben beschriebenen Punktes nicht quantifizierbar.

2.2 Ergebnisse zum lineare Rydberg-Molekül

Wir besprechen zuerst die Ergebnisse des klassische, linearen Rydberg-Moleküls und vergleichen diese mit den Ergebnissen der Quantenmechanik des Rydberg-Atoms. Dadurch wird die Bedeutung der $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen der Quantenmechanik für das klassische Rydberg-Molekül deutlich.

Anschließend erfolgt die Besprechung der Quantenmechanik des Rydberg-Moleküls, welche unter anderem die KAM-Inseln der klassischen Beschreibung mit der Veränderung der relativen Phasengeschwindigkeit δ_J und der $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen in Beziehung setzt.

2.2.1 Ergebnisse zum klassischen, linearen Rydberg-Molekül

Die Kopplung zwischen dem Rydberg-Elektron und dem rotierenden, linearen Molekül erzeugt Strukturen in der Poincaré-Fläche. Die Pole der Poincaré-Fläche bilden wieder die Pol-Fixpunkte. Im verwendeten \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem ist Pol-Fixpunkt **A** bei $\alpha = 0$ und Pol-Fixpunkt **B** bei $\alpha = \pi$ lokalisiert. Die Pol-Fixpunkte wechseln zwischen einem elliptischen und einem hyperbolischen Zustand, abhängig vom Energie-Parameter ν_J und dem Quantendefekt μ , als Kopplungsparameter des Elektrons an den anisotropen Potentialanteil. Wir haben die folgenden Ergebnisse:

- Periodische Orbits und Strukturen in der Poincaré-Abbildung.
- Atmendes Chaos
- Pol-Fixpunktentwicklung.
- Bewegung der periodischen Punkte 1. und 2. Ordnung auf der Poincaré-Fläche
- Pol-Fixpunktentwicklung und Ionisationslimit
- Der Übergang vom regulären in den chaotischen Zustand.

2.2.1.1 Periodische Orbits und Strukturen in der Poincaré-Abbildung

Windungszahl Wie im Abschnitt 1.2.1 *Allgemeines Modell* (1.2.1) beschrieben, verändert die Kopplung die ω -Verteilung und veranlasst das System zwischen verschiedenen ω -Werten zu wechseln. Somit erhält jeder Orbit eine durchschnittliche Windungszahl ω .

Periodische Orbits besitzen eine rationale Windungszahlen $\omega = \frac{r}{s}$. Der Nenner s ist gleich der Anzahl verschiedener Positionen in der Poincaré-Fläche, d.h. die Poincaré-Fläche wird s mal durchstossen, während r die Anzahl Umläufe des Elektrons um den Kern, bis sich die Bahn schliesst, beschreibt. Wir nennen den entsprechenden Orbit s -Orbit, wobei elliptische s -Orbits die KAM-Insel-Zentren bilden und die hyperbolischen s -Orbits die entsprechenden "Enden der Separatrix".

Bewegung der Strukturen Die Bewegungsrichtung in der Poincaré-Fläche mit steigendem ν_J hängt von ν_J selbst ab. Im Fall einer Bewegung in Richtung Pol-Fixpunkt **A**, liegt eine Position eines elliptischen s -Orbits bei $\beta = 0$ und $\beta = \pi$. Im umgekehrten Fall, einer Bewegung zum Pol-Fixpunkt **B**, liegen die Positionen bei $\beta = \frac{\pi}{2}$ und $\beta = \frac{3\pi}{2}$. Ausnahmen von dieser Regel werden unten gezeigt und die generelle Bewegungen in einem späteren Abschnitt detaillierter besprochen. Die beobachteten Strukturen hängen von s des s -Orbits ab. Ist s gerade, so haben wir s KAM-Inseln in einer Kette. Ist s ungerade so bilden die elliptischen m -Orbits zwei unabhängige KAM-Insel-Ketten. Abbildung (2.15) zeigt die Situation für einen Bewegung in Richtung Pol-Fixpunkt **A**.

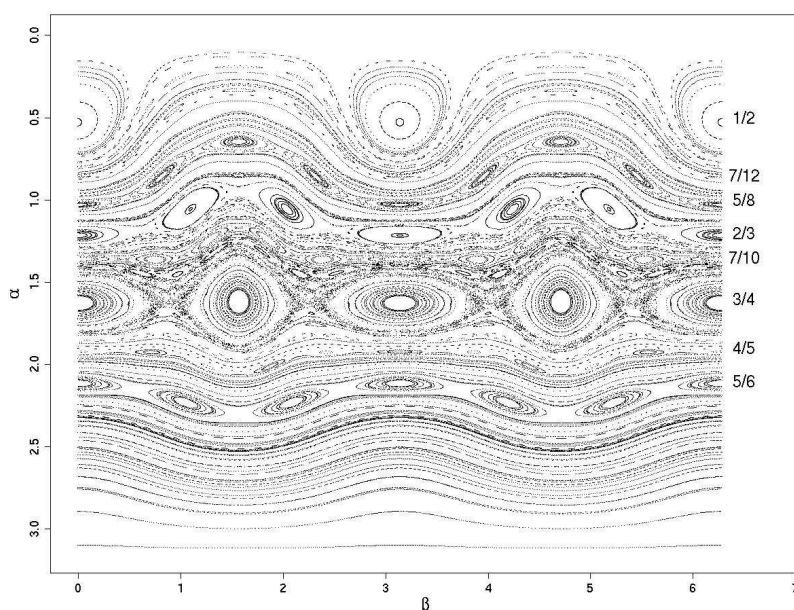


Abbildung 2.15: Poincaré-Fläche mit KAM-Inselstrukturen im Falle einer Bewegung in Richtung Pol-Fixpunkt **A** ($\alpha = 0$). Periodische, elliptische s -Orbits bilden die KAM-Inselzentren und Ketten. Rechts sind die korrespondierenden Windungszahlen $\omega = r/s$ ersichtlich. Die s -Orbits mit geradem s , z.B. $\omega = 3/4$, haben eine Position bei $\beta = 0$ und $\beta = \pi$. Während für ein ungerades m , z.B. $\omega = 2/3$, sich zwei unabhängige KAM-Inselketten bilden, wobei eine die Position $\beta = 0$ und die andere $\beta = \pi$ inne hat.

Die Ausnahme für die β -Position von s -Orbits tritt auf, wenn die “KAM-Inseln in einer Quell-Linie” und nicht in einem Pol-Fixpunkt “entstehen”. Die “Quell-Linie” ist Menger aller Punkte $\{\alpha(\omega_{\max})\}$, für jedes β einen, bei der $\alpha(\omega_{\max})$ der α -Position mit der maximalen Windungszahl ω entspricht. Die Abbildung (2.16) zeigt im unteren Teil zwei 4-Orbits mit ihren KAM-Inseln. Die obere KAM-Insel bewegt sich in Richtung Pol-Fixpunkt **A** und verschwindet mit steigendem μ , während sich eine um $\frac{\pi}{s}$ in β -verschobene KAM-Inselkette bildet.

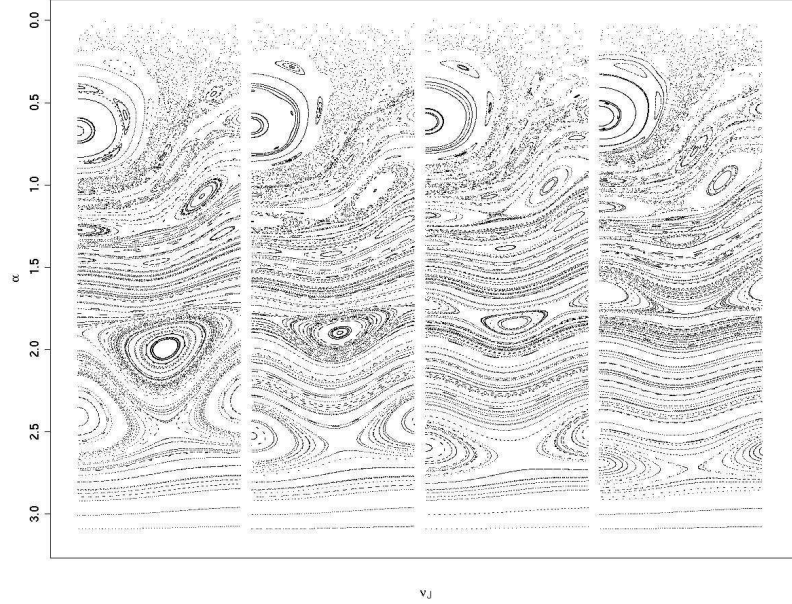


Abbildung 2.16: Bewegung und “Positionsänderung” einer KAM-Inselkette eines 4-Orbits mit steigendem ν_J . Die KAM-Insel bei $\alpha = 2.4$ ($\beta = 0$) bewegen sich in Richtung Pol-Fixpunkt **B** ($\alpha = \pi$) während die andere KAM-Insel ($\alpha = 2$) sich in Richtung Pol-Fixpunkt **A** ($\alpha = 0$) bewegt. Diese zweite KAM-Insel ist um $\frac{\pi}{4}$ in β verschoben. Mit steigendem ν_J (von links nach rechts) verschwindet die zweite KAM-Insel und es bildet sich eine Neue an der erwarteten Position für 4-Orbits. Das besondere ist nun, dass nicht einfach ein Wechsel von elliptisch zu hyperbolisch stattfindet, sondern dass zwei elliptische 4-Orbits parallel existieren. Aus den Bildern ist ersichtlich, dass ein hyperbolischer 8-Orbit von $\beta = 0$ nach $\beta = \frac{\pi}{4}$ wandert und so die “Verschiebung der KAM-Inseln” ermöglicht.

Kopplungsabhängige Verschiebung der ν_J -Position In den Ergebnissen zum klassische Rydberg-Atom haben wir gesehen, dass die Situation $N = J$ im klassischen Fall nicht bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$ liegt. Weiter haben wir gesehen, dass die Kollision einer Präzession um die Molekülachsen entspricht. Diese Präzession entspricht der Bewegung in Abbildung (1.12) für die Poincaré-Abbildung im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem und erfolgt um die Zentren ($\beta = 0, \alpha = \frac{\pi}{2}$) bzw. ($\beta = \pi, \alpha = \frac{\pi}{2}$), da das Molekül in der Äquatorebene ($\alpha = \frac{\pi}{2}$) liegt und die Pole die Zentren bilden. Wir betrachten die Auswirkung der Veränderung der ω -Verteilung durch die Kollision für die Positionen $\beta = 0$ bzw. $\beta = \pi$. In diesen Positionen erzeugt die Kollision nur eine zusätzliche Bewegung in β -Richtung, welche zu einer Veränderung der Windungszahl ω führt. Abbildung (2.17) zeigt diese ω -Veränderung schematisch und die Konsequenz auf die Lage der Orbits. Je nach ω -Verteilung tritt eine andere α -Verschiebung der Orbits als Funktion der Kopplungsstärke μ ein. Abbildung (2.18) zeigt eine solche Verschiebung als Funktion der Kopplung μ für eine KAM-Insel eines 2-Orbits.

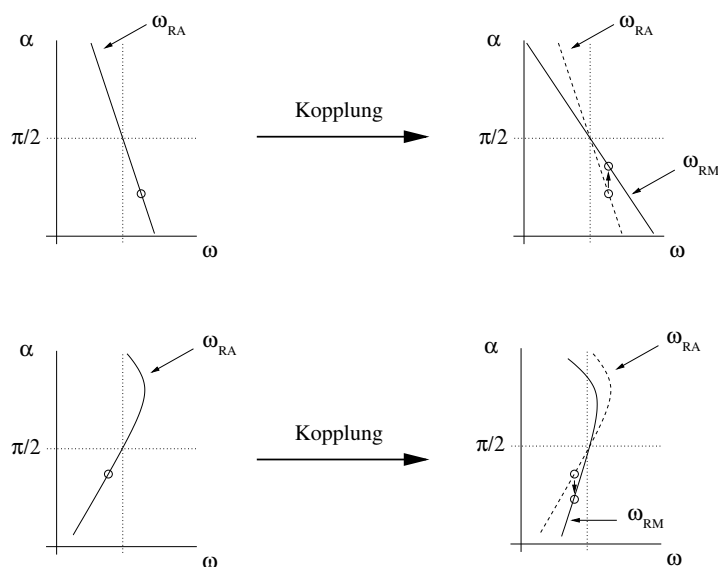


Abbildung 2.17: ω -Verteilung und -Änderung für die Position $\beta = 0$. **Linke Abbildungen:** Die ν_J -abhängige ω_{RA} -Verteilung für das Rydberg-Atom. **Rechte Abbildungen:** Die ν_J -abhängige ω_{RM} -Verteilung für das Rydberg-Molekül. Die Kopplung bewirkt eine Verschiebung der α -Position der periodischen Punkte, da sie eine konstante Windungszahl ω besitzen. Je nach ω_{RA} -Verteilung findet eine Verschiebung zum Äquator $\alpha = \frac{\pi}{2}$ hin (rechte, obere Abb.) oder von ihm weg (rechte, untere Abb.).

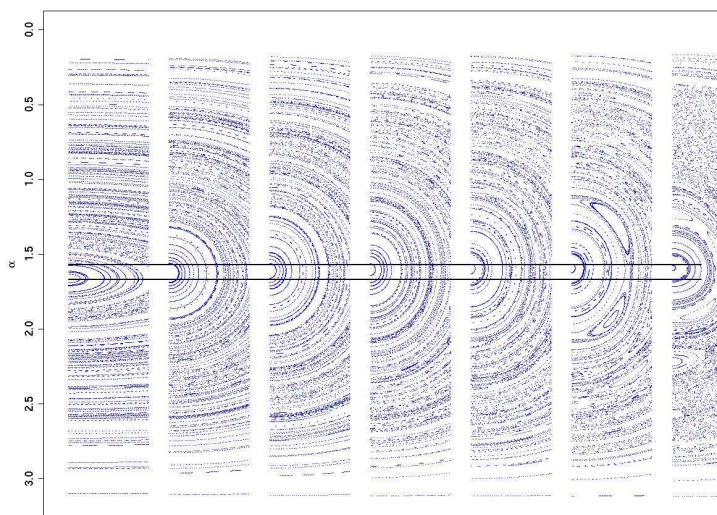


Abbildung 2.18: Verschiebung eines 2-Orbits als Funktion der Kopplung μ (von links nach rechts zunehmend). Da die Position für $N = J$ nicht in der Ebene $\alpha = \frac{\pi}{2}$ liegt, erzeugt die Kopplung für $\omega_J = 2BJ\nu_J^3 = 0.5$, durch die gegebene ω_{RA} -Verteilung, eine Verschiebung in Richtung $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

2.2.1.2 Das atmende Chaos

Das System zeigt einen periodischen Wechsel des Anteils an Chaos als Funktion des Energieparameters ν_J bzw. der Windungszahl $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$. Dieses periodische Verhalten nennt man "atmendes Chaos" [25].

Lyapunov-Exponent Zur Bestimmung des Chaosanteils wurde der Lyapunov-Exponent λ für verschiedene Bahnen verwendet. Der Lyapunov-Exponent beschreibt wie stark zwei benachbarte Punkte in einem dynamischen System auseinander laufen. Dabei wird dem exponentiell starken Auseinanderlaufen im chaotischen Fall Rechnung getragen.

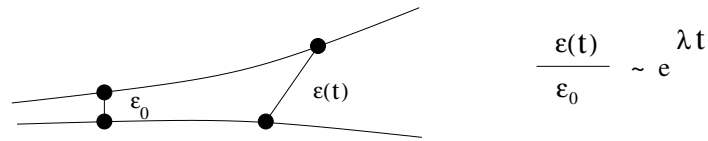


Abbildung 2.19: Veranschaulichung des Lyapunov-Exponenten, welcher den relativen Abstand zweier benachbarter Bahnen als Exponent zur Basis e beschreibt.

Der Lyapunov-Exponent wird als Limes der Zeit ($t \rightarrow \infty$) formuliert, um das Langzeitverhalten einer infinitesimal kleinen Startumgebung ($\lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0}$) zu analysieren.

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0} \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\varepsilon(t)}{\varepsilon_0} \right). \quad (2.19)$$

Lyapunov-Exponent für iterative Abbildungen auf einer Sphäre Da sich die Dynamik unseres Systems auf einer Kugeloberfläche abspielt, ist die implizite Voraussetzung der obigen Definition, dass sich die Punkte beliebig weit von einander entfernen können, nicht erfüllt. Der maximal mögliche Abstand ist der halbe Kugelumfang und ist dieser erreicht, so verringert sich der Abstand wieder. Daher besitzt der Lyapunov Exponent in unserem Fall keinen Grenzwert und wir benötigen eine andere Definition.

Als erstes formulieren wir den logarithmischen Term in (2.19) zur Summe um. Wir legen fest, dass wenn der Abstand $\varepsilon(t)$ grösser als eine definierte Schranke ε_{\max} wird, der eine Punkt linear, auf den Startabstand ε_0 , an den anderen Punkt herangezogen wird. Diese Operation nennen wir das "Zurückskalieren". Es wird immer der gleiche Punkt zurückskaliert, der dadurch die untersuchte Bahn in einem gewissen Abstand "verfolgt" und deswegen als "Ghost" bezeichnet werden soll.

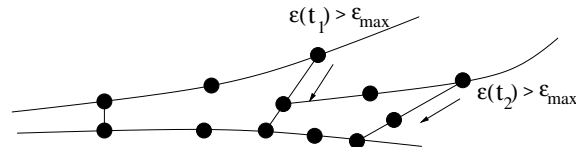


Abbildung 2.20: "Zurückskalieren" des Ghosts an die untersuchte Bahn.

Wir summieren nun die Logarithmen der Quotienten aus $\varepsilon(t_i)$ und dem Startabstand ε_0 auf. Dabei ist i der Entwicklungsschritt, an dem der Abstand $\varepsilon(t_i)$ grösser als ε_{\max} geworden ist.

Der zweite Schritt der Umformulierung betrifft die Gesamtzeit t bzw. die durch das Zurückskalieren erhaltenen Zeitintervalle. Da wir eine iterative Abbildung haben, ersetzen wir die Gesamtzeit t durch die Gesamtanzahl N der berücksichtigten Entwicklungsschritte. Die Zeit zwischen zwei hintereinander ausgeführten ‘‘Zurückskalierungen’’ wird durch die Anzahl der dafür benötigter Schritte n_i ersetzt. Somit erhalten wir eine Definition des Lyapunov-Exponenten für eine iterative Abbildung mit beschränktem Wertebereich

$$\lambda = \lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0} \frac{1}{N} \sum_i^m \ln \left(\frac{\varepsilon_{n_i}}{\varepsilon_0} \right). \quad (2.20)$$

Hier ist m die Anzahl ‘‘Zurückskalierungen’’.

‘‘praktischer’’ Lyapunov-Exponent Da wir den Limes nie erreichen, definieren wir einen ‘‘praktischen’’ Lyapunov-Exponenten $\lambda_{N,\varepsilon_0}$ ¹

$$\lambda_{N,\varepsilon_0} = \frac{1}{N} \sum_i^m \ln \left(\frac{\varepsilon_{n_i}}{\varepsilon_0} \right). \quad (2.21)$$

Der letzte Entwicklungsschritt N wird auch als Zurückskalierung betrachtet. Somit ist n_m die Anzahl Schritte zwischen dem letzten ‘‘echten’’ Zurückskalieren und dem letzten Entwicklungsschritt N .

Da wir $\lim_{N \rightarrow \infty}$ nicht erreichen, erhalten wir eine $\lambda_{N,\varepsilon_0}$ -Verteilung in der Orbits mit regulärem Verhalten auch einen Lyapunov-Exponenten grosser Null haben. Abbildung (2.21) zeigt ein entsprechendes Histogramm und für drei ausgewählte Orbits ihre Poincaré-Abbildung. Damit eine Separation in chaotisch / nicht chaotisch erfolgen kann, muss ein kritischen Lyapunov-Exponent λ_c definiert werden. Alle Orbits mit $\lambda_{N,\varepsilon_0} < \lambda_c$ werden als regulär und alle mit $\lambda_{N,\varepsilon_0} > \lambda_c$ als chaotisch deklariert. Der Anteil an Chaos in der Poincaré-Abbildung wird nun definiert als

$$p_{\text{Chaos}} = \frac{\text{Anzahl der Orbits mit } \lambda_{N,\varepsilon_0} > \lambda_c}{\text{Gesamtzahl der Orbits}} \quad (2.22)$$

Abbildung (2.22) zeigt den Chaosanteil als Funktion von $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$ für den Bereich $\omega_J = 0 \dots 10$. Die Darstellung in ω_J zeigt die Periodizität des ‘‘atmenden Chaos’’. Der Bereich $\omega_J > 4$ zeigt den Übergang des Systems in einen chaotischen Zustand, wobei auch hier eine periodisch anmutende Schwankung beobachtbar ist.

Chaosanteil und Windungszahlverteilung Abbildung (2.23) zeigt den Übergang in die vornehmlich reguläre Zone ($\omega_J = 3 \dots 4$) und anschliessend

¹Im Anhang (A.1.2.2) erfolgt noch eine detailliertere Besprechung des ‘‘praktischen’’ Lyapunov-Exponenten $\lambda_{N,\varepsilon_0}$. Wichtig ist, wird der maximale Abstand ε_{\max} zugross gewählt, so kann es aufgrund der diskreten Abbildung durchaus vorkommen, dass der Quotient kleiner als Eins wird. Dies sollte jedoch vermieden werden, da sich sonst die Lyapunov Exponenten λ_i der einzelnen Schritte gegenseitig auslöschen, mit dem Resultat, dass nicht zwischen einer chaotischen und regulären Bewegung unterschieden werden kann.

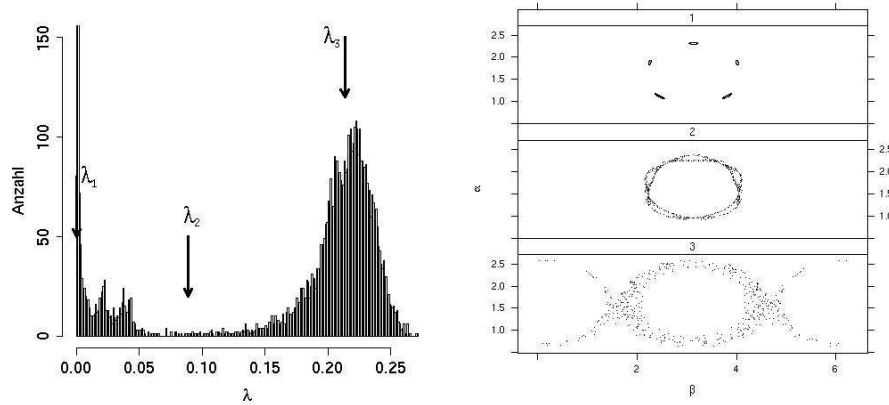


Abbildung 2.21: Links ist das Histogramm der $\lambda_{N,\varepsilon_0}$ -Verteilung für 10'000 Startpositionen nach $N = 10'000$ Schritten mit $\mu = 5.00$ und $\varepsilon_0 = 1e^{-6}$ dargestellt. Die y -Achse ist auf den Bereich $(0 \dots 150)$ skaliert und zeigt nicht, dass das erste Segment über 3'000 Orbits umfasst. Es sind zwei Häufungen ($\lambda < 0.05$ und $0.15 < \lambda < 0.25$) erkennbar. Der Übergangsbereich $0.05 < \lambda < 0.15$ umfasst nur eine kleine Anzahl Orbits, verglichen mit der Gesamtanzahl, weshalb die Wahl des kritischen Lyapunov-Exponenten λ_c ist unkritisch, wenn genügend Orbits berücksichtigt werden. Für drei ausgewählte Orbits (λ_i) sind in der rechten Abbildung die entsprechenden Poincaré-Abbildung zusehen. Dabei entspricht λ_1 einem regulären Orbit (rechte, oberste Abb.), während λ_3 einem chaotischen Orbit (rechte, unterste Abb.) entspricht. Der rechten, mittleren Abb. entspricht λ_2 , welches in der Übergangsregion des Histogramms liegt.

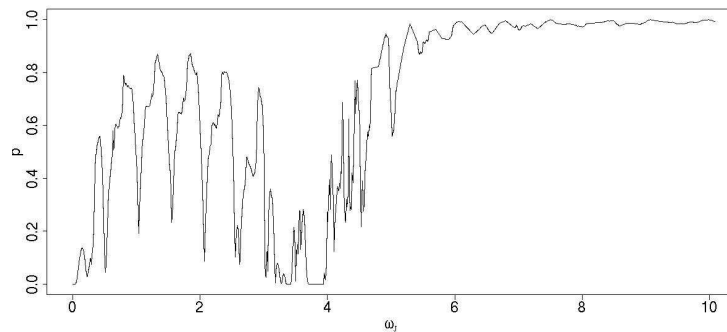


Abbildung 2.22: Chaosanteil des Systems für $\mu = 5.00$ und $\lambda_c = 0.1$ als Funktion von $\omega_J = 2B J \nu_J^3$. Im Bereich $\omega_J < 3$ ist eine Periode von $\Delta\omega_J = 0.5$ zwischen regulären Regionen erkennbar. Im Bereich $\omega_J = 3 \dots 4$ herrscht eine vornehmlich reguläre Situation und im Bereich $\omega_J > 4$ erfolgt ein Übergang in einen chaotischen Situation, mit einer periodisch anmutenden Oszillation.

in den chaotischen Bereich ($\omega_J > 4$). Es sind die Windungszahlen für den Rydberg-Atom Fall (ω_{RA}) und für den Rydberg-Molekül Fall (ω_{RM}) der Positionen $\beta = 0, \pi$ angegeben. Die ω_{RA} -Verteilung für die Positionen $\beta = 0, \pi$ wird am stärksten von der Kollision verändert (ω_{RA}). Alle andern Positionen besitzen eine Windungszahl zwischen diesen beiden Extremen. Die vornehmlich reguläre Zone ist charakterisiert durch

- eine “Quell-Linie” um $\alpha = \frac{\alpha}{2}$, was, aufgrund der ω -Verteilung ein doppeltes Auftreten der periodischen Verhaltens erzeugt. Wobei sich Strukturen zu beiden Polen bewegen. Abbildung (2.16) zeigt die Quell-Linie bei $\alpha = 2.0, \beta = 0$ und zwischen den zwei KAM-Inseln.
- eine ω -Verteilung, welche nur einen kleinen Bereich der reellen Zahlen überstreicht. Dadurch liegen nur “wenige” rationale Zahlen bis zu einer bestimmten Farey-Ordnung vor, was ihnen “viel Platz” lässt, um sich auszuprägen, d.h. es bilden sich grosse KAM-Inseln, welche zu einem geringen Chaosanteil führen.

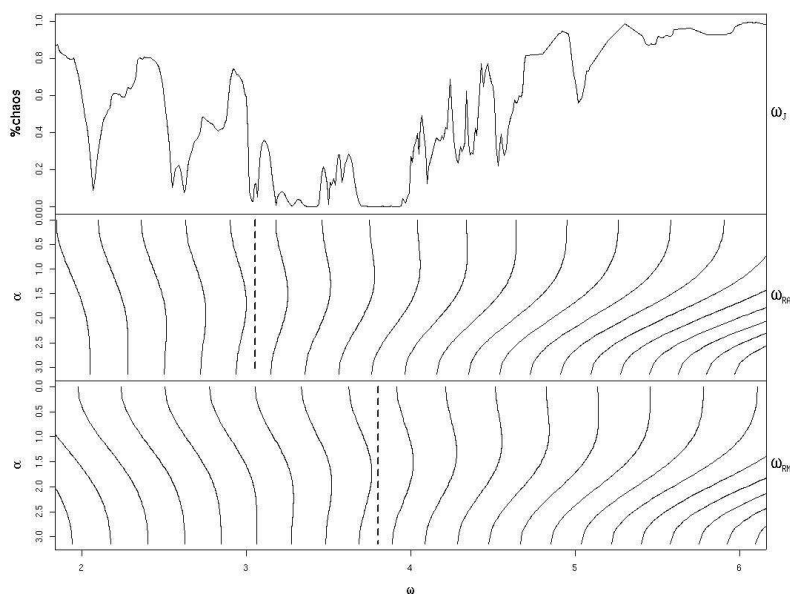


Abbildung 2.23: Atmendes Chaos und die Windungszahlenverteilung für den Rydberg-Atom-Fall ω_{RA} bzw. Rydberg-Molekül-Fall ω_{RM} . Die obere Graphik zeigt den Chaosanteil als Funktion von $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$. Die mittlere Graphik zeigt die Windungszahlverteilung des Rydberg-Atoms ω_{RA} , welche für die speziellen Positionen $\beta = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$ im Rydberg-Molekül-Fall gilt. Die untere Graphik zeigt die Windungszahlverteilung des Rydberg-Molekül-Falls ω_{RM} für die Positionen $\beta = 0, \pi$ an, an denen ω_{RM} die grösste Abweichung von ω_{RA} zeigt. Die gestrichelte Linie zeigt die Position an, an der beide Pol-Fixpunkte ($\alpha = 0, \pi$) die gleiche Windungszahl ω besitzen.

2.2.1.3 Pol-Fixpunktentwicklung

Die beiden Pol-Fixpunkte wechseln zwischen einem elliptischen und hyperbolischen Zustand als Funktion von ν_J , für ein gegebenes μ . Wie schon gesagt, liegt Pol-Fixpunkt **A** im Pol auf **N** in Richtung von **N** ($N = J - L$) und Pol-Fixpunkt **B** im entgegengesetzten Pol ($N = J + L$). Abbildung (2.24) zeigt die Entwicklungsschemen, wobei wir zwischen Schema Evol. 1 und Evol. 2 unterscheiden:

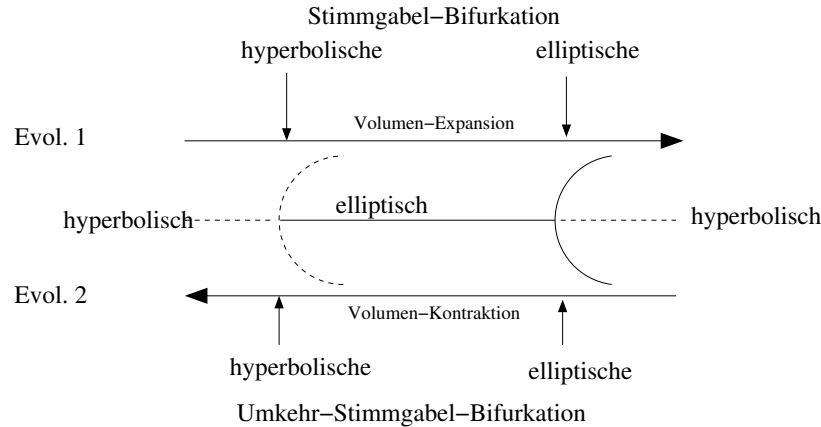


Abbildung 2.24: Schemen der Pol-Fixpunkt-Entwicklung

Evol.1 Das Evolutionsschema 1 beginnt mit einem hyperbolischen Pol-Fixpunkt und erzeugt durch eine hyperbolische Stimmgabel-Bifurkation (hSB) einen elliptischen Pol-Fixpunkt. Dabei werden zwei hyperbolische Punkte der Ordnung $s = 1, 2$ ausgestossen. Dieser Übergang ist unabhängig von der Umgebung des Pol-Fixpunkts. Nach der hSB vergrößert sich das KAM-Inselvolumen bis eine elliptische Stimmgabel-Bifurkation (eSB) den Pol-Fixpunkt wieder hyperbolisch werden lässt und dabei die KAM-Insel zerstört. Es werden zwei elliptische Punkte der Ordnung $s = 1, 2$ mit ihre zugehörigen KAM-Inseln ausgestossen. Die eSB ist abhängig von der Umgebung des Pol-Fixpunkts.

Evol.2 Das Evolutionsschema 2 beginnt mit einem hyperbolischen Pol-Fixpunkt und wechselt durch eine elliptische Umkehr-Stimmgabel-Bifurkation (eUSB) zu einem elliptischen Pol-Fixpunkt. Dabei werden zwei elliptische Punkte der Ordnung $s = 1, 2$ mit ihre zugehörigen KAM-Inseln absorbiert. Danach schrumpft das KAM-Inselvolumen bis Null und eine hyperbolische Umkehr-Stimmgabel-Bifurkation (hUSB) lässt den Pol-Fixpunkt hyperbolisch werden. Dabei werden zwei hyperbolische Punkte der Ordnung $s = 1, 2$ absorbiert. Die eUSB ist von der Umgebung des Pol-Fixpunkts abhängig im Gegensatz zur hUSB.

Die Pol-Fixpunkte durchlaufen je eines dieser beiden Evolutionsschemen, abhängig von der ω -Verteilung. Evolutionsschema 1 liegt vor, wenn die Umgebung des Pol-Fixpunktes eine kleinere Windungszahl als der Pol-Fixpunkt selbst besitzt. Ist die Windungszahl der Umgebung grösser, so herrscht Evolutionsschema 2 vor.

In Abbildung (2.25) ist der Wechsel der Evolutionsschemen in Abhängigkeit der ω -Verteilung dargestellt. Wir bezeichnen die drei verschiedenen Szenarien als (2-1), (2-2) und (1-2) wobei die erste Zahl für das Evolutionsschema des Pol-Fixpunkt **A** und die zweite Zahl für die des Pol-Fixpunkts **B** steht. Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der Strukturen mit steigendem ν_J .

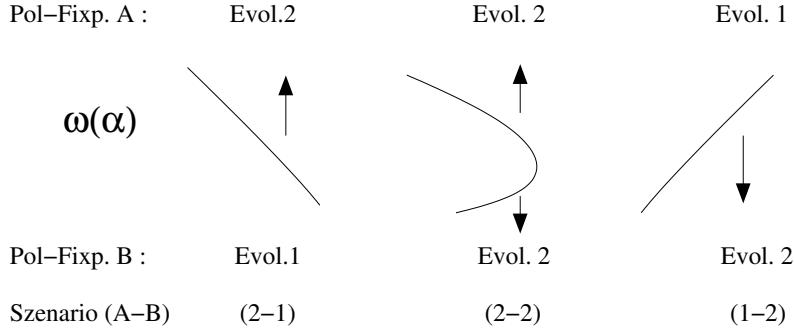


Abbildung 2.25: Windungszahlverteilung und Entwicklungsschemen der Pol-Fixpunkte. Wir unterscheiden drei Szenarien, welche mit (A-B) bezeichnet werden. Jeder Buchstabe steht für die Nummer des Evolutionsschemas des betreffenden Pol-Fixpunkts. Die Bewegungsrichtung der Strukturen mit steigendem ν_J ist mit Pfeilen markiert.

2.2.1.4 Bewegung der periodischen Punkte 1. und 2. Ordnung auf der Poincaré-Fläche

Die periodischen Punkte ($\omega = \frac{r}{s}$; $r \in \mathbb{N}$) der Ordnung $s = 1, 2$ (1- und 2-Punkte) sind direkt mit dem Zustandswechsel der Pol-Fixpunkte verknüpft. Mit steigendem ν_J durchläuft das System die drei Szenarien

Szenario (2-1) : schematischer Ablauf in Abbildung 2.26

Elliptische 1- und 2-Punkte

- bewegen sich entlang $\beta = 0$ bzw. $\beta = \pi$ vom Pol-Fixpunkt **A** zum Pol-Fixpunkt **B**,
- erzeugen eine eSB in Pol-Fixpunkt **B**, bei welcher die KAM-Insel zerfällt,
- erzeugen eine eUSB in Pol-Fixpunkt **A**, bei welcher sich anschliessend eine KAM-Insel bildet,
- erhalten durch die Kopplung eine zusätzliche Windungszahlverschiebung $\delta\omega$ im Vergleich zum Rydberg-Atom Fall.

Hyperbolische 1- und 2-Punkte

- bewegen sich entlang $\beta = \frac{\pi}{2}$ bzw. $\beta = \frac{3\pi}{2}$ vom Pol-Fixpunkt **A** zum Pol-Fixpunkt **B**,
- ändernd den Zustand von Pol-Fixpunkt **B** durch eine hSB von hyperbolisch nach elliptisch mit einer anschliessenden KAM-Inselvolumenexpansion,

- lässt das Volumen der KAM-Insel um Pol-Fixpunkt **A** auf Null schrumpfen und wechselt den Zustand des Pol-Fixpunkt **A** von elliptisch nach hyperbolisch,
- erhalten keine Windungszahlverschiebung durch die Kopplung, d.h. sie bewegen sich kopplungsunabhängig und es gilt $\omega_{RM} = \omega_{RA}$.

Der Hauptunterschied ist die Kopplungsabhängigkeit zwischen elliptischen und hyperbolische 1- und 2-Punkte. Diese unterschiedliche Abhängigkeit ist verantwortlich für das beobachtete Verhalten der Pol-Fixpunkte, welches in den Abbildungen (2.28) und (2.29) noch gezeigt wird.

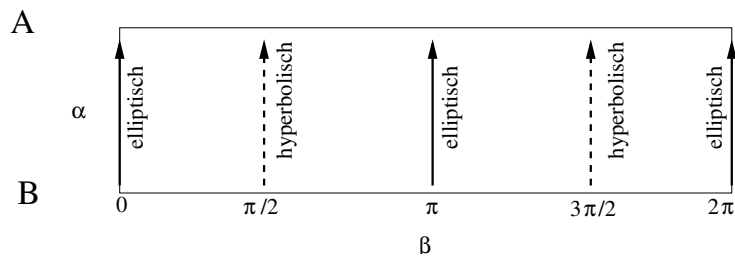


Abbildung 2.26: Bewegung der 1- und 2-Punkte im Szenario (2-1) vom Pol-Fixpunkt **B** zum Pol-Fixpunkt **A**.

Szenario (2-2) : schematischer Ablauf in Figur 2.27. Die Quell-Linie ist schematisch und bezeichnet die höchste Windungszahl in der Poincaré-Fläche. Die β -Positionen der 1- und 2-Punkte, welche sich zum Pol-Fixpunkt **B** bewegen, sind um $\frac{\pi}{2}$ verschoben. Die Abhängigkeit der Windungszahl der 1- und 2-Punkte von der Kopplung wechselt. Nun sind die elliptischen Punkte kopplungsunabhängig, während die hyperbolischen kopplungsabhängig sind.

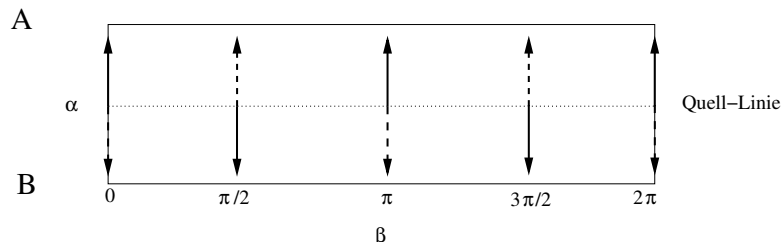


Abbildung 2.27: Bewegung der 1- und 2-Punkte im Szenario (2-2) von der Quell-Linie zum Pol-Fixpunkt **A**, analog Szenario (2-1), und von der Quell-Linie zum Pol-Fixpunkt **B**. Die Bewegung zum Pol-Fixpunkt **B** ist dabei um $\frac{\pi}{2}$ in β verschoben.

Szenario (1-2) Die Situation ist wie im unteren Teil in Figur (2.27), d.h. alle 1- und 2-Punkte bewegen sich vom Pol-Fixpunkt **A** nach Pol-Fixpunkt **B**.

2.2.1.5 Pol-Fixpunktentwicklung und Ionisationslimit

Bifurkationen eines Pol-Fixpunkt entstehen jedesmal wenn ein 1- oder 2-Punkte den Pol-Fixpunkt verlässt oder erreicht. Die Kenntnis des Verhaltens der 1- und 2-Punkte erlaubt uns nun eine Berechnung der Energien und Kopplungen bei denen eine Bifurkation stattfindet. Die Bifurkationen, welche durch die 1- und 2-Punkte auf der Position ($\beta = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$) ausgelöst werden, sind durch die Bedingung

$$\omega_{RA} = \frac{r}{2} \quad r \in \mathbb{N} \quad \text{mit} \quad \omega_{RA} = 2BN\nu^3 \quad (2.23)$$

gegeben, wobei für Pol-Fixpunkt **A**: $N = J - L$ und Pol-Fixpunkt **B**: $N = J + L$ gilt. Die Bifurkationen, welche durch die 1- und 2-Punkte auf der Position ($\beta = 0$ bzw. π) ausgelöst werden, müssen rekursiv aus der Poincaré-Abbildung ermittelt werden. Abbildung (2.28) zeigt die benötigte Kopplung für eine Bifurkation als Funktion von ν_J .

Abbildung (2.29) zeigt das Zusammenspiel der Pol-Fixpunkte und das "Wandern" einer KAM-Insel eines 2-Punkts, welcher bei $\nu_J \approx 800$ den Pol-Fixpunkt **B** durch eine elliptische Bifurkation verlässt und durch eine elliptische Umkehrbifurkation Pol-Fixpunkt **A** erreicht.

Nach dem beide Pol-Fixpunkte ihr Entwicklungsschema gewechselt haben und liegt das (1-2) Szenario vor. Abbildung 2.30 zeigt dass Pol-Fixpunkt **A** in einem ν_J -Intervall mehr Bifurkationen durchläuft als Pol-Fixpunkt **B**. Dies bedeutet, dass es immer mehr 1- und 2-Punkte auf dem Weg vom Pol-Fixpunkt **A** zum Pol-Fixpunkt **B** gibt, da Pol-Fixpunkt **B** nicht schnell genug Punkte absorbiert. Im Grenzfall $\nu_J \rightarrow \infty$ befinden sich unendlich viele periodische Punkte zwischen Pol-Fixpunkt **A** und Pol-Fixpunkt **B** und ihre KAM-Inseln werden unendlich klein sein. Es folgt, dass die Punkte parabolisch werden und somit auch ihre zugehörigen Orbits. Die Elektronen auf einem parabolischen Orbit besitzen eine Energie von Null und können somit ins unendliche entschwinden. Das Ionisationslimit ist erreicht.

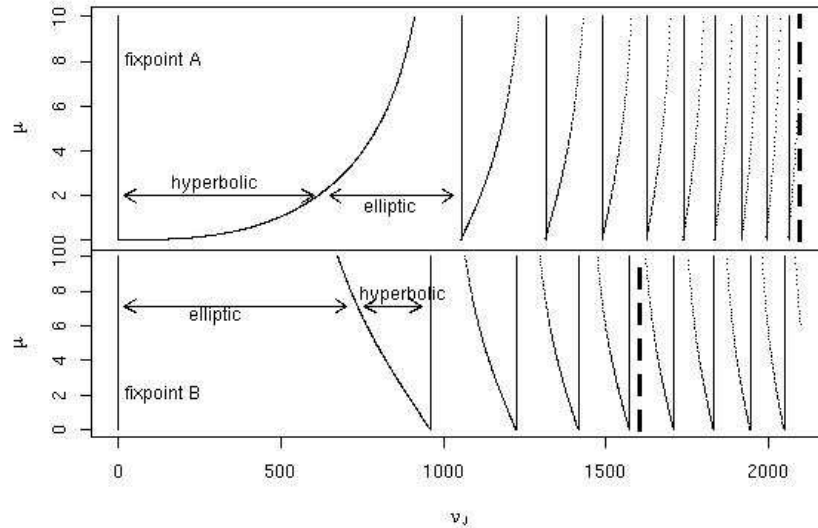


Abbildung 2.28: Kopplung als Funktion von ν_J um eine Bifurkation des Pol-Fixpunkts auszulösen. Die Wechsel des Evolutionsschemas sind als dicke, gestrichelte Linien eingezeichnet. Bis zum Schemenwechsel, sind die hyperbolischen Bifurkationen kopplungsunabhängig und durch senkrechte Geraden gekennzeichnet, während die elliptischen Bifurkationen kopplungsabhängig sind und gekrümmten Linien folgen. Nach dem Schemenwechsel vertauschen sich die Bedeutungen der Geraden und Kurven. Die **obere Graphik** zeigt die Entwicklung des Pol-Fixpunkts **A** beginnend als hyperbolischer Punkt und nach einer eUSB zu einem Elliptischen wechselnd. Das Inselvolumen um Pol-Fixpunkt **A** schrumpft bis um $\nu_J = 1'000$ eine hyperbolische Bifurkation (hUSB, kopplungsunabhängig) eintritt und der Pol-Fixpunkt hyperbolisch wird. Dieser Ablauf geht weiter bis der Schemewechsel für Pol-Fixpunkt **A** eintritt. Nach dem Schemenwechsel bewegen sich die 1- und 2-Orbits um $\frac{\pi}{2}$ in β verschoben, was auch dem Rollentausch der Kurven und Geraden entspricht. Die **untere Graphik** zeigt die entsprechende Entwicklung des Pol-Fixpunkts **B**, welcher mit einem elliptischen Zustand beginnt und durch eine elliptische Bifurkation (eSB, KAM-Insel zerfällt) in den hyperbolischen Zustand wechselt. Dieser Zustand hält an bis eine hyperbolische Bifurkation (hSB) den Zustand in einen elliptischen verwandelt. Anschliessend wächst das Inselvolumen bis eine weitere elliptische Bifurkation den nächsten Zustandwechsel erzeugt. Dieses Verhalten wiederholt sich bis zum Schemenwechsel des Pol-Fixpunkt. Nach dem Schemenwechsel bewegen sich die 1- und 2-Orbits um $\frac{\pi}{2}$ in β verschoben, was auch dem Rollentausch der Kurven und Geraden entspricht.

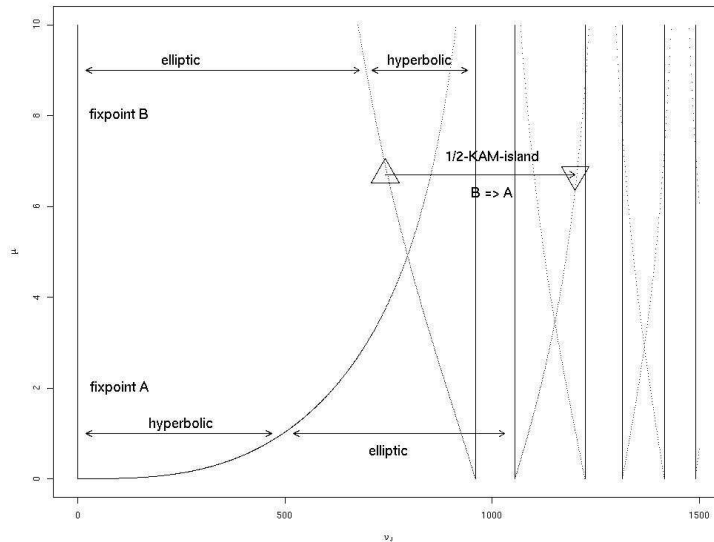


Abbildung 2.29: Pol-Fixpunktentwicklung und Bewegung eines 2-Punkts. Ein 2-Punkt verlässt bei $\nu_J \approx 800$ den Pol-Fixpunkt **B** durch eine elliptische Bifurkation und erreicht durch eine elliptische Umkehrbifurkation Pol-Fixpunkt **A**. Während dessen hat, in unserem Beispiel, der Pol-Fixpunkt **A** bereits eine elliptischen und hyperbolischen Umkehr-Bifurkation durchlaufen und dabei einen 1-Punkt aufgenommen, welcher sich bereits zwischen den beiden Pol-Fixpunkten befand.

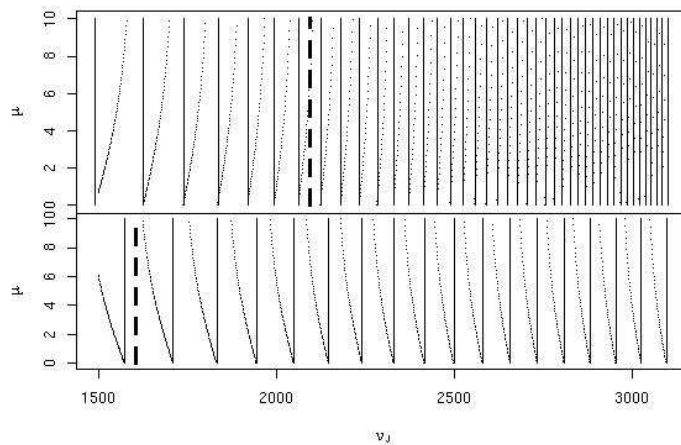


Abbildung 2.30: Pol-Fixpunktentwicklung in ν_J . Nachdem das (1-2)-Szenario erreicht wird, ist die schnellere Entwicklung von Pol-Fixpunkt **A** verglichen mit Pol-Fixpunkt **B** bzgl. Bifurkationen erkennbar. Pol-Fixpunkt **A** stösst mehr 1- und 2-Punkte aus als Pol-Fixpunkt **B** absorbieren kann (Abbildung 2.31).

2.2.1.6 Übergang vom regulären zum chaotischen System

Wir untersuchen für den Übergang ins Chaos zwei Hauptrichtungen im Parameterraum. Ein Übergang erfolgt durch Erhöhung von ν_J mit dem beobachteten atmenden Chaos, während der andere Übergang durch Erhöhung der Kopplung μ erfolgt. Beide Übergänge beruhen auf der Erhöhung der Windungszahl, einmal wird die Windungszahl bezüglich der Moleküldrehimpulsachse \mathbf{N} erhöht, dass anderemal einer Windungszahl bezüglich der Molekülsymmetrieachse $\hat{\mathbf{M}}$.

Übergang als Funktion von ν_J : Abbildung (2.31) zeigt die Ansammlung von 1- und 2-Orbits in der Poincaré-Fläche als Ergebnis der "Überproduktion" von Pol-Fixpunkt \mathbf{A} . Dies entspricht der mehrmaligen Windung der Windungszahl um die Sphäre. Somit beinhaltet ein immer kleiner Streifen $(\alpha_1, \alpha_2) \times (\beta = 0, \beta = 2\pi)$ den gesamten Fareybaum des Bereichs $[0, 1]$, was die Strukturen immer kleiner werden lässt. Als Endergebnis bewirkt der α -Sprung der Kollision fast immer ein chaotisches Verhalten, mit Ausnahme der periodischen Orbits. Die elliptischen 1- und 2-Orbits liegen bei $\beta = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$ und folgen somit der ω_{RA} -Verteilung, da die Wirkung der Kopplung auf die ω_{RA} -Verteilung in diesen Positionen gleich Null ist.

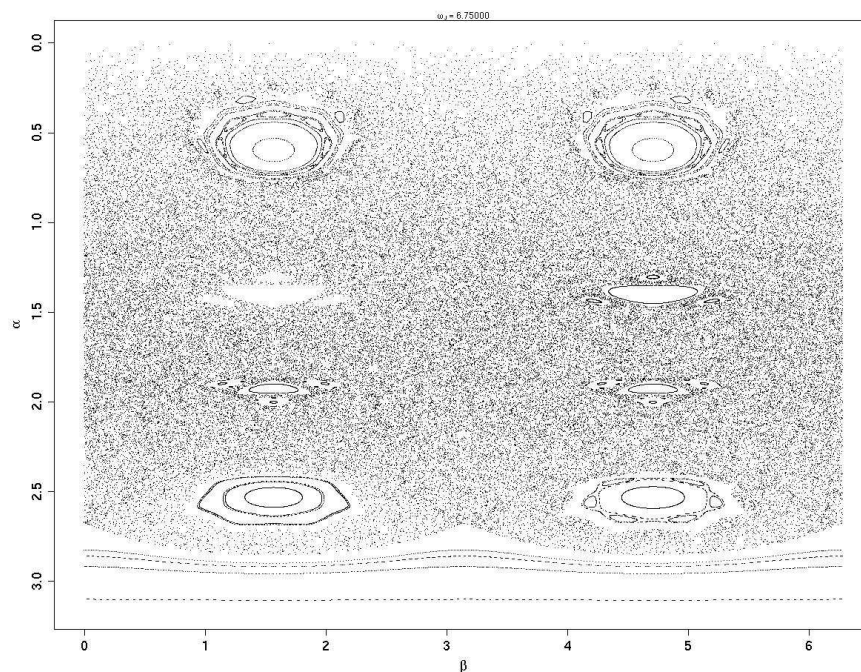


Abbildung 2.31: Strukturen in der Poincaré-Fläche für $\omega_J = 6.75$ und $\mu = 2$. Es sind vier Paare von KAM-Inseln erkennbar, wobei die 2-Orbits sich bei $(\alpha = 0.5, 2.0)$ befinden, während die 1-Orbits bei $(\alpha = 1.4, 2.5)$ lokalisiert sind. Das Umfeld dieser Inseln besteht aus einem chaotischen See.

Übergang als Funktion von μ : Der Übergang als Funktion der Kopplung wird durch eine erhöhte Rotation um die Molekülsymmetrieachse $\hat{\mathbf{M}}$ ausgelöst. Betrachten wir den Fall eines 1-Orbits an der Position $\alpha = \frac{\pi}{2}$ im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem, so wird der Effekt besonders gut sichtbar. Die Abbildungen (2.32) und (2.33) zeigen die Poincaré-Fläche im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem (links) und im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem (rechts). Der Pol-Fixpunkt \mathbf{A} befindet sich im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem bei $(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0)$ und im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem bei $\alpha = 0$. Der Pol-Fixpunkt \mathbf{B} befindet sich im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem bei $(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \pi)$ und im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem bei $\alpha = \pi$.

Betrachten wir zuerst die Entwicklung der Pol-Fixpunkte im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem, so erkennen wir, dass das Volumen der KAM-Insel von Pol-Fixpunkt \mathbf{B} ($\phi = 0$) durch Ausstossen von Inselstrukturen (6-,4-Orbits) schrumpft. Während die KAM-Insel des Pol-Fixpunkts \mathbf{A} ($\phi = \pi$) zwar Strukturen entwickelt, aber "nur" zu schrumpfen scheint und keine Strukturen ausstosst. Das ist klar, da sich die Pol-Fixpunkte ja auf der \mathbf{N} -Achse befinden, bezüglich der sich die Windungszahl nur mässig ändert.

Betrachten wir die Entwicklung der KAM-Inseln zweier 1-Orbits im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem, so wachsen die Volumina beider Inseln im ersten Schritt ($\mu = 0.1$) an. Bei $\mu = 4.70$ liegen beide KAM-Inseln in einem chaotischen "See". und stossen je einen 4-Punkt aus, gefolgt von einem 3-Punkt bei $\mu = 5.00$. Es wird der Fareybaum $(1, \dots, \frac{1}{2}]$ durchlaufen und endet mit der Bifurkation.

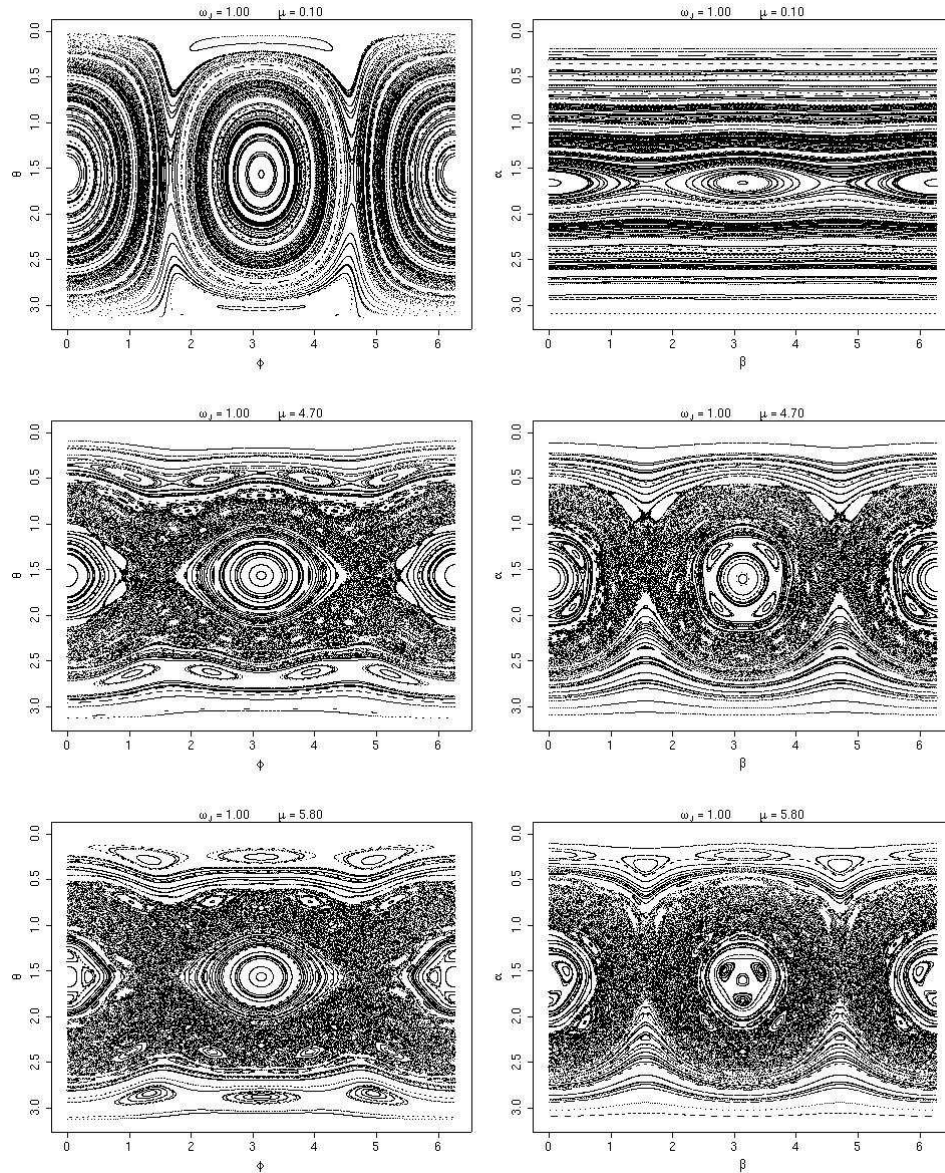


Abbildung 2.32: KAM-Inselzerfall als Funktion der Kopplung $\mu = 0.1, 4.7, 5.8$: In der **linken Spalte** die Ansicht im \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystem mit den KAM-Inseln der Pol-Fixpunkte : Pol-Fixpunkt **A** ($\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0$) und Pol-Fixpunkt **B** ($\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \pi$). In der **rechten Spalte** die Ansicht im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem mit zwei 1-Orbits und ihren KAM-Inseln : Pol-Fixpunkt **A** ($\alpha = 0$) und Pol-Fixpunkt **B** ($\alpha = \pi$).

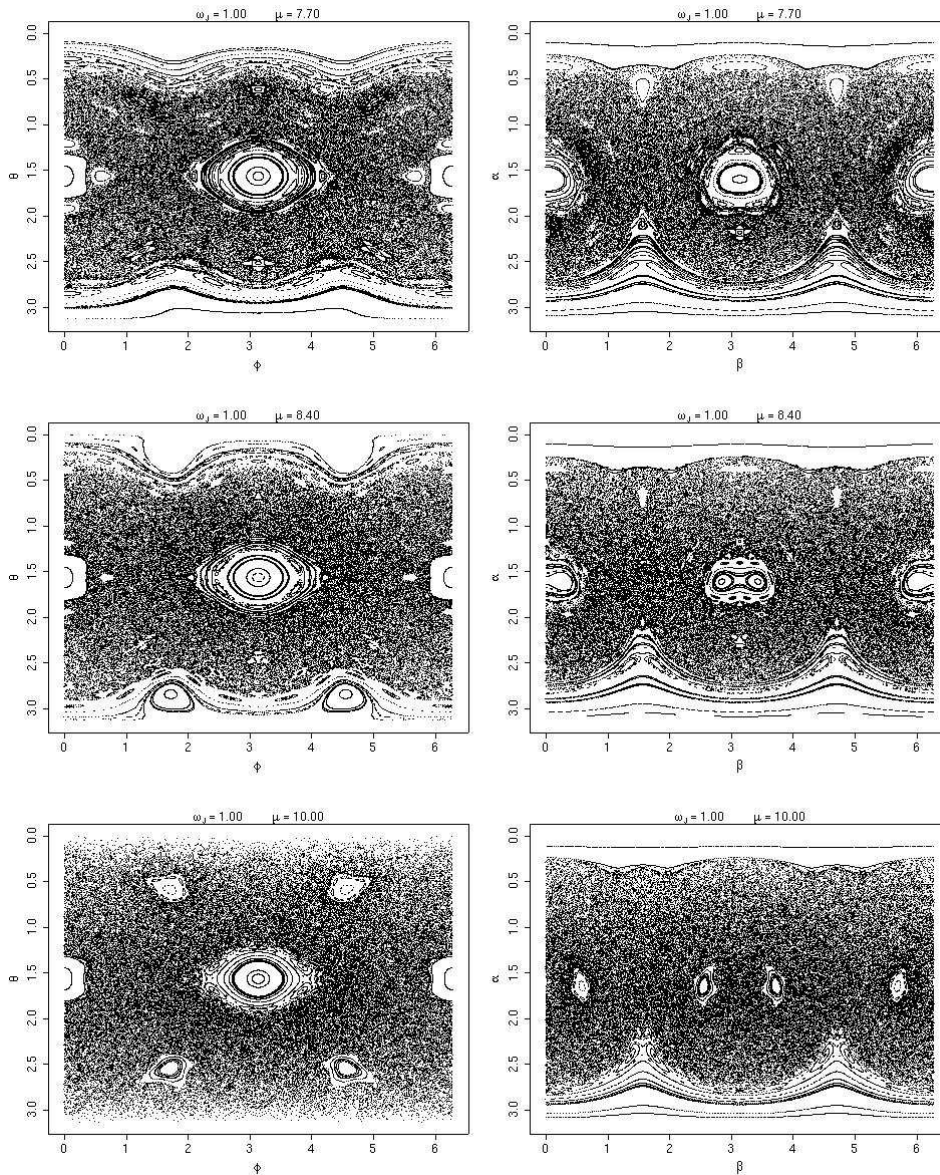


Abbildung 2.33: KAM-Inselzerfall als Funktion der Kopplung $\mu = 7.7, 8.4, 10.0$: In der **linken Spalte** die Ansicht im M_{core} -Koordinatensystem mit den KAM-Inseln der Pol-Fixpunkte : Pol-Fixpunkt **A** ($\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0$) und Pol-Fixpunkt **B** ($\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \pi$). In der **rechten Spalte** die Ansicht im N_{core} -Koordinatensystem mit zwei 1-Orbits und ihren KAM-Inseln : Pol-Fixpunkt **A** ($\alpha = 0$) und Pol-Fixpunkt **B** ($\alpha = \pi$).

2.2.2 Vergleich der Resultate der klassischen Mechanik des Rydberg-Moleküls mit denen der Quantenmechanik des Rydberg-Atoms

Dieser Vergleich ist natürlich wieder nur qualitative, aus dem gleichen Grund wie im Vergleich zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik des Rydberg-Atoms.

Um die Gerade $\alpha = \frac{\pi}{2}$ wird die ω -Verteilung durch die Kopplung am wenigsten beeinflusst. Somit eignet sich diese Region am besten für den Vergleich klassisches Rydberg-Molekül versus der Quantenmechanik des Rydberg-Atoms. Abbildung (2.34) zeigt die Situation in der Poincaré-Fläche für $\omega_J = \frac{3}{4}$. Die Eigenfunktionen des Rydberg-Atoms, welche die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanz für $\omega_J = \frac{3}{4}$ bilden, liegen bei $(m_1, m_2) = (-2, 2)$, da keine Wechselwirkung mit dem anisotropen Potentialanteil im Rydberg-Atom vorliegt. Die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanz fällt mit ihrer La-

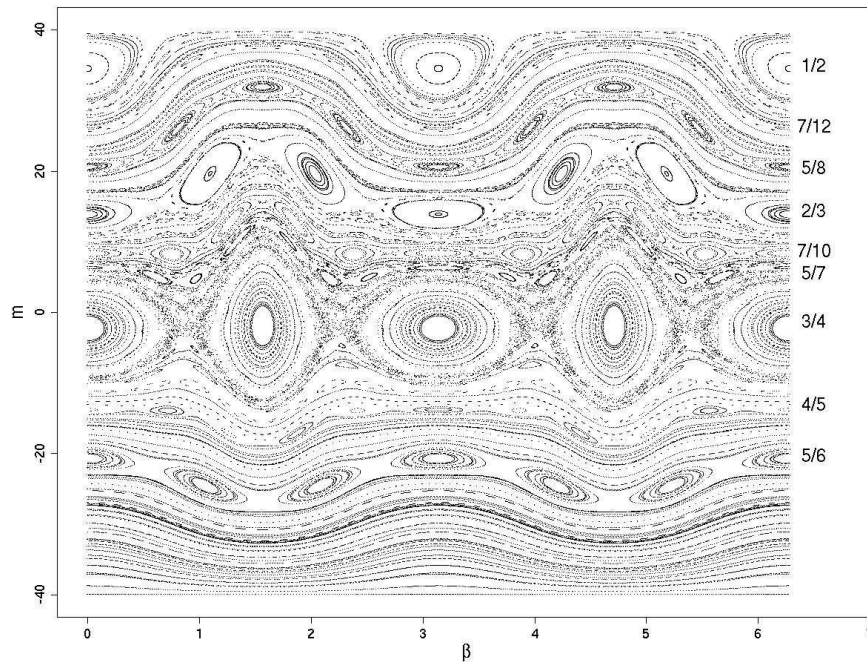


Abbildung 2.34: Die KAM-Inselstruktur in der $(\beta, m = L \cos \alpha)$ -Darstellung. Rechts sind die korrespondierenden Windungszahlen $\omega = r/s$ ersichtlich. Die s -Orbits mit s gerade bilden eine KAM-Inselkette, während s ungerade zwei unabhängige KAM-Inselketten bilden.

ge mit den KAM-Inseln des $(s = 4)$ -Orbits zusammen. Allgemein zeigte sich, dass der Nenner Δm der Resonanz mit dem s des s -Orbits übereinstimmt. Allerdings verhindert die Quantisierung, dass für jede Position des s -Orbits auch eine Resonanz in der Quantenmechanik auftaucht.

In den Ergebnissen der Quantenmechanik werden wir sehen, was mit der Lage der Eigenfunktionen in einer $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanz passiert, welche ja mit einem $(s = \Delta m)$ -Orbit zusammenfällt.

2.2.3 Ergebnisse zur Quantenmechanik des linearen Rydberg-Moleküls

Die Resultate zur Quantenmechanik betreffen die Eigenwerte des Energie-Parameters ν_J und die zugehörigen Eigenwerte der relativen Phasengeschwindigkeit δ_J .

- Die Eigenwertdynamik $\nu_J(\mu)$ zeigt systematische Strukturen auf, welche durch die Bifurkationen des klassischen Modells erklärt werden können und deren Wurzeln im Rydberg-Atom Fall liegen.
- Die Analyse Eigenwerte der relativen Phasengeschwindigkeit δ_J erlaubt uns, das Geschehen in der Poincaré-Fläche bzw. im Husimiplot für einen ganzen Energiebereich auf einen Blick zu erfassen. Somit erhalten wir eine Art Übersichtsplan um die Bewegungen der klassischen Strukturen als Funktion von ν_J . Ebenfalls lässt sich die Zustände der klassischen Fixpunkte ablesen.

2.2.3.1 Eigenwertdynamik $\nu_J(\mu)$

Zum Studium der Eigenwertdynamik wurden die Eigenwerte für verschiedene Kopplungen ($\mu = 0 \dots 10$; $\Delta\mu = 0.01$) für ein System mit $2B = 2.5 \cdot 10^{-12}$, $J = 200$, $L = 40$ berücksichtigt. Wird $2B$ zugross gewählt, so werden die Strukturen leicht übersehen und ein Verstehen der Eigenwertdynamik unmöglich.

Die Eigenfunktionen der Eigenwerte besitzen eine positive Symmetrie bezüglich einer Spiegelung am Ursprung, wenn die magnetische Quantenzahl m gerade ist und eine negative Symmetrie im Fall ungerader Werte von m . Wie in [13] gezeigt wird, ist das Überschneiden von Elektronentermen gleicher Symmetrie nicht möglich. Es resultiert eine Abstossung, welches als "Levelrepulsion" bezeichnet wird und einen Austausch des Charakters der Eigenfunktionen zur Folge hat. Wir werden sehen, dass je kleiner die Differenz der magnetischen Quantenzahlen m , im ungestörten Fall, beider Eigenfunktionen, desto ausgeprägter ist die Abstossung.

In unserer Darstellung, mit einer Auflösung von $\Delta\mu = 0.01$, können geringe Abstossungen nicht aufgelöst werden, was aber für das Verstehen der Struktur der Eigenwertdynamik nicht hinderlich ist.

Definitionen Um die Darstellung und Diskussion der Resultate zu vereinfachen, definieren wir die Begriffe *Eigenwertast* und *Subspektrum* für die Eigenwertdynamik.

Eigenwertast: Starten wir mit einem Eigenwert $\nu_{J,\mu=0.00}$ für das ungekoppelte System ($\mu = 0$) und suchen für die nächste Kopplung ($\mu = 0.01$) den Eigenwert $\nu_{J,\mu=0.01}$ mit $\nu_{J,\mu=0.01} < \nu_{J,\mu=0.00}$, dessen berechnetes $n_{\mu=0.01}$ und $m_{\mu=0.01}$ den geringsten Abstand von $n_{\mu=0.00}$ bzw. $m_{\mu=0.00}$ aufweisen, so bilden wir den Beginn des *Eigenwertasts* für $\nu_{J,\mu=0.00}$. Ermitteln wir für alle Kopplungen je einen passenden Eigenwert, so erhalten wir den *Eigenwertast* zu $\nu_{J,\mu=0.00}$ und bezeichnen ihn als (m, n) -*Eigenwertast*, da $\nu_{J,\mu=0.00}$ durch n und m definiert ist. Aufgrund unserer beschränkten Auflösung in μ , werden geringe Abstossungen nicht erfasst, da der Austausch des Charakters der Eigenfunktionen "zu schnell" erfolgt. Dadurch erscheint es, als ob sich Eigenwertäste verschiedener Eigenwerte $\nu_{J,\mu=0.00}$, aber gleicher Symmetrie, schneiden, was natürlich nicht der Fall ist.

Für das Grundverständnis der Eigenwertdynamik ist diese Unstimmigkeit nicht weiter störend. Wir gelangen somit zur Definition des (m, n) -Eigenwertasts, als die Menge der Eigenwerte, für jede Kopplungsstärke einer, welcher bei geringem "Levelrepulsion" seinen Charakter beibehält und bei ausgeprägter Abstossung seinen Charakter als Funktion der Kopplung ändert. Diese etwas schwammige Definition, da sie von der betrachteten Auflösung der Kopplungsstärke ($\Delta\mu$) abhängt, ermöglicht uns eine effizientere Besprechung der Ergebnisse.

Subspektrum: Im Abschnitt zum *Rydberg-Atom* haben wir den Begriff Subspektrum als die Menge aller Eigenwerte, mit der selben Hauptquantenzahl n , definiert. Wir definieren als (n) -Subspektrum der Eigenwertdynamik des Rydberg-Moleküls, die Menge aller (m, n) -Eigenwertäste für die Eigenwerte des (n) -Subspektrums des Rydberg-Atoms. Das heisst, die Menge aller Eigenwertäste, deren Eigenwerte ν_J für den ungekoppelten Fall die gleiche Hauptquantenzahl n besitzen. Da sich die Eigenfunktionen mit verschiedenen Symmetrien nicht "abstossen", können wir die Eigenwertdynamik für jede Symmetrie gesondert betrachtet. Als $(+, n)$ -Subspektrum definieren wir das Subspektrum für gerade m -Werte mit der Hauptquantenzahl n . Dem entsprechend ist das $(-, n)$ -Subspektrum die Menge aller (m, n) -Eigenwertäste mit m ungerade.

$(+, n = 1)$ -Subspektrum Abbildung (2.35) zeigt die Eigenwertdynamik des $(+, n = 1)$ -Subspektrum für den Bereich $\mu = 0 \dots 1$. In dem dargestellten Bereich findet noch keine Überlappung mit dem $(n = 2)$ -Subspektrum statt. Die Eigenwertäste des $(+, n = 1)$ -Subspektrum bilden Geraden mit der Steigung

$$\frac{d\nu_J}{d\mu} = - \left(\frac{L + m}{2L} \right)^2 \quad m \in [-L, \dots, L] \quad m \text{ gerade}, \quad (2.24)$$

mit m als Wert für den Eigenwert des ungekoppelten Systems ist.

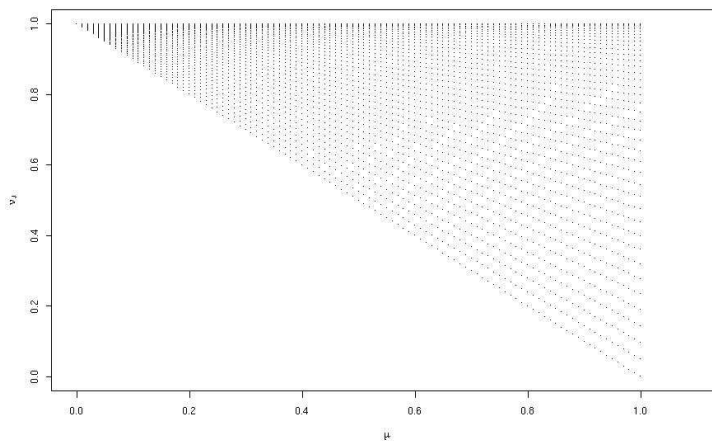


Abbildung 2.35: Eigenwertdynamik des $(+, n = 1)$ -Subspektrums im $\mu = 0 \dots 1$. Die Eigenwertäste liegen auf Geraden mit den Steigungen aus Formel (2.24).

Die Situation für die Eigenfunktionen der Eigenwerte der $(m = \pm L)$ -Eigenwertäste ist als Husimiprojektion in Abbildung (2.36) dargestellt. Der Husi-

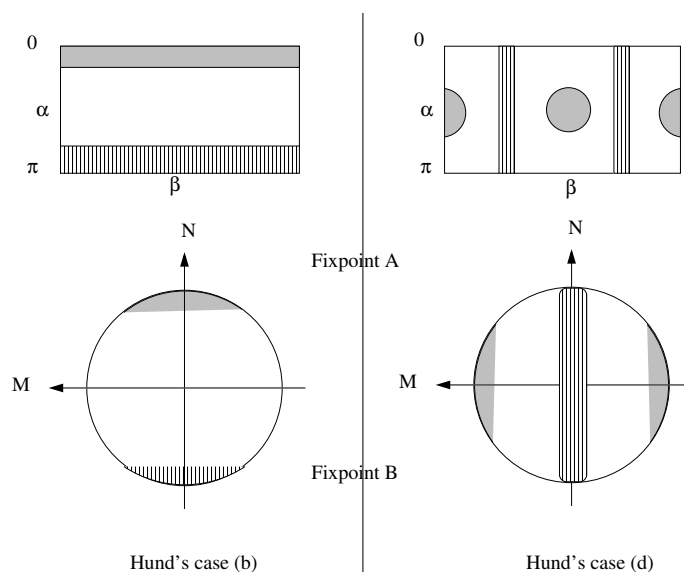


Abbildung 2.36: Schematische Situation im Husimplot. In der **linke Spalte** ist der Rydberg-Atom Fall ($\mu = 0$, Hund's Fall (b)) und die Eigenfunktionen mit $m = L$ (Pol-Fixpunkt **A**) und $m = -L$ (Pol-Fixpunkt **B**) ersichtlich. In der **rechten Spalte** ist der Rydberg-Molekül Fall ($\mu > 0, n = 1$, Hund's Fall (d)) und die Eigenfunktion mit $m = L$ für den ungekoppelten Fall auf den Polen in Richtung der Molekülsymmetrieachse \hat{M} ersichtlich. Die Eigenfunktion korrespondierend zu $m = -L$ kommt am Äquator bzgl. \hat{M} zu liegen.

miplot ist eine Projektion der Eigenfunktion auf die Poincaré-Fläche [26]. Im ungekoppelten Fall (Hunds Fall (b)) ist N und im gekoppelten Fall (Hunds Fall (d)) \hat{M} die Symmetrieachse [10]. Schon die Eigenwerte für die kleinste Kopplung ($\mu = 0.01$) des ($n = 1$)-Subspektrums besitzen den Hunds Fall (d). Eine weitere Erhöhung der Kopplung führt zu keiner Positionsveränderung der Eigenfunktionen im Husimplot. Die Projektion von L auf \hat{M} ist gleich Null, da sich die Teilprojektionen (Nord-/Süd-Halbkugel bezüglich \hat{M}) mit verschiedenen Vorzeichen aufheben.

Modell: Husimi-Energie-Fläche Der Husimplot enthält nur Informationen über den Winkelanteil der Eigenfunktionen. Die radiale Komponente der Eigenfunktion ist mit dem Eigenwert verknüpft. Die Frage ist nun, ob es möglich ist eine Art Hyperfläche zu konstruieren, auf der die Winkelanteile der Eigenfunktionen "leben". Für jede Hauptquantenzahl n erzeugen wir eine Hyperfläche, welche nur Eigenfunktionen bezüglich dem entsprechenden n enthält und erhalten somit eine Art Projektion der Hamiltonfunktion, welche ja nicht bekannt ist.

Ich beschreibe das Konzept zuerst am ungekoppelten System und übertrage es dann auf das gekoppelte System.

Husimi-Energie-Flächen für den ungekoppelten Fall Wir bilden nun den Husimplot jeder Eigenfunktion für ein bestimmtes n auf die Poincaré-

Fläche. Jeder Husimplot definiert nun ein Flächenelement der Sphäre. Nun geben wir jedem Flächenelement einen neuen Abstand zum Zentrum der Sphäre. Jedes Flächenelement besitze den Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ von ν_J seiner Eigenfunktion als Radius vom Zentrum. Nun verbinden wir diese Flächenelemente glatt mit den benachbarten Flächenelementen, so dass eine Hyperfläche entsteht (Abbildung 2.37), welche die Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ als Stützstellen besitzt. Die Methode ist ähnlich einer Spline-Interpolation einer nur durch Stützwerte gegebenen Funktion [27]. Da wir für jede Hauptquantenzahl eine solche Hyperfläche konstruieren, ergibt sich ein zwiebelartiger Körper. Jede Zwiebelhaut bildet eine Husimi-Energie-Fläche (HEF). Da sich die Subspektrn im Rydberg-Atom-Fall überlappen, kann auch eine HEF einen Abstand vom Ursprung besitzen, den eine andere HEF auch besitzt. Nur können nicht beide HEF für das gleiche Oberflächenelement den gleichen Abstand besitzen.

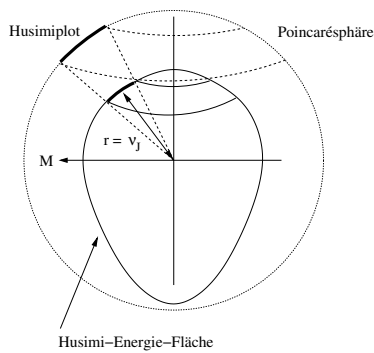


Abbildung 2.37: Die Husimi-Energie-Fläche: Der Husimplot einer Eigenfunktion auf die Poincaré-Sphäre wird kombiniert mit dem Eigenwerte $\nu_{J,n,m}$ als Radius. Die so erhaltenen Flächenelemente der Eigenfunktionen eines Subspektrums werden glatt miteinander verbunden. Das Ergebnis ist eine Oberfläche, die Husimi-Energie-Fläche (HEF).

HEF des gekoppelten Systems Für den gekoppelten Fall betrachten wir den reinen Hund's Fall (d) ($\mu \geq 0.01$ für $n = 1$). Basis ist die Annahmen, dass die Eigenfunktionen als Ganze, bezüglich dem Winkelanteil (α, β) resp. (ϑ, φ) , den gleichen Energie-Eigenwert-Gradienten erfährt. Das heisst, eine Erhöhung von μ erzeugt keinen Gradienten bezüglich den Winkeln und somit keine Verschiebung der Position der Eigenfunktion im Husimplot. Dies sollte gegeben sein, da keine Verschiebungen im Husimplot beobachtbar sind. Dieser Annahme liegt zugrunde, dass für $n = 1$ die Windungszahl $\omega_J = 2BJn^3$ sehr klein ist, also das Molekül "fast nicht" rotiert und somit "keine dynamische Komponente um \mathbf{N} " existiert.

Im Hund's Fall (d) besitzt der Körper eine Spiegelebene, welche senkrecht zu $\hat{\mathbf{M}}$ steht und durch den Ursprung des \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystems geht (linke Figur in Abbildung 2.38). Der Körper ist ellipsoidartige und wir wollen ihn als "Kontraktionskörper" bezeichnen, da die Erhöhung von μ als Reduktion der Radien der einzelnen Flächenelemente wirkt.

Wie aus den Resultaten für das $(+, n = 1)$ -Subspektrum und den Husimplots der $(m = \pm L)$ -Eigenwertäste ersichtlich, ist der Energie-Eigenwert-

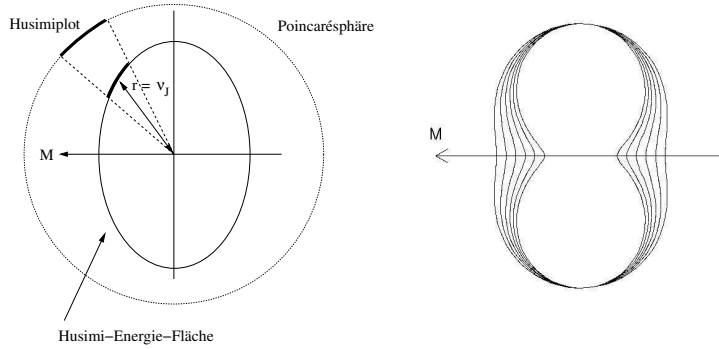


Abbildung 2.38: Kontraktionskörper: **Linke Figur:** Im Hund's Fall (d) ($\mu \geq 0.01$ für $n = 1$) ist der Körper spiegelsymmetrisch bezüglich der Fläche, welche durch den Koordinatenursprung geht und senkrecht zu \hat{M} steht. Dieser Körper bezeichne ich als "Kontraktionskörper". **Rechte Figur:** Die Husimi-Energie-Fläche wird durch die Verkürzung der Radien, mit zunehmendem μ , deformiert. Es sieht aus, als würde eine Null zur Acht deformiert.

Gradient an den Polen bezüglich \hat{M} am grössten. Somit ist der Gradient eine Funktion von ϑ des \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystems. Wir schreiben die Gleichung (2.24) wie folgt um

$$\frac{d\nu_J}{d\mu} = -\left(\frac{L+m}{2L}\right)^2 \quad m \in [-L, \dots, L] \quad m \text{ gerade} \quad (2.25)$$

$$= -\left(\frac{0 \dots 2L}{L}\right)^2 \quad 0 \dots 2L \text{ durchläuft nur gerade Zahlen} \quad (2.26)$$

$$= -\left(\frac{0 \dots L}{L}\right)^2 \quad 0 \dots L \text{ durchläuft alle Zahlen} \quad (2.27)$$

Berücksichtigen wir, dass die Eigenfunktion mit $m = L$ am \hat{M} -Pol und die mit $m = -L$ am Äquator bezüglich \hat{M} zu liegen kommt, so definieren wir m_M als die Projektion der Eigenfunktion auf \hat{M} . Wichtig ist dabei dass wir nur die eine Hälfte des "Kontraktionskörper" berücksichtigen, damit nicht alle $m_M = 0$ sind. Wir erhalten also

$$\frac{d\nu_J}{d\mu} = -\left(\frac{m_M}{L}\right)^2 \quad m_M = 0 \dots L \quad (2.28)$$

$$= -(\cos \vartheta)^2 \quad (2.29)$$

Dieses Verhalten des "Kontraktionskörper", als Funktion von μ , liegt der gesamten Eigenwertdynamik zugrunde. Alle anderen Effekte sind Konsequenzen der "dynamischen Komponente um \mathbf{N} ", sprich der Molekülrotation, welche durch die klassischen Windungszahl beschrieben wird. Das heisst die durch μ deformierte HEF gibt die möglichen Eigenwerte vor und die Dynamik auf den Orbits entscheidet, welcher Eigenwert angenommen wird. Das sind die Grundideen des Modells.

(+, $n = 400$)-Subspektrum Die Subspektren werden mit steigendem ν_J breiter und es tritt eine Überlappung der Subspektren ein. Abbildung (2.39) zeigt im linken Teil die Situation der Eigenwertdynamik im Bereich des (+, $n = 400$)-Subspektrums. Die Eigenwertdynamik zeigt klare periodische Muster, welche die

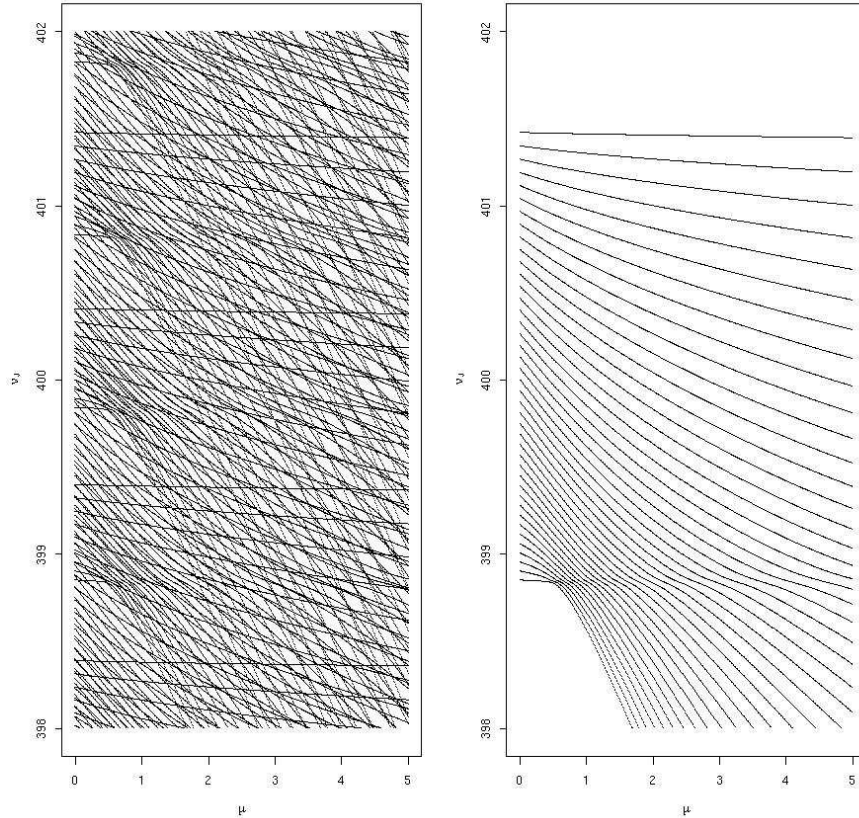


Abbildung 2.39: **Links:** Eigenwertdynamik um $\nu_J = 400$ als Ergebnis der Überlappung von Subspektren. **Rechts:** Das aus der Eigenwertdynamik isoliertes (+, $n = 400$)-Subspektrum. Der ($n = 400, m = L$)-Eigenwertast (tiefste Eigenwerte) zeigt einen klaren Knick bei einer Kopplung, welche wir als kritischen Kopplung μ_c bezeichnen.

Konsequenz der Überlagerung der sehr ähnlichen Subspektren ist. Das (+, $n = 400$)-Subspektrum wurde aus der Eigenwertdynamik mittels der zu Definition der Eigenwertäste beschriebenen Methode isoliert. Betrachtet man die Steigungen im (+, $n = 400$)-Subspektrum, so erkennen wir, dass die Eigenwerte für die ($m = \pm L$)-Eigenwertäste nur eine geringe Abhängigkeit von μ zeigen. Es ist ein markanter Knick für den ($n = 400, m = L$)-Eigenwertast (kleinste Eigenwerte) bei einer bestimmten Kopplung beobachtbar. Wir nennen diese Kopplung kritischen Kopplung μ_c . Im Bereich $\mu = 0 \dots \mu_c$ haben wir den Hund's Fall (b) vorliegen. Die Steigung des ($m = 0$)-Eigenwertasts ist zu Beginn -0.5 und weicht dann davon ab. Dies ist auch die grösste beobachtbare Steigung im Sub-

spektrum bevor μ_c erreicht wird.

Steigung aus dem Modell Betrachten wir die Position des ($m = 0$)-Eigenwertasts für $\mu = 0.01$, so liegt die Eigenfunktion bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$ und umfasst sie beiden $\hat{\mathbf{M}}$ -bezogenen Pole. Dies ist eine Konsequenz der Unbestimmtheit der Orientierung von \mathbf{L} in der Quantenmechanik und klassisch vielleicht mit der dynamischen Komponenten um \mathbf{N} (Windungszahl) erklärbar. Auf unser Modell angewendet, bedeutet dies, dass die Eigenfunktion alle möglichen Gradienten, also m_M bzw. ϑ -Werte, mit gleicher Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit abdeckt. Bilden wir das Integral des Gradienten

$$\frac{d\nu_J}{d\mu} = \int_0^\pi -(\cos \vartheta)^2 = 0.5 \quad (2.30)$$

so erhalten wir die beobachtete Steigung für den ($m = 0$)-Eigenwertast. Die gleichmässige Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Husimplot wird natürlich nicht immer gegeben sein.

Analyse des “Knicks” im Subspektrum Abbildung (2.40) zeigt die Husimplots der Eigenfunktionen deren Eigenwerte im Bereich der der kritischen Kopplung liegen. Der ($m = L$)-Eigenwertast durchläuft ein bifurkationsartiges Phänomen, in dem sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Eigenfunktion im Husimplot von einer “Insel” in zwei “Inseln” aufspaltet. Die klassische Bifurkation erzeugt an dieser Stelle zwei 1-Punkte mit ihren entsprechenden KAM-Inseln. Aufgrund des Tunneleffekts in der Quantenmechanik, befindet sich die Eigenfunktion in beiden KAM-Inseln. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass sich der Gradient im Subspektrum stark ändert und sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Eigenfunktionen des ($m = L$)-Eigenwertasts mit steigendem μ zu den $\hat{\mathbf{M}}$ -Polen hin bewegt. Wir haben hier den Übergang vom reinen Hund’s Fall (b) zum Fall (d). Im Fall, dass der ($m = L$)-Eigenwertast einen Eigenwert um $\nu_J = 1$ erreicht, ist die “dynamische Komponente um \mathbf{N} ” wieder so klein, dass wir den “reinen” Hund’s Fall (d) vorliegen haben. Somit stellt die Gleichung (2.24) den Grenzwert der Steigung dar.

Husimi-Energie-Fläche der “Knick-Situation” Interessant ist die Darstellung der Situation um μ_c des ($+, n = 400$)-Subspektrum als Husimi-Energie-Fläche (HEF). Abbildung (2.41) zeigt die so erhaltene, dreidimensionale Figur für verschiedene μ -Werte um den Pol in \mathbf{N} -Richtung (klassischer Pol-Fixpunkt \mathbf{A}). Im ersten Moment fällt die Ähnlichkeit mit dem Potential $V(x; a) = \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{2}ax^2$ des Ginzburg-Landau Phasenübergang zweiter Ordnung [28] auf, wobei $a = \mu_c$ gelten würde. Der Parameter a bestimmt, wann ein Phasenübergang stattfindet. Ob wirklich ein Zusammenhang besteht ist noch offen, aber der Gedanke reizt. Angenommen es bestünde ein Zusammenhang, dann könnte ein Phasenübergang auch durch Erhöhung von ν_J erfolgen, da sich die kritische Kopplung μ_c mit steigendem ν_J für den $n, m = L$ -Eigenwertast zu höheren Werten verschiebt. Dies würde eine Veränderung der Lage der Orbits im Raum nach sich ziehen, was im Falle einer kristallinen Substanz eine Modifikationsänderung entsprechen könnte. Aber natürlich ist ein Rydberg-System nicht kristallin.

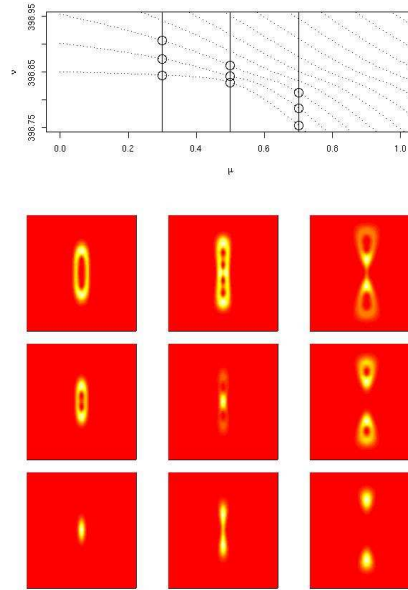


Abbildung 2.40: Im oberen Teil ist die Eigenwertdynamik des $(+, n = 400)$ -Subspektrum um den $(n = 400, m = L)$ -Eigenwertast mit ausgewählten Eigenwerten (\circ) von den $(m_1 = L, m_2 = (L - 2), m_3 = (L - 4))$ -Eigenwertästen wiedergegeben. In der gleichen Anordnung wie die ausgewählten Eigenwerte sind die entsprechenden Husimiplots wiedergegeben. Die gelben/hellen Stellen kennzeichnen hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, während rot/dunkle Stellen tiefe wiedergeben. Es ist ein bifurkationsähnliches Verhalten erkennbar, wobei die Eigenfunktion für m_2 über den Fixpunkt (im klassischen Fall hyperbolisch) hinwegläuft.

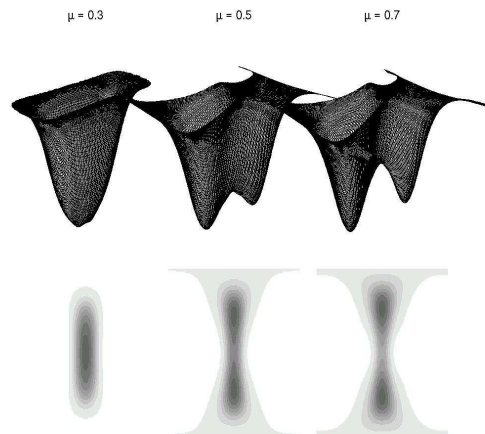


Abbildung 2.41: Husimi-Energie-Fläche der Eigenfunktionen des $(+, n = 400)$ -Subspektrums für die angegebenen μ -Werte. Die Form ähnelt dem Potential $V(x; a) = \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{2}ax^2$ des Ginzburg-Landau Phasenübergang zweiter Ordnung [28].

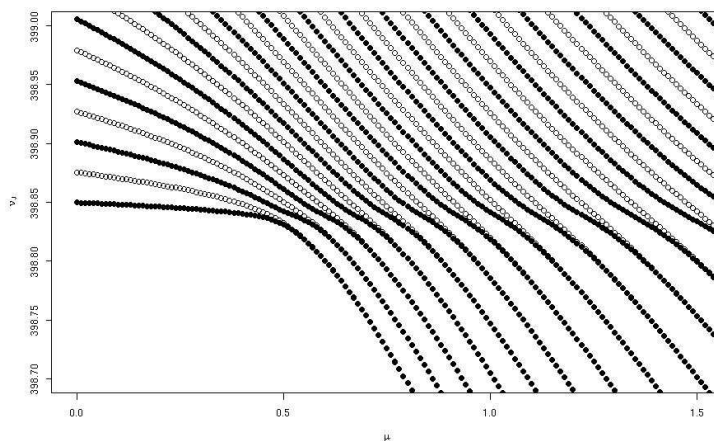


Abbildung 2.42: Überlagerung der $(+, n = 400, \bullet)$ - und $(-, n = 400, \circ)$ -Subspektren. Nach dem Knick fallen die Eigenwerte der beiden Subspektren zusammen, was eine Vereinfachung des Spektrums zur Folge hat.

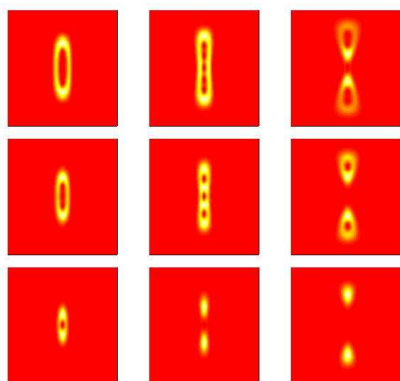
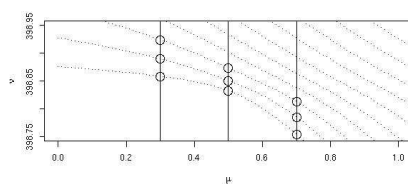


Abbildung 2.43: $(-, n = 400)$ -Subspektrum mit Husimiploids. Die gelben/hellen Stellen markieren hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, während die roten/dunklen Stellen für tiefe stehen. Die Eigenfunktionen “laufen” nicht über den Fixpunkt, sondern weisen immer eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegen Null für den Fixpunkt auf. Nach dem Knick ist die Form der Eigenfunktionen um Husimiploids gleich der der $(+)$ -Eigenfunktionen. Die $(-)$ -Eigenfunktionen behalten ihre Symmetrie in dem Sinne bei, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Fixpunkt immer gleich Null ist.

$(-, n = 400)$ -Subspektrum Abbildung (2.42) zeigt die Überlagerung der $(\pm, n = 400)$ -Subspektren. Die Eigenwerte der beiden Symmetrien fallen, nach dem die Eigenwertäste die Energie des Knicks passiert haben, zusammen. Für die Eigenwertdynamik bedeutet dies eine Vereinfachung des Spektrums und wird später im Zusammenhang mit den “clear zones” des Dinatrium-Spektrums noch wichtig werden. Das Zusammenfallen der Eigenwerte bedeutet, dass die Symmetrie der Eigenfunktionen ebenfalls gleich wird, was die Husimiplots in Abbildung (2.43) bestätigen. Eine Vermutung ist, dass die $(+)$ -Eigenfunktionen eine zusätzliche Symmetrie erhalten, was ja der Form der Eigenfunktionen im Husimiplot nach dem Knick entsprechen würde.

Entwicklung des Knick der $(n, m = \pm L)$ -Eigenwertäste Mit steigendem ν_J steigt auch die kritische Kopplung μ_c für den $(n, m = L)$ -Eigenwertast, während für den $(n, m = -L)$ -Eigenwertast (grösste Werte im Subspektrum) eine kritischen Kopplung μ_c auftaucht, welche immer kleiner wird. Abbildung (2.44) zeigt diesen Verlauf schematisch. Nach dem die kritische Kopplung μ_c für

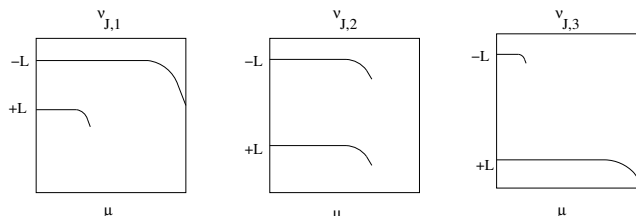


Abbildung 2.44: Schematische Darstellung der Entwicklung des Knicks für den $m = -L$ - und $m = L$ -Eigenwertast. Es gilt $\nu_{J,1} < \nu_{J,2} < \nu_{J,3}$. Die kritische Kopplung μ_c für $m = L$ wird mit steigendem ν_J grösser, während μ_c für $m = -L$ kleiner wird.

den $(n, m = -L)$ -Eigenwertast den Wert Null erreicht hat, bildet sich ein neuer $(n, m = -L)$ -Eigenwertast. In Abbildung (2.45) besitzt der $(n = 941, m = -40)$ -Eigenwertast eine kritische Kopplung von nahezu Null. Anschliessend besitzt der $(n = 955, m = -40)$ -Eigenwertast wieder ein sehr hohes μ_c .

Umgekehrt wächst der μ_c -Wert für den $(n, m = L)$ -Eigenwertast bis sich bei einem bestimmten ν_J ein neues μ_c bei $\mu = 0$ bildet. Abbildung (2.46) zeigt den μ_c -Wert für $(n = 1063, m = 40)$ -Eigenwertast an der Grenze, da bereits der $(n = 1081, m = 40)$ -Eigenwertast wieder eine μ_c -Wert von Null herkommend besitzt.

Das Verschwinden und Auftauchen von kritischen Kopplungen wiederholt sich und korrespondiert mit dem Bifurkationsverhalten der Pol-Fixpunkte im klassischen Fall.

Die “Ursache” des Knicks sind die bereits besprochenen $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen. Für den $(n, m = L)$ -Eigenwertast haben wir auf der einen Seite die $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{0}{1}$ -Resonanz, welche auch den Knick im $(n = 400)$ -Subspektrum “auslöst” (Abbildung (2.42)). Dies ist nur möglich, da der $(n = 400, m = L - 1)$ -Eigenwertast einen stärkeren Gradienten aufweist als der $(n = 400, m = L)$ -Eigenwertast. Auf der anderen Seite haben wir die $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{k}{2}$ - und $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{k}{1}$ -Resonanzen ($k \in \mathbb{N}$). In Abbildung (2.46) passiert mit steigendem μ der $(n = 1080, m = 38)$ -Eigenwertast den $(n = 1081, m = 40)$ -Eigenwertast bei $\nu_J = 1058.9$ und “löst

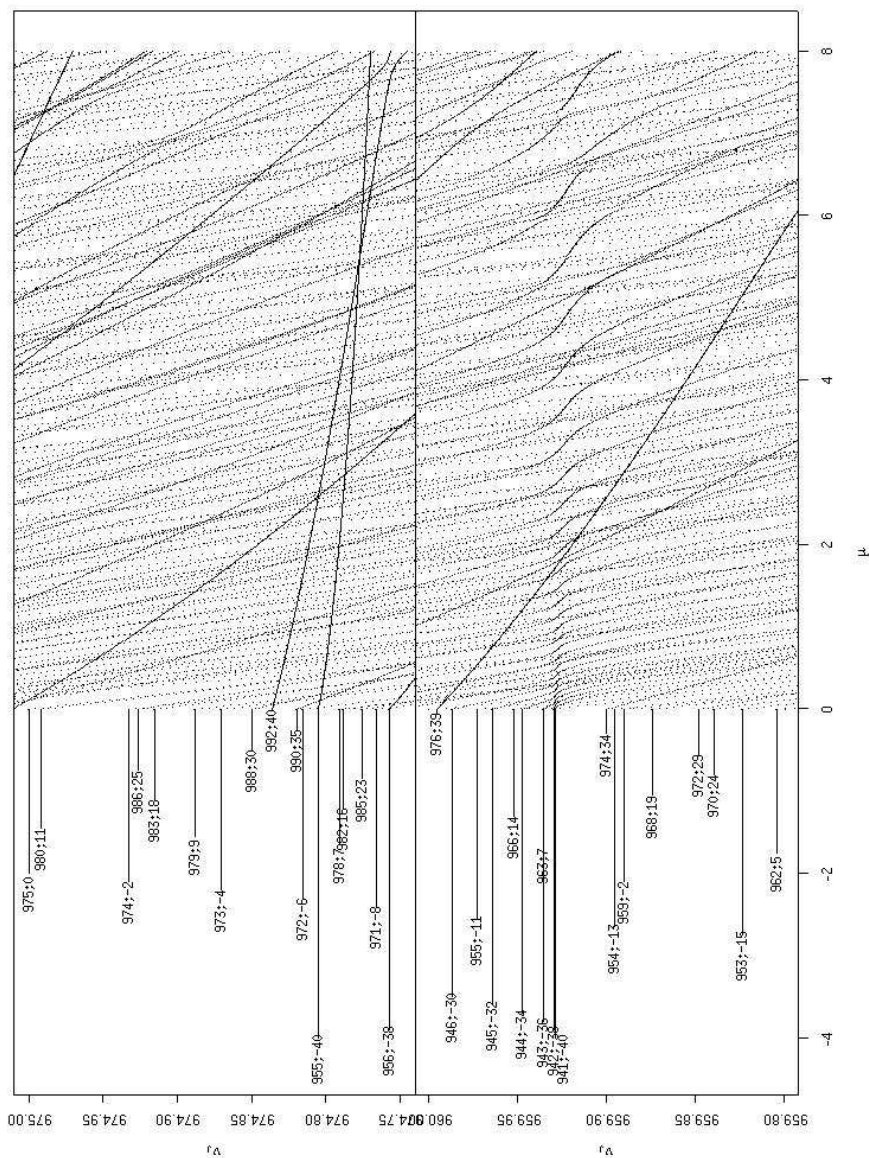


Abbildung 2.45: Entwicklung des $(n, m = -L)$ -Eigenwertastes. Die gedrehten Abbildungen zeigen im linken Teil die Quantenzahlen des ungekoppelten Falles als Zahlenpaar (n, m) . Die untere Abbildung zeigt den Fall, dass die kritische Kopplung μ_c des $(n = 941, m = -40)$ -Eigenwertastes den Wert $\mu = 0$ erreicht. Der nächste Eigenwertast $(n = 942, m = -38)$ ist sehr nahe und dessen Eigenwert $(n, m = -38)$ für $\mu = 0$ erreicht mit steigendem ν_J einen Wert kleiner als der Eigenwert $(n, m = -40)$ für $\mu = 0$. In der oberen Abbildung liegt der Eigenwert für $(n, m = -38)$ tiefer als für $(n, m = -40)$. Es bildet sich ein neuer $(n, m = -40)$ -Eigenwertast mit hohem μ_c heraus.

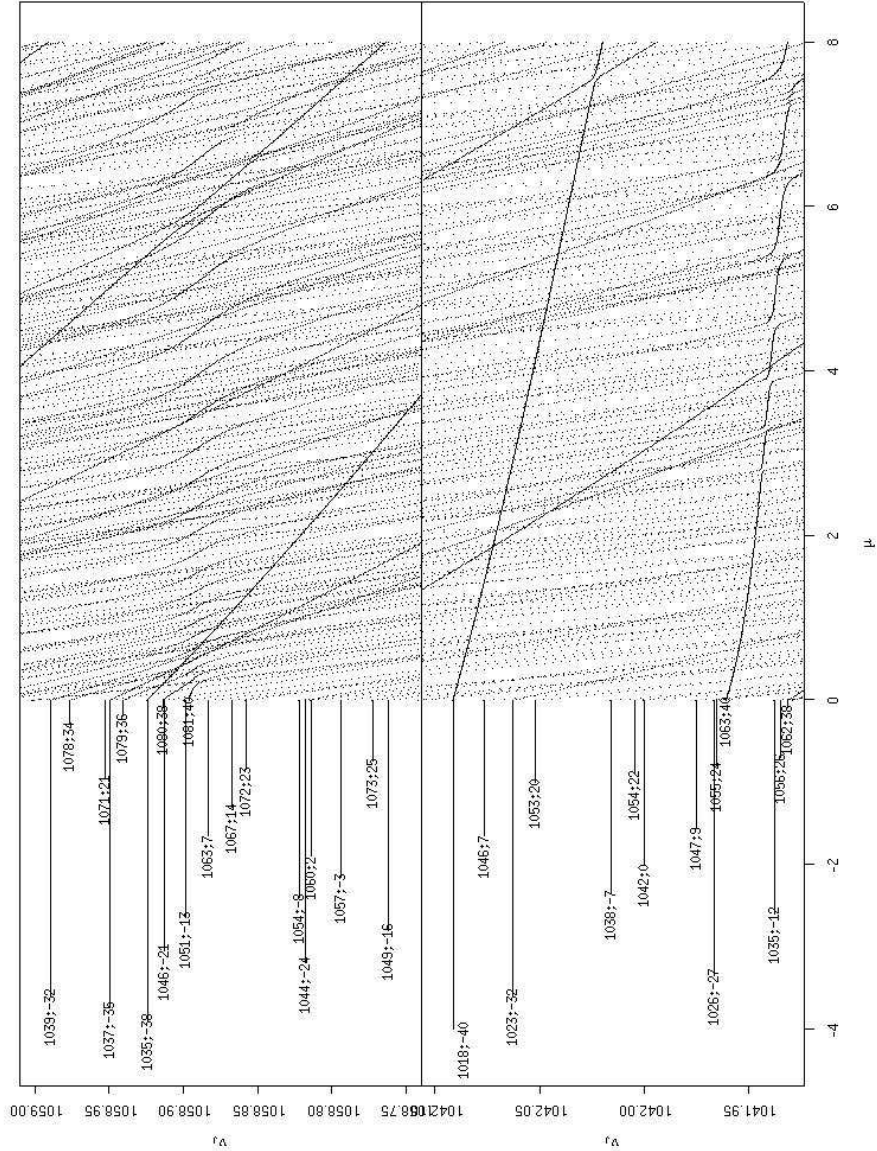


Abbildung 2.46: Entwicklung des $(n, m = +L)$ -Eigenwertastes. Die gedrehten Abbildungen zeigen im linken Teil die Quantenzahlen des ungekoppelten Falles als Zahlenpaar (n, m) . Die untere Abbildung zeigt den Fall, dass sich eine neue kritische Kopplung μ_c bei $\mu = 0$ für den $(n = 1063, m = 40)$ -Eigenwertast herausbildet. Der nächste Eigenwertast ($n = 1062, l = 38$) ist kleiner und dessen Eigenwert ($n, m = 38$) für $\mu = 0$ erreicht mit steigendem ν_J einen Wert grösser als der Eigenwert ($n, m = 40$) für $\mu = 0$. In der oberen Abbildung liegt der Eigenwert für $(n, m = 38)$ höher als für $(n, m = 40)$. Es bildet sich eine neue kritische Kopplung μ_c , startend bei $\mu = 0$, für den $(n, m = 40)$ -Eigenwertast heraus.

so den Knick aus". Für den $(n, m = -L)$ -Eigenwertast gibt es keine $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{0}{1}$ -Resonanz, da der $(n, m = -L)$ -Eigenwertast bereits die grössten Eigenwerte des Subspektrums umfasst. Die $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{k}{2}$ - und $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{k}{1}$ -Resonanzen ($k \in \mathbb{N}$) kommen jedoch auch vor. In Abbildung (2.45) sind die Eigenwertäste ($n = 941, m = -40$) und ($n = 942, m = -38$), was einer $\frac{1}{2}$ -Resonanz entspricht, sichtbar.

Wie bereits angetönt, kann die Überlappung des Subspektrums auch zu einer Trennung der Eigenwerte nach der Symmetrie der Eigenfunktionen führen. Dadurch sind in einem Energieband (bei konstantem μ) nur Eigenwerte der gleichen Symmetrie mit ähnlichen m -Werten vorhanden.

Strukturen im der Eigenwertdynamik Mit steigendem Energieparameter erscheinen viele verschiedene Muster in der Eigenwertdynamik. Eine relativ geordnete Struktur erscheint bei $\omega_J = 2BJ\nu_J^3 = 1$ und zeigt Abbildung (2.47). Es ist die $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{1}{1}$ -Resonanz des Rydberg-Atom-Falls um $m = 0$, welche linkslastige Muster in der Histogrammverteilung aufgewiesen haben. Es sind die Eigenwertäste ($n = 1210, m = -40$) und ($n = 1288, m = 40$) sichtbar. Die zugehörigen klassischen Poincaré-Fläche (Abbildungen : 2.32, 2.33) zeigen vier stationäre KAM-Insel bei einer Erhöhung der Kopplung. Zwei KAM-Inseln befinden sich an den Fixpunkten und beherbergen die $(m = \pm 40)$ -Eigenfunktionen. Die zwei anderen KAM-Inseln sind auf der \hat{M} -Achse und enthalten die Eigenfunktion mit $m = 0$. Wie wir ganz am Anfang dieses Abschnitts beim $(n = 1)$ -Subspektrum gesehen haben, existiert die grösste Kopplungsabhängigkeit an den Polen des \mathbf{M}_{core} -Koordinatensystems. Somit zeigen die Eigenwerte der Eigenfunktionen mit m um Null die grösste Abhängigkeit von μ .

Erhöhen wir ν_J weiter, so kommen wir in einen Bereich in dem eine Vereinfachung des Spektrums auftaucht. Abbildung (2.48) zeigt die Situation im Bereich $\nu_J = 2000$ bzw. $\omega_J = 4$ bzw. der $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{4}{1}$ -Resonanzen. Es sind Zonen mit einem Muster wie Kirchenfenster, d.h. geringerer Eigenwertdichte erkennbar. Eine solche Zone hat in etwa die Eckpunkte $(\mu, \nu_J) = (2, 2001.5), (3.2, 2001.5), (2.9, 2000.7), (4, 2000.7)$. Diese Vereinfachung ist eine Konsequenz des Zusammenfallens der Eigenwerte von $(+)$ - und $(-)$ -Eigenfunktionen nach der Bifurkation, wie bereits gezeigt wurde. Der Chaosanteil im klassischen System ($\omega_J = 4$ für $\nu_J = 2000$) ist in diesem Bereich minimal.

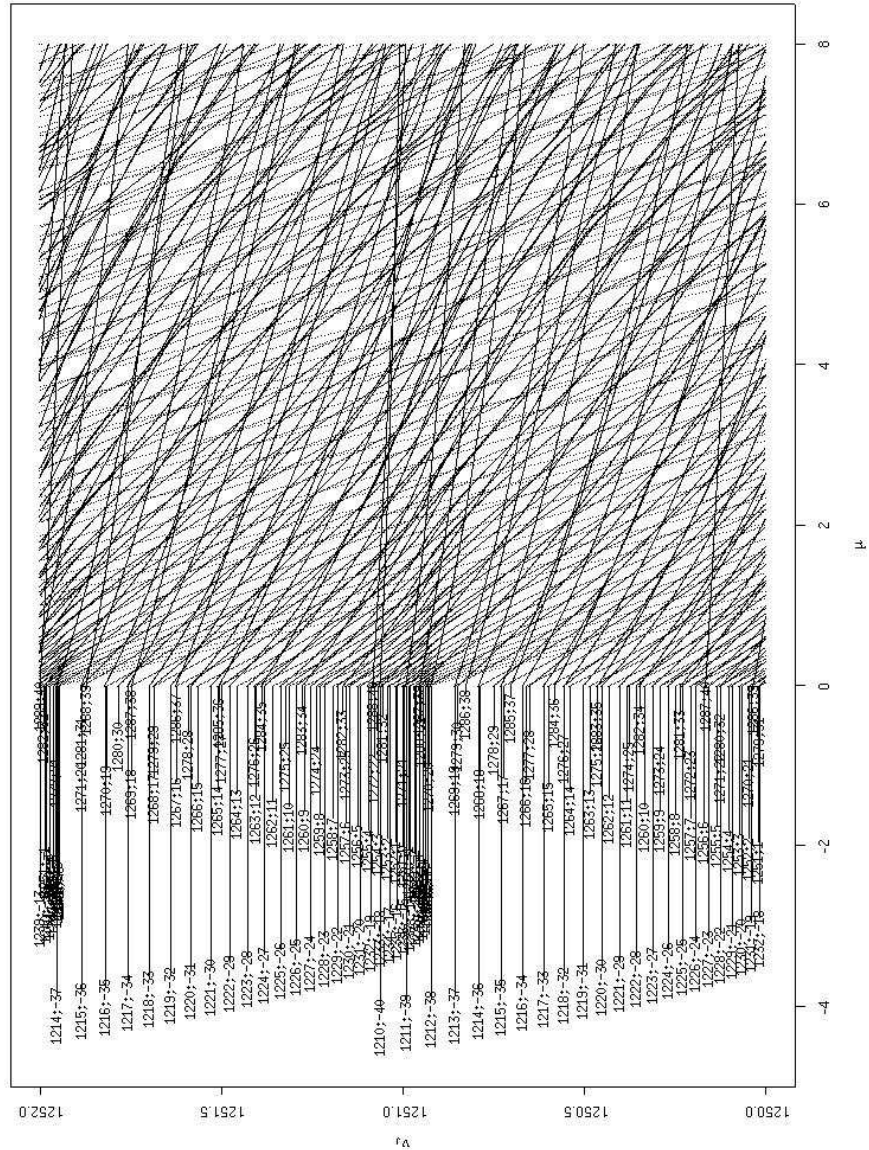


Abbildung 2.47: Eigenwertdynamik um $\omega_J = 2BJ\nu_J^3 = 1$, was den $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{1}{1}$ -Resonanzen des Rydberg-Atom Falls entspricht. Die Kopplungsabhängigkeit der Eigenwerte der Eigenfunktionen um $m = 0$ ist am grössten, während die Eigenwerte der Eigenfunktionen mit $m \pm 40$ am geringsten ist, wie im Text erklärt.

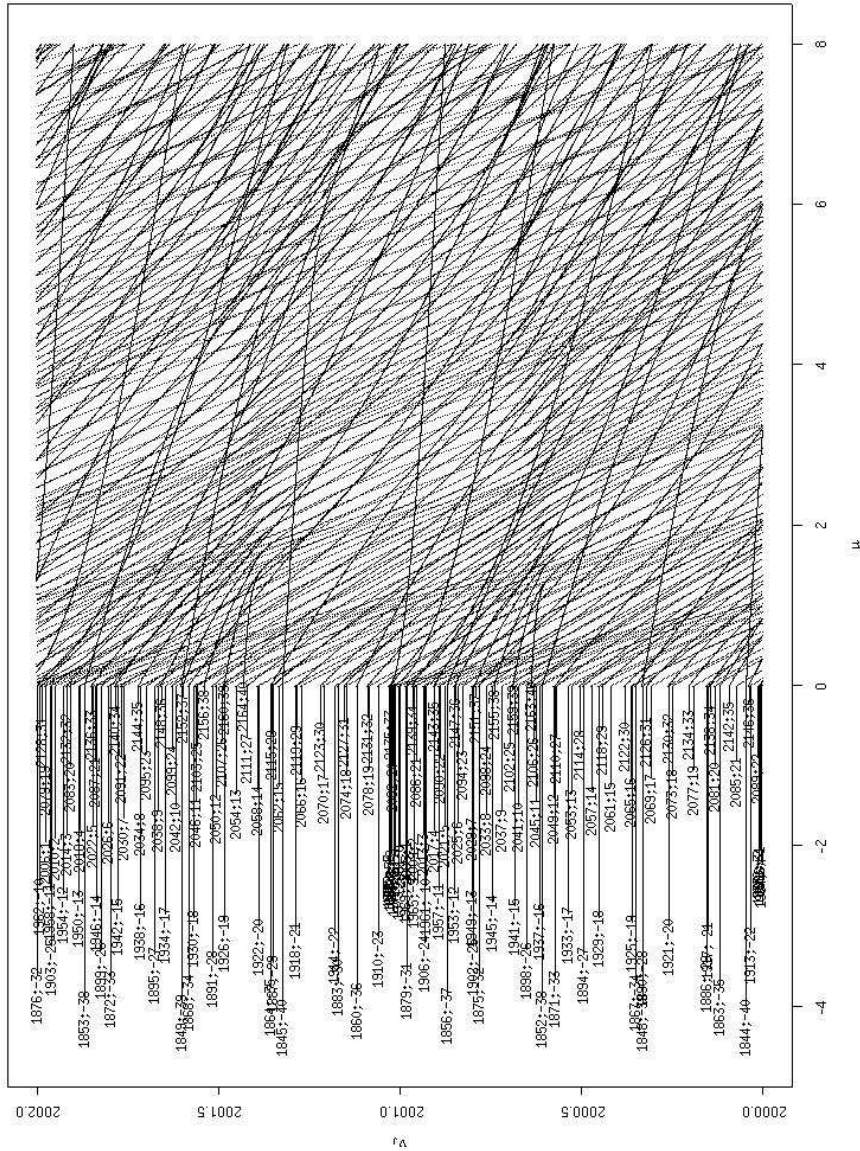


Abbildung 2.48: Zonen geringer Eigenwertdicht in der Eigenwertdynamik. In dieser Abbildung haben wir drei Zonen geringer Dicht im Bereich $\mu = 2 \dots 4$. Die erste hat den ν_J -Bereich $2000 \dots 2000.6$, die zweite $2000.6 \dots 2001.4$ und die dritte $2001.4 \dots 2002$.

2.2.3.2 Relative Phasengeschwindigkeit

Die relative Phasengeschwindigkeit δ_J wurde bereits eingeführt. Im Falle des Rydberg-Moleküls berechnen wir die Eigenwerte von δ_J im letzten Schritt bei der Nullstellensuche. Im Rydberg-Atom Fall habe wir eine direkte Relation zwischen der Phasengeschwindigkeit und der magnetischen Quantenzahl m gefunden. Eine Änderung der Position der Eigenfunktion auf der Sphäre bewirkt im allgemeinen auch eine Änderung von m und somit sollte dies auch in der Phasengeschwindigkeit erkennbar sein. Abbildung (2.49) zeigt die Entwicklung der Phasengeschwindigkeit bei verschiedenen Kopplungen für je ein Spektrums.

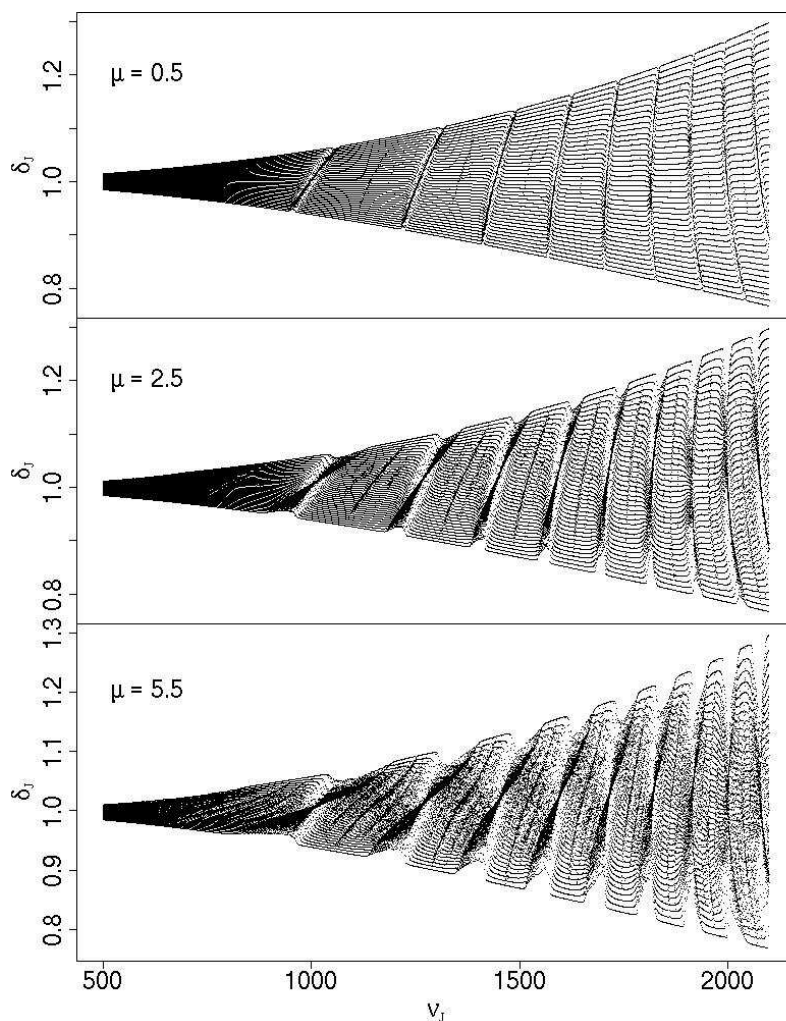


Abbildung 2.49: Einfluss der Kopplung auf die relative Phasengeschwindigkeiten aller Eigenfunktionen eines Spektrums bei Kopplungen von ($\mu = 0.5, 2.5, 5.5$). Hauptstörungen erscheinen bei $\mu = 0.5$ und kleinere bei $\mu = 2.5$. Die Struktur ist bei einer Kopplung von $\mu = 5.5$ bereits stark gestört.

Periodizität der Störungen Die Periodizität der Störungen wir am besten ersichtlich, wenn wir $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$ anstatt ν_J verwenden. In Abbildung (2.50) wurde die m -Achse mittels der Formel aus dem Rydberg-Atom Fall

$$m = b - \sqrt{b^2 - \frac{1}{2B\nu_J^2} \left(1 - \frac{1}{\delta^{\frac{2}{3}}}\right)} \quad b = (1 + 2J)/2 \quad (2.31)$$

berechnet. Die Hauptstörungen treten bei $\omega_J = \frac{n}{2}$, $n \in \mathbb{N}$ und die kleineren bei $\omega_J = \frac{n}{4}$, $n \in \mathbb{N}$ auf. Die kleineren Störungen erreichen nie die Grenzen $m = \pm L$, im Gegensatz zu den $\frac{n}{2}$ -Störungen.

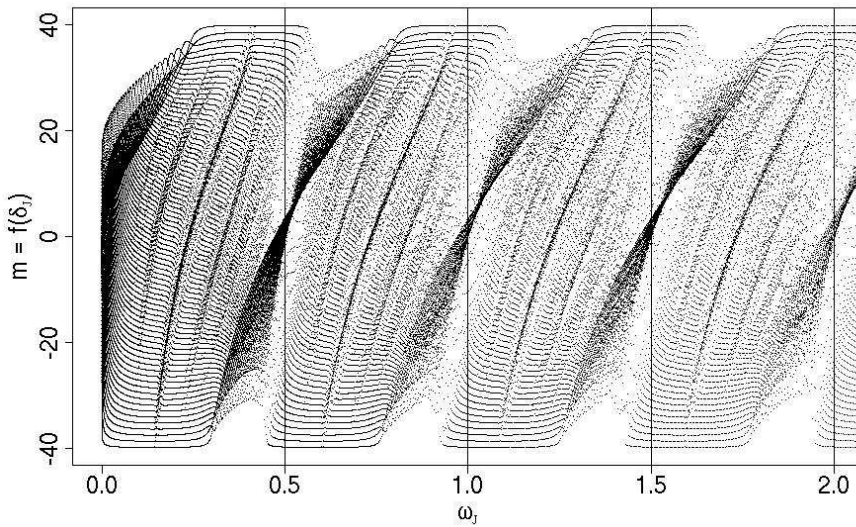


Abbildung 2.50: Die Störungen der relativen Phasengeschwindigkeit ist periodisch in $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$. Die Hauptstörungen treten bei $\omega_J = \frac{n}{2}$ $n \in \mathbb{N}$ für $m = 0$ auf und die nächst schwächeren bei $\omega_J = \frac{n}{4}$ $n \in \mathbb{N}$.

Eigenfunktionpositionen und Pol-Fixpunkte Abbildung (2.50) zeigt in der Region ($\omega_J = 0 \dots 0.2$, $m = 10 \dots 40$) das unterschiedliche Verhalten der (+)- und (-)-Eigenfunktionen, bezüglich des Pol-Fixpunkts **A**. Die (+)-Eigenfunktionen “überschiessen”, d.h sie erreichen einen grösseren m -Wert als den, den sie schlussendlich annehmen. Die Ausnahme bilden die Eigenfunktionen, welche den Wert $m = +40$ direkt anstreben. Das “Überschiessen” ist das Ergebnis des Passieren bzw. der Konzentration der Eigenfunktionen auf den Pol-Fixpunkt **A**, was in den Husimiplots der Abbildung (2.39) sichtbar ist. Dieses Verhalten ist aus Symmetriegründen für die (-)-Eigenfunktionen nicht möglich, siehe Abbildung (2.43) .

Weiter erkennen wir um $\omega_J \approx 0$, dass sich die Position für $m = -40$ (Pol-Fixpunkt **B**) sofort aufbaut, während es eine Bewegung zum Pol-Fixpunkt **A** ($m = 40$) gibt. Dies deckt sich mit dem klassischen Ergebnis. Der Zustand von Pol-Fixpunkt **B** ist zu Beginn elliptisch, während Pol-Fixpunkt **A** hyperbolisch

ist. Mit steigendem ω_J erreicht Pol-Fixpunkt **A** den elliptischen Zustand im Moment, in dem sich die ($m = 40$)-Position etabliert, d.h. eine Eigenfunktion diesen Wert annimmt.

“Bewegung einer Eigenfunktionen” über die Poincaré-Sphäre Wir folgen nun der Linie, welche von den Eigenfunktionen mit $m = -40$ bei $\omega_J \approx 0$ als Stützstellen gebildet wird. Diese Linie hat bis $\omega_J \approx 0.3$ einen m -Wert von -40 und durchläuft von $\omega_J \approx 0.3$ bis $\omega_J \approx 0.8$ den gesamten m -Bereich bis $m = 40$. Anschliessend behält die Linie bis $\omega_J \approx 1.1$ ihren m -Wert und bricht danach ab. Betrachten wir den Verlauf der klassischen Strukturen in der Poincaré-Fläche, so sehen wir, dass sich bei $\omega_J \approx 0.3$ ein Punkt 2. Ordnung durch eine elliptische Bifurkation im Pol-Fixpunkt **B** ablöst und zum Pol-Fixpunkt **A** wandert. Dort wird der 2-Punkt durch eine elliptische Umkehrbifurkation aufgenommen. Anschliessend schrumpft das Volumen der KAM-Insel, was das Abbrechen der Linien mit $m > 10$ bei $\omega_J \approx 1$ auslöst. Ist das Volumen der KAM-Insel klein genug, so gibt es auch für die Eigenfunktion mit $m = 40$ keine Möglichkeit mehr sich zu manifestieren und die Linie bricht ab.

Störungen als Resonanzen Abbildung (2.51) zeigt die Feinstruktur der Störungen und ihre Husimiplots. Es wird klar, dass die Störungen Resonanzen zwischen zwei Zuständen mit der ähnlichen Energie sind. Im Rydberg-Atom Fall haben wir die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen, welche hier eine Wechselwirkung zwischen Eigenfunktionen mit definiertem Δm markieren. Die Darstellung als $m(\delta_{nu_J})$ -Diagramm erlaubt und die Resonanzen zwischen Eigenfunktionen einfach zu studieren. Die Husimiplots der nummerierten Eigenwerte lassen klar die klassischen Inselstrukturen der Poincaré-Abbildung erkennen, welche s -Orbits entsprechen. Es scheint also, dass eine Resonanz zwischen zwei Eigenfunktionen mit Δm als Differenz ihrer m -Werte, einem klassischen ($s = \Delta m$)-Orbit entspricht. Somit können wir auf Basis des $m(\delta_{nu_J})$ -Diagramms voraussagen, welche Strukturen in der Poincaré-Fläche erscheinen, wenn diese gross genug sind. Umgekehrt lässt sich auf Grund der Beziehung $\omega_J = 2BJ\nu_J^3$ die Energie der Resonanz vorrausberechnen.

“Wandern einer Eigenfunktion” Betrachten wir die Entwicklung einer Resonanz im Detail, so erhalten wir die obere Figure in Abbildung (2.52). Vergleichen wir dieses Muster mit den Husimiplots der Resonanzen, so sehen wir, dass eine Eigenfunktion (blau) von unten ($m = -4$) bzw. vom Zentrum (Husimiplot) her nach oben ($m = 8$) bzw. nach aussen (Husimiplot) wandert. Dabei “sitzt” die Eigenfunktion auf einem elliptischen 6-Punkt, welcher in der klassischen Abbildung aus der Richtung des Pol-Fixpunkts **B** in Richtung des Pol-Fixpunkts **A** wandert.

Die Hauptresonanzen in Abbildung (2.50) sind dementsprechend “mitwandernde Eigenfunktionen” auf 1- und 2-Punkten, welche von Pol-Fixpunkt **B** nach Pol-Fixpunkt **A** wandern. Da beide 1-Orbits die gleiche Energie besitzen, befindet sich die Eigenfunktion auf beiden 1-Orbits.

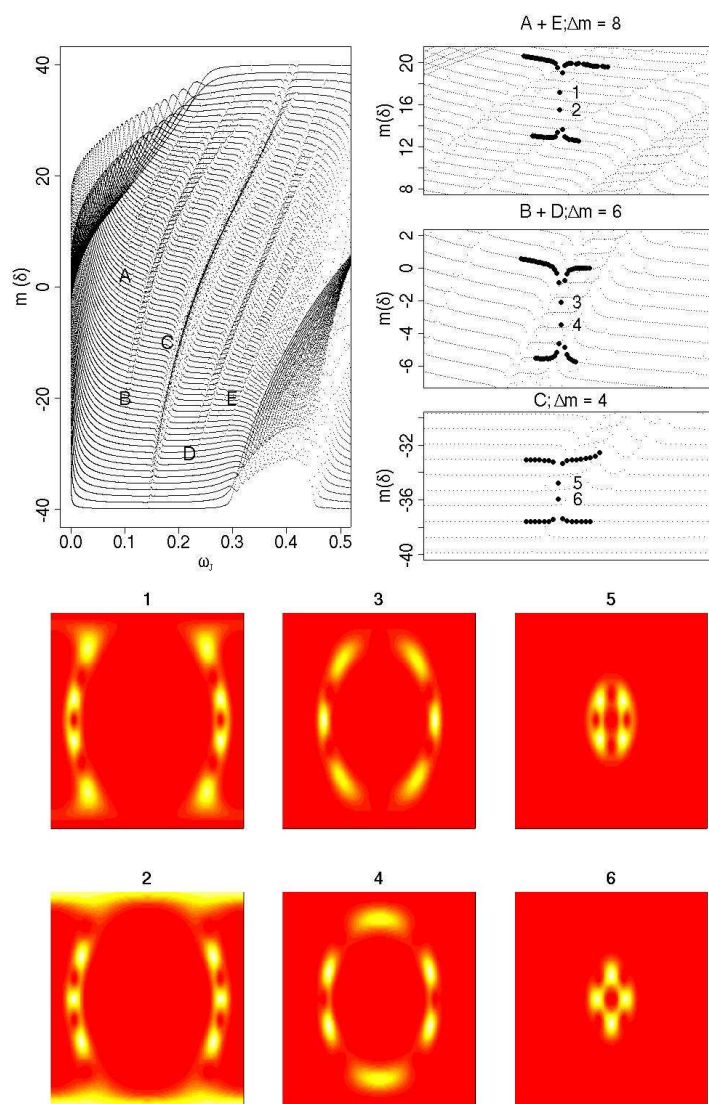


Abbildung 2.51: Feinstruktur und Husimiplot der Störung / Resonanz. In der linken Figur sind die Störungen für den Bereich $\omega_J = 0 \dots 0.5$ mit einer Kopplung von $\mu = 4.5$ sichtbar. Es sind fünf Störungen (A bis E) erkennbar, von denen die Störungen A und E sowie B und D jeweils die gleiche Form haben. Die drei Abbildungen rechts zeigen Detailansichten der Störung. Wir sehen, dass die Resonanz der Eigenfunktionen nur bei bestimmten Differenzen Δm in der magnetischen Quantenzahl m erfolgt. Die Störungen A und E beruhen auf einer ($\Delta m = 8$)-Resonanz, B und D haben eine ($\Delta m = 6$)-Resonanz und C hat eine ($\Delta m = 4$)-Resonanz. Die Husimiplot der Detailansichten der Störung besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den gelb/hell markierten Regionen und eine tief in der roten/dunklen Region. Die untere Serie der Husimiplot korrespondiert zu elliptischen ($s = \Delta m$)-Orbits mit ihren KAM-Inseln, während die obere Serie in der Nähe der hyperbolischen periodischen Punkten zu liegen kommen.

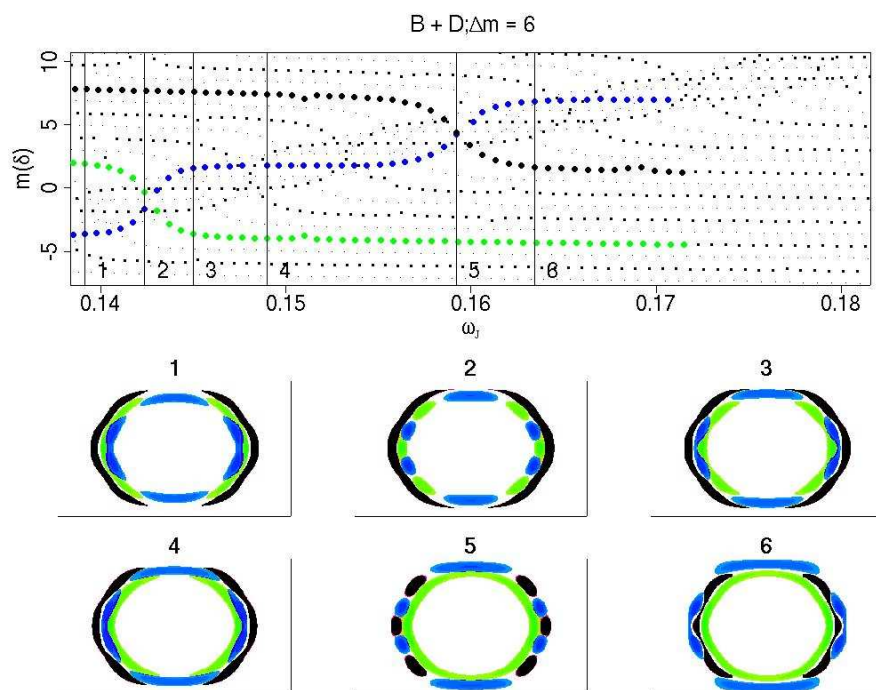


Abbildung 2.52: Passieren von Eigenfunktionen. Die $(\Delta m = 6)$ -Resonanz führt zum Austausch der Position der Wellenfunktionen in ein Spektrum. Die Eigenfunktion (blau bzw. dunkelgrau) mit $m = -4$ tauscht ihre m -Position mit der $(m = 2)$ -Eigenfunktion (grün bzw. hellgrau) in der ersten 6-Resonanz und anschliessend mit der $(m = 8)$ -Eigenfunktion (schwarz). Dies entspricht einem Wandern der Eigenfunktion von der Gegend des Pol-Fixpunkts **B** in die Region von Pol-Fixpunkts **A** und wird durch die KAM-Insel eines 6-Orbits ermöglicht. Wir haben adiabatische Veränderungen in der Poincaré-Fläche. Die ausgetauschten Eigenfunktionen, welche nicht weiter wandern, sind in der Resonanz über hyperbolischen 6-Punkte “gewandert”.

2.2.4 Vergleich mit dem klassischen, linearen Rydberg-Molekül

Der Einfluss, der die KAM-Inseln bildet, wirkt auch auf die Eigenfunktionen, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt. In diesem Abschnitt vergleichen wir

- Störungen in der Phasengeschwindigkeit versus Anteil an Chaos.
- Störung von $m(\delta)$ der Eigenfunktionen versus chaotischer Region in der Poincaré-Abbildung.
- Eigenwertdynamik des Eigenwerts zu $L_z = L$ für $\mu = 0$ versus Bifurkation des Fixpunktes A.

2.2.4.1 Störung der Phasengeschwindigkeit versus Chaosanteil

Abbildung (2.53) zeigt den klassischen Chaosanteil versus dem relativen Phasengeschwindigkeitsspektrum. Ein hoher Chaosanteil korrespondiert zu einer stark gestörten, relativen Phasengeschwindigkeits. In Bereich $\omega_J = 1 \dots 1.5$ ist um $\log(\delta_{\nu_J}) = 0$ ein "Ameisenrennen" in der relativen Phasengeschwindigkeit sichtbar, was sich als hoher Chaosanteil in der klassischen Mechanik widerspiegelt. In Bereich $\omega_J = 3.5 \dots 4.0$ ist nur eine geringe Störung und somit ein geringer Chaosanteil erkennbar. Die Form der einzelnen "Blöcke" $\omega_J = x \dots x + 0.5$ verändert sich mit steigendem ω_J . Laufen wir von links an so einen Block ran, so treffen wir bei geringem ω_J zuerst den unteren Blockteil an, während mit steigendem ω_J auch die Position im Block ansteigt. Bei $\omega_J = 3.5$ treffen wir zuerst den mittleren Blockteil an. Dort können sich also zuerst Eigenfunktionen manifestieren, während beide Pol-Fixpunkte eine hyperbolischen Zustand besitzen. Mit steigendem ω_J manifestieren sich dann Eigenfunktionen "auf dem Weg" zu den Pol-Fixpunkten. Dies entspricht dem Wandern von Punkten zu den Polen hin, während die Windungszahl ihr Maximum bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$ ($\approx \log(\delta_{\nu_J})$) hat. Schlussendlich ist der Verlauf der linke Flanke der Blöcke von oben links, nach unten recht, so wir im Rydberg-Atom für die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen mit $\Delta m = 1, 2$ besprochen.

2.2.4.2 $m(\delta)$ -Spektrum versus Strukturen in der Poincaré-Abbildung

Abbildung (2.54) zeigt links das relative Phasengeschwindigkeitsspektrum und rechts die Strukturen in der Poincaré-Fläche für $\omega_J = 2.72$. Ein direkter Vergleich ist, aufgrund der verschiedenen Definitionen von $N = J$, schwierig. Im unteren Teil beider Figuren herrscht Ordnung, was durch die ungestörte Phasengeschwindigkeitsverteilung und die regelmässigen "Linien" in der Poincaré-Abbildung sichtbar ist. Im mittleren Bereich, um $m \approx 0$, ist eine Resonanz mit der $\frac{\Delta n}{\Delta m} = \frac{9}{4}$ -Struktur im $m(\delta)$ -Spektrum erkennbar, welche dem 4-Orbit im klassischen System entspricht. Der anschliessende 6-Orbit korrespondiert mit der sehr schwachen Resonanz bei $(\omega_J, m) \approx (2.72, 18)$. Der abschliessende 2-Orbit entspricht wiederum der Hauptresonanz. Der hyperbolische Zustand von Pol-Fixpunkt A ($m = 40$) ist gut sichtbar und die dazu korrespondierende Lücke im $m(\delta)$ -Spektrum.

Diese Abbildung zeigt auch schön, was bei einem statistischen Ansatz alles vermischt werden würde und welche Informationen verloren gingen.

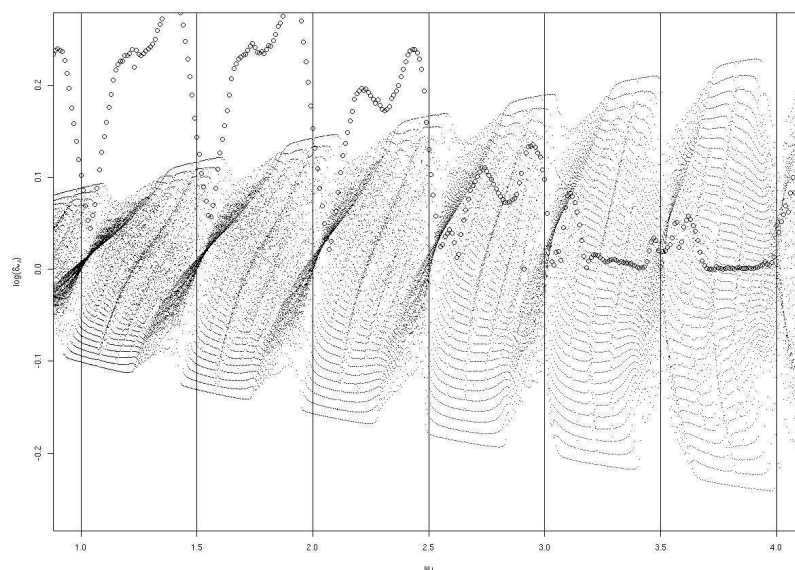


Abbildung 2.53: Klassischer Chaosanteil (\circ) versus Phasengeschwindigkeitsspektrum. Ein hoher klassischer Chaosanteil korrespondiert mit einer stark gestörten, relativen Phasengeschwindigkeit, während im Bereich $\omega_J = 3 \dots 4$ eine hohe Ordnung und somit geringer Chaosanteil herrscht.

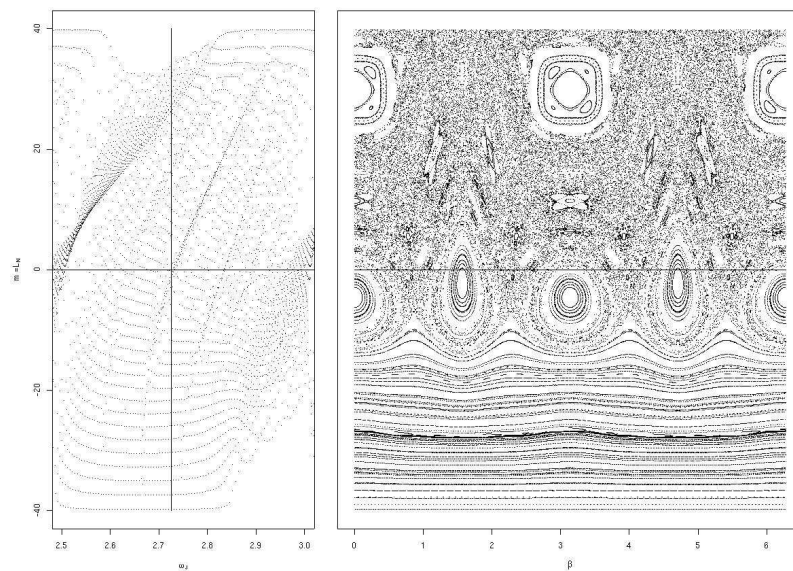


Abbildung 2.54: Störungen im relativen Phasengeschwindigkeitsspektrum (ω_J, m) versus den Strukturen in der (β, m) -Poincaré-Abbildung. Die geordnete Struktur im Bereich $(m = -40 \dots 20)$ ist in beiden Darstellungen ersichtlich. Die Störungen, welche die 2- und 4-Orbits bilden stören auch das Spektrum links. Der 6-Orbit ist auch schwach im Spektrum erkennbar.

2.2.4.3 HusimipLOT versus Poincaré-Abbildung eines 6-Orbits

Betrachten wir die $\Delta m = 6$ Resonanz aus Abbildung (2.51) und vergleichen wir die zwei HusimipLOTS mit der klassischen Poincaré-Abbildung des 6-Orbits, so erhalten wir die Abbildung (2.55). Es ist klar die Konzentration der Aufenthaltswahrscheinlichkeit einer Eigenfunktion auf die KAM-Inseln des elliptischen 6-Orbits ersichtlich. Die andere Eigenfunktion befindet sich an den Punkten des hyperbolischen 6-Orbits, welche Häufungspunkte der Poincaré-Abbildung sind und somit auch eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Eigenfunktion nach sich zieht.

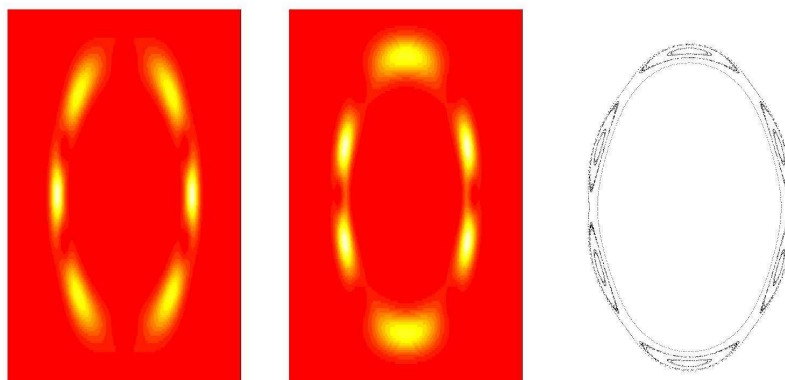


Abbildung 2.55: HusimipLOT versus Poincaré-Abbildung. Die Eigenfunktion im linken HusimipLOT liegt auf den hyperbolischen 6-Orbits, während die Eigenfunktion des rechten HusimipLOTS auf den elliptischen 6-Orbits sitzt.

2.2.4.4 Eigenwertdynamik des $(m = L)$ -Eigenwertastes versus Bifurkation des Fixpunktes A

Der Knick der $(m = \pm L)$ -Eigenwertäste in den Subspektren der Eigenwertdynamik korrespondieren mit den Bifurkationen der Pol-Fixpunkte der Poincaré-Abbildung. Abbildung (2.56) zeigt die Überlappung des Knicks des $(m = L)$ -Eigenwertastes (\circ) und den Verlauf der Kopplungen, für welche das klassische Modell eine Bifurkation des Fixpunktes A aufzeigt. Die beiden Verhalten stimmen in etwa überein.

2.2.4.5 Dynamik der Poincaré-Abbildung und die Quantenmechanik

Die Dynamik der Poincaré-Abbildung und die daraus entstehenden Strukturen spielt eine entscheidende Rolle für die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Eigenfunktionen im HusimipLOT. Als Beispiel haben wir den Vergleich mit den 6-Orbits und den HusimipLOTS der korrespondierenden Eigenfunktionen gesehen. Eine quantitative Analyse bedingt ein Selektionskriterium, welches die in Frage kommenden Orbits für die Eigenfunktionen einschränkt. Solch ein Selektionskriterium ist noch ausstehend. Wäre ein Selektionskriterium vorhanden,

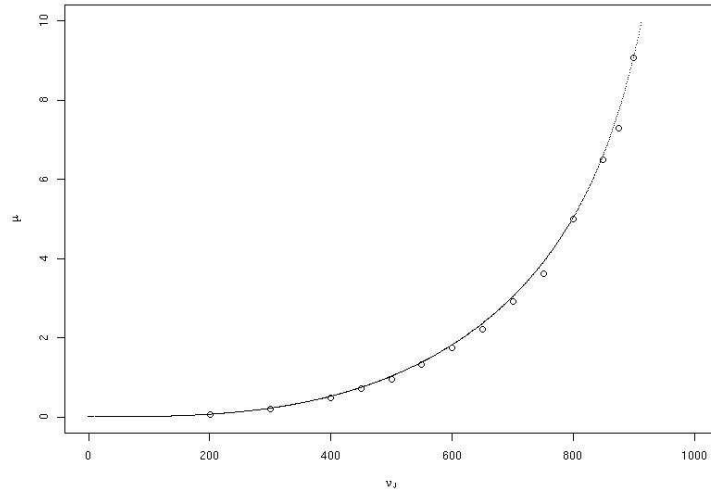


Abbildung 2.56: Bifurkationen des Pol-Fixpunkt **A** und der Knick in dem ($m = L$)-Eigenwertästen der Subspektren der Eigenwertdynamik. Es ist eine mehr oder weniger gute Übereinstimmung ersichtlich, wobei die genaue Festlegung des Knicks im Eigenwertast das grösste Problem darstellt.

so könnte auf Basis des Modells der Husimi-Energie-Flächen, ein Modell, welches die klassische Dynamik beinhalten, erstellt werden. Dieses Modell könnte dann die μ -Abhängigkeit der Eigenwertdynamik beschreiben und zusätzlich die Position der Eigenfunktion im Husimplot voraussagen.

2.2.5 Interpretation und Schlussfolgerung

Das Verhalten des klassischen und quantenmechanischen Systems zeigen viele Parallelen, was auf der einen Seite zu erwarten war, auf der anderen aber doch erstaunlich ist. Besonders die relative Phasengeschwindigkeit bietet die Möglichkeit eines Vergleichs der Entwicklung beider Systeme als Funktion von ν_J bzw. ω_J .

Eine quantitative Analyse konnte aufgrund des Fehlens eines geeigneten Selektionskriteriums, welches die in Frage kommenden Orbits für die Eigenfunktionen einschränkt, nicht durchgeführt werden. Mitunter ist die unterschiedliche Definition von $N = J$ ein Grund.

Wir fassen hier die Resultate kurz zusammen.

2.2.5.1 Klassische Mechanik

Wir haben für das klassische System folgende Resultate:

- Das System zeigt "atmendes" Chaos, welches durch die Windungszahlverteilung und der Bedingung $\omega = \frac{r}{2}$ $r \in \mathbb{N}$ erklärt werden kann.
- Die Poincaré-Abbildung zeigt drei unterschiedliche w -Verteilungen, welche die Bewegung der periodischen Punkte und das Verhalten der Pol-

Fixpunkte A und B beeinflussen.

- Der Pol-Fixpunkt **A** erzeugt im Grenzfall $\nu_J \rightarrow \infty$ unendlich viele 1- und 2-Orbits, während Pol-Fixpunkt **B** nicht im Stande ist dies zu absorbieren. Dadurch werden die elliptischen Orbits zu parabolischen Orbits im Grenzfall $\nu_J \rightarrow \infty$.
- Die $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen des quantenmechanischen Rydberg-Atoms bedeuten, dass zwei Zustände die selbe Energien besitzen. Bei diesen Energien sind ($s = \Delta m$)-Orbits in der Poincaré-Abbildung vorhanden. Das Eigenwertspektrum erlaubt uns die α -Position der ($s = \Delta m$)-Orbits zu berechnen. Im Rydberg-Molekül ist eine Verschiebung vorhanden. Die elliptischen s -Orbits bilden die Zentren von s KAM-Inseln. Im Fall dass s gerade ist existiert nur eine KAM-Inselkette, während bei s ungerade zwei unabhängige KAM-Inselketten existieren.
- Ist die Windungszahlverteilung $\omega(\alpha)$ gleichmässig und ist nur ein kleiner ω -Bereich in der Poincaré-Fläche vorhanden, so bilden sich grosse KAM-Inseln.
- Es wurden zwei Hauptrichtungen im Parameterraum als Wege ins Chaos untersucht. Der eine Weg ist die Erhöhung der Windungszahl, was zu einem kleineren α -Bereich pro Fareybaum führt, aber viele Fareybäume zulässt, da sich die Windungszahl mehrmals um die Sphäre windet. Der andere Weg führt über eine Erhöhung der Kopplung, was zu einer Erhöhung der Anzahl sekundärer Strukturen führt.

2.2.5.2 Quantenmechanik

Für das quantenmechanische System habe wir die folgenden Resultate:

- Die $(n, m = \pm L)$ -Eigenwertäste in der Eigenwertdynamik sind beinahe unabhängig von der Kopplung μ bis ein Knick bei einer kritischen Kopplung μ_c erfolgt. Der Knick korrespondiert mit der elliptischen Bifurkation. Das Erscheinen bzw. Verschwinden der kritischen Kopplung μ_c bei Null korrespondiert mit der hyperbolischen Bifurkation.
 - Die kritische Kopplung für den $(n, m = +L)$ -Eigenwertast beginnt bei Null für $\nu_J = 1$ und wird grösser mit steigendem ν_J . Am Punkt an dem eine $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanz mit $\Delta m = 2$ und $\Delta n \in \mathbb{N}$ auftaucht erscheint auch ein neuer Knick, solange der Pol-Fixpunkt **A** das Evolutionsschema 2 hat.
 - Die kritische Kopplung für den $(n, m = -L)$ -Ast beginnt mit einem hohen Wert für $\nu_J = 1$ und wird kleiner mit steigendem ν_J . Am Punkt an dem die $\frac{\Delta n}{2}$ -Resonanz auftaucht, verschwindet die kritische Kopplung. Danach erscheint ein neuer $(n, m = -L)$ -Eigenwertast mit einer hohen kritischen Kopplung. Die Eigenwerte befinden sich im Zentrum der neuen KAM-Insel.
- Die (+)-Eigenfunktionen passieren die Pol-Fixpunkte durch ein bifurkationsähnliches Verhalten, welches eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Pol-Fixpunkt aufweist, unabhängig ob der Pol-Fixpunkt bereits hyperbolisch ist.

- Die (–)-Eigenfunktionen passieren die Pol-Fixpunkte durch ein bifurkationsähnliches Verhalten, welches eine sehr geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Pol-Fixpunkt aufweist, unabhängig ob der Pol-Fixpunkt bereits hyperbolisch ist.
- Die relative Phasengeschwindigkeit δ erlaubt uns eine mittlere magnetische Quantenzahl m zu berechnen. Eine Störung der Eigenfunktionen wirkt sich auf m aus. Durch eine (m, ω_J) -Darstellung kann der Einfluss der Dynamik, welche die klassischen Strukturen erzeugt, auf die Eigenfunktionen studiert werden. Somit kann eine klare Zuordnung der Störung zu entsprechenden KAM-Inselstrukturen erfolgen.
- Die beobachteten Störungen zeigen, dass eine Resonanz zwischen Eigenfunktionen mit Δm einer Windungszahl $\omega_J = \frac{\Delta n}{\Delta m}$ mit Δm als Nenner entspricht. Kleinere Störungen werden durch die grösseren beeinflusst und in ω_J verschoben.
- Die “clear zones” im Na_2 -Spektrum können den beobachteten Zonen geringer Eigenwertdichte als Ergebnis des Zusammenfallens der (+)- und (–)-Eigenfunktionen entsprechen.

2.2.5.3 Diskussion

Diese Arbeit kann die Grundstrukturen des Eigenwertdynamik erklären und das Auftauchen von Resonanzen in der Quantenmechanik, aufgrund der periodischen Orbits in der klassischen Mechanik, vorraus sagen.

Die Hauptergebnisse sind :

- Quantenmechanische Resonanzen entsprechen $\frac{\Delta n}{\Delta m}$ -Resonanzen und korrespondieren mit den $(s = \Delta m)$ -Orbits der klassischen Mechanik.
- Die “clear zones” des Na_2 -Spektrum können den beobachteten Zonen geringer Eigenwertdichte als Ergebnis des Zusammenfallens der (+)- und (–)-Eigenfunktionen entsprechen. Somit sind die Zonen nicht ein Ergebnis der Periodizität von ω_J , sondern benötigen die Bedingung, dass die “Quell-Linie” sich nicht in den Fixpunkten befindet.

Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden viele Zusammenhänge zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik am Beispiel des Rydberg-Atoms und des linearen Rydberg-Moleküls studiert. Die Stärke dieser Arbeit ist es, dass sie auf einem Modell beruht und nicht auf einer Hamiltonfunktion, welche in üblicherweise klassisch formuliert und dann auf die Quantenmechanik adaptiert wird. Dadurch können die beiden Beschreibungen als wirklich abhängig betrachtet werden. Die Schwäche dieser Arbeit resultiert aus eben dieses Nichtvorhandenseins der Hamiltonfunktion, was nur ein qualitativer Vergleich ermöglicht.

Diese Arbeit stellt einen guten Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen betreffend Rydberg-Systeme dar, weil das Grundverständnis über die Abläufe im Eigenwert-Spektrum mit der Dynamik auf der Poincaré-Fläche in Zusammenhang gebracht wird. Solche weitere Arbeiten sollten unter anderem die folgenden Punkte untersuchen:

- Die Unterschied der Definition von $N = J$ zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik bedarf eine genauere Untersuchung. Wünschenswert wäre eine Art "Anpassung" beider Definitionen als Grundlage für einer quantitativer Analyse.
- Die radiale Komponenten des Systems, welche bis jetzt ausgeklammert wurde, muss auf irgend eine Weise berücksichtigt werden. Dies sollte es ermöglichen den qualitativen Vergleich mit der Quantenmechanik zu erweitern und gegebenenfalls eine Brücke zu einem quantitativen Vergleich bilden.
- Der Übergang des klassischen Systems ins Chaos muss noch detaillierter untersucht werden.
- Die Dynamik der Eigenwerte $\nu_{J,n,N}$ des Energie-Parameters muss weiter nach interessanten Konstellationen untersucht werden

Für Untersuchungen im Rahmen der semiklassischen Physik, kann diese Arbeit, da sie auf einem konkreten Modell basiert, zum Verständnis des Übergangs zwischen Quantenmechanik und klassischer Mechanik beitragen. Dies bezüglich muss aber noch einige Arbeit vollbracht werden.

Es wird mir vermutlich nicht vergönnt sein, weitere Arbeiten zu diesem Thema auszuführen. Obwohl, wer weiss ?

Anhang A

Anhang

A.1 Klassische Rydberg-Systeme

A.1.1 Rydberg-Atom

A.1.1.1 Berechnung N aus \mathbf{J}, \mathbf{L} und α

Wir haben

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{L} \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{N} + \mathbf{L})^2 \quad (\text{A.2})$$

$$= N^2 + L^2 + 2NL \cos(\alpha) \quad (\text{A.3})$$

$$= N^2 + L^2(\sin^2(\alpha) + \cos^2(\alpha)) + 2NL \cos(\alpha) \quad (\text{A.4})$$

$$J^2 = (N + L \cos(\alpha))^2 + L^2 \sin^2(\alpha) \quad (\text{A.5})$$

und lösen nach N auf

$$J^2 = (N + L \cos(\alpha))^2 + L^2 \sin^2(\alpha) \quad (\text{A.6})$$

$$J^2 - L^2 \sin^2(\alpha) = (N + L \cos(\alpha))^2 \quad (\text{A.7})$$

$$\sqrt{J^2 - L^2 \sin^2(\alpha)} = N + L \cos(\alpha) \quad (\text{A.8})$$

$$N = -L \cos(\alpha) + \sqrt{J^2 - L^2 \sin^2(\alpha)}. \quad (\text{A.9})$$

A.1.1.2 Gleiche Windungszahl ω für verschiedene N

Im \mathbf{N}_{core} -Koordinatensystem haben wir

$$\omega = 2BN\nu^3 \quad (\text{A.10})$$

$$\omega(N_1) = \omega(N_2). \quad (\text{A.11})$$

Mit

$$N_1\nu_1^3 = N_2\nu_2^3 \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^3 \quad (\text{A.13})$$

und

$$\nu = \frac{\nu_J}{\sqrt{1 + 2B\nu_J^2(N^2 - J^2)}} \quad (\text{A.14})$$

$$(\text{A.15})$$

haben wir

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{1 + 2B\nu_J^2(N_2^2 - J^2)}{1 + 2B\nu_J^2(N_1^2 - J^2)} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{A.16})$$

$$\left(\frac{N_1}{N_2} \right)^{\frac{2}{3}} [1 + 2B\nu_J^2(N_1^2 - J^2)] = 1 + 2B\nu_J^2(N_2^2 - J^2) \quad (\text{A.17})$$

$$\left(\frac{N_1}{N_2} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 = 2B\nu_J^2 \left[(N_1^2 - J^2) - \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^{\frac{2}{3}} (N_2^2 - J^2) \right] \quad (\text{A.18})$$

und schlussendlich

$$\nu_J = \sqrt{\frac{\left(\frac{N_p}{N_{p \pm \epsilon}} \right)^{\frac{2}{3}} - 1}{2B \left[(N_p^2 - J^2) - \left(\frac{N_p}{N_{p \pm \epsilon}} \right)^{\frac{2}{3}} (N_{p \pm \epsilon}^2 - J^2) \right]}}. \quad (\text{A.19})$$

Diese Gleichung berechnet den Energie-Parameter ν_J , bei welchem die Systeme für die zwei verschiedenen Drehimpuls N_i die gleiche Windungszahl ω besitzen.

A.1.2 Rydberg-Molekül

A.1.2.1 "Back repulsion" der Kollision

Wir starten mit

$$\mathbf{L}_1 + \mathbf{N}_1 = \mathbf{L}_2 + \mathbf{N}_2 \quad (\text{A.20})$$

in sphärischen Koordianten

$$L \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1 + N_1 = L \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 + \delta\varphi) + N_2 \cos \delta\varphi' \quad (\text{A.21})$$

$$L \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1 = L \sin \vartheta_2 \sin(\varphi_1 + \delta\varphi) + N_2 \sin \delta\varphi' \quad (\text{A.22})$$

$$L \cos \vartheta_1 = L \cos \vartheta_2 \quad (\text{A.23})$$

mit $\vartheta_1 = \vartheta_2$. Von (A.21) und (A.22) können wir \mathbf{N}_2 und $\delta\varphi'$ bestimmen. Der neue Winkel φ_2 ist dann

$$\varphi_2 = \varphi_1 + \delta\varphi + \delta\varphi' \quad (\text{A.24})$$

mit

$$\delta\varphi' = \arctan \frac{L \sin \vartheta [\sin \varphi_1 + \sin(\varphi_1 + \delta\varphi)]}{L \sin \vartheta [\cos \varphi_1 + \cos(\varphi_1 + \delta\varphi)] + N_1} \quad (\text{A.25})$$

und

$$\delta\varphi = K \cos \vartheta. \quad (\text{A.26})$$

A.1.2.2 Lyapunov-Exponent für Abbildungen mit beschränktem Wertebereich

Wir wollen hier das Verhalten des Lyapunov-Exponenten für diskrete Abbildungen mit beschränktem Wertebereich untersuchen.

Für stetige Abbildungen mit unbeschränktem Wertebereich wird der Lyapunov-Exponent als Limes der Zeit ($t \rightarrow \infty$) formuliert, um das Langzeitverhalten der infinitesimalen Startumgebung ($\lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0}$) zu analysieren:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0} \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\varepsilon(t)}{\varepsilon_0} \right). \quad (\text{A.27})$$

Im Abschnitt zum *Rydberg-Molekül* haben wir eine Definition des Lyapunov-Exponenten für diskrete Abbildungen mit beschränktem Wertebereich erhalten:

$$\lambda = \lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0} \frac{1}{N} \sum_i^m \ln \left(\frac{\varepsilon_{n_i}}{\varepsilon_0} \right). \quad (\text{A.28})$$

Hier ist m die Anzahl ‘‘Zurückskalierungen’’ auf den Abstand ε_0 nach dem der Abstand grösser als ε_{\max} geworden ist. Da wir den Limes nie erreichen, definieren wir einen ‘‘praktischen’’ Lyapunov-Exponenten $\lambda_{N, \varepsilon_0}$

$$\lambda_{N, \varepsilon_0} = \frac{1}{N} \sum_i^m \ln \left(\frac{\varepsilon_{n_i}}{\varepsilon_0} \right). \quad (\text{A.29})$$

Der letzte Entwicklungsschritt N wird auch als Zurückskalierung betrachtet. Somit ist n_m die Anzahl Schritte zwischen dem letzten ‘‘echten’’ Zurückskalieren und dem letzten Entwicklungsschritt N .

Wir definieren nun, dass sich jeder Quotient als Exponentialfunktion darstellen lässt

$$\frac{\varepsilon_{n_i}}{\varepsilon_0} = e^{\lambda_i n_i}, \quad (\text{A.30})$$

wobei λ_i so etwas wie ein zugehöriger Lyapunov-Exponent ist. Somit lässt sich Gleichung (A.29) umschreiben und wir erhalten

$$\lambda_{N, \varepsilon_0} = \frac{1}{N} \sum_i^m \lambda_i n_i \quad (\text{A.31})$$

Wir können nun drei verschiedene Situationen in der Abbildung antreffen:

konstantes Geschwindigkeitsfeld Es findet kein Zurückskalieren statt, da sich der Abstand zwischen den beiden Punkten nicht verändert. Somit wird $m = 1$ und $n_1 = N$, was zu $\lambda_{N, \varepsilon_0} = \lambda_1$ führt. Auf der anderen Seite ist $e^{\lambda_{N, \varepsilon_0} N} = 1$, da $\frac{\varepsilon_{n_i}}{\varepsilon_0} = 1$ und somit $\lambda_{N, \varepsilon_0} = 0$ für alle $N > 0$.

konstanter Geschwindigkeitsgradient Die Geschwindigkeit des Ghost nähert sich immer mehr der Geschwindigkeit des untersuchten Punktes an. Daher wird die Differenz $|\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n|$ immer kleiner und es resultiert $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\varepsilon_{n+1}}{\varepsilon_n} = 1$, d.h. $\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_i = 0$. Definieren wir $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_0$ und wählen die Position des Ghosts auf einer Senkrecht zu untersuchten Bahn mit dem Punkt im

Lotpunkt, so wird nach jedem Schritt ‐Zurückskaliert‐, was zu $n_i = 1 \forall i$ f‐hrt. Da der ‐praktische‐ Lyapunov Exponent als

$$\lambda_{N,\varepsilon_0} = \frac{\lambda_1 + \dots + \lambda_N}{N} \quad (\text{A.32})$$

definiert ist und der Nenner schneller w‐chst als der Z‐hler, resultiert eine Konvergenz gegen Null.

chaotische Situation Die Umgebung der untersuchten Bahn verh‐lt sich bei jedem Schritt anders, ohne irgend eine Tendenz. Der Ghost kann sich nicht in eine bestimmte Richtung ausrichten. Somit besitzt jeder Schritt einen anderen zugeh‐rigen ‐Lyapunov Exponenten λ_i ‐. Definieren wir wieder $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_0$ so konvergiert die Summe (A.32) nicht. Der erhaltene Lyapunov Exponent $\lambda_{N,\varepsilon_0}$ wird gross sein.

A.2 Quantenmechanik des Rydberg-Systems

A.2.1 Rydberg-Atom

A.2.1.1 Berechnung von m aus $\nu_{J,n,m}$ und $\delta_{J,n,m}$

Wir haben die Relationen

$$n = \nu_{J,n,m}^{-3} \sqrt{\delta_{J,n,m}} \quad (\text{A.33})$$

$$N = J - m. \quad (\text{A.34})$$

Die Relationen setzen wir in

$$BN(N+1) - \frac{1}{2n^2} = BJ(J+1) - \frac{1}{2\nu_{J,n,m}^2} \quad (\text{A.35})$$

ein und erhalten

$$B(J-m)(J-m+1) - BJ(J+1) = \frac{\delta_{J,n,m}^{\frac{2}{3}}}{2\nu_{J,n,m}^2} - \frac{1}{2\nu_{J,n,m}^2} \quad (\text{A.36})$$

$$-mB(2J-m+1) = \frac{1}{2\nu_{J,n,m}^2} \left(\delta_{J,n,m}^{\frac{2}{3}} - 1 \right). \quad (\text{A.37})$$

Es resultiert eine quadratische Gleichung

$$m^2 - m(1+2J) + \frac{1}{2B\nu_{J,n,m}^2} \left(1 - \delta_{J,n,m}^{\frac{2}{3}} \right) = 0, \quad (\text{A.38})$$

welche

$$m = \frac{(1+2J) - \sqrt{(1+2J)^2 - \frac{4}{2B\nu_{J,n,m}^2} \left(1 - \delta_{J,n,m}^{\frac{2}{3}} \right)}}{2} \quad (\text{A.39})$$

als L‐sung besitzt.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Labastie, M.C. Bordas, B. Tribollet, M. Broyer. Stroboscopic effect between electronic and nuclear motion in highly excited molecular rydberg states. *Phys. Rev. Lett*, 52(19):1681–1684, 1984.
- [2] U. Fano. Quantum defect theory of l uncoupling in H_2 as an example of channel-interaction treatment. *Phys. Rev*, A(2):353–65, 1970.
- [3] M. Lombardi, P. Labastie, M.C. Brodas and M. Broyer. Molecular rydberg states: Classical chaos and its correspondence in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.*, 89(6):3479–3490, 1988.
- [4] F. Leyvraz, R.A. Méndez-Sánchez, M.Lombardi , T.H. Seligman. Multichannel quantum defect theory: a quantum poincaré map. *Phys. Lett. A*, 268((4-6)):309–14, 2000.
- [5] B. Dietz, M. Lombardi, and T. H. Seligman. Unified theory of bound and scattering molecular rydberg states as quantum maps. *Annals of Physics*, 312(2):441–79, 2004.
- [6] M.C. Bordas, M. Broyer, J. Chevaleyre, P. Labastie, S. Martin. Multichannel quantum defect theory analysis of the rydberg spectrum of Na_2 . *J. Phys.*, 46(1):27–38, 1985.
- [7] J.D.Meiss. Symplectic maps, variational principles, and transport. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 64(No. 3):795–848, July 1992.
- [8] M.A.Lieberman A.J.Lichtenberg. *Regular and Stochastic Motion*. Number 38 in Applied Mathematical Sciences. Springer-Verlag, New York Heidelberg Berlin, 1983.
- [9] J Farey. On a curious property of vulgar fractions. *Philos. Mag. J.*, 47:385–386, 1816.
- [10] G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, New York, 2nd edition, 1950.
- [11] L.D. Landau, E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der Theoretischen Physik: Mechanik*, Band I. Akademie-Verlag, Berlin, 13 edition, 1990.
- [12] Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 2. korrigierter Nachdruck, 1990, der 1. Auflage 1987 edition, 1990.

- [13] L.D. Landau, E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der Theoretischen Physik: Quantenmechanik*, volume III. Akademie-Verlag, Berlin, 9 edition, 1979.
- [14] A.R. Edmonds. *Drehimpulse in der Quantenmechanik*, volume 53/53a. BI, 1964.
- [15] Balmer J J. *Verhandl. Naturf. Gesell. Basel*, 7:548, 1885.
- [16] Rydberg J R. Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. *K.Svenska Vetensk. Akad. Handl.*, 23:11, 1889.
- [17] Bohr N. *Ann. Phys., Leipzig*, 71:262, 1913.
- [18] Sommerfeld A. Zur Quantentheorie der Spektrallinien. *Ann Phys., Leipzig*, 51:1, 1916.
- [19] Hartree D R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24:426, 1928.
- [20] Ch Jungen, editor. *Molecular Applications of Quantum Defect Theory*. Institute of Physics Publishing, 1996.
- [21] M.J. Seaton. Quantum defect theory. *Rep. Prog. Phys.*, 46:167–257, 1983.
- [22] Albert Messiah. *Quantum Mechanics*, volume 1 & 2. Dover Publications, 1999 (1958).
- [23] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, New York, 1988.
- [24] Bogomolny E B. Semiclassical quantization of multidimensional systems. *Nonlinearity*, 5:805–866, 1992.
- [25] P. H. Richter, H.-J. Scholz, and A. Wittek. A breathing chaos. *Nonlinearity*, 3:45–67, February 1990.
- [26] K. Husimi. *Proc. Phys. Soc. Japan* 22, page 264, 1940.
- [27] H.R. Schwarz. *Numerische Mathematik*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1993.
- [28] R. Gilmore. *Catastrophe Theory for Scientist and Engineers*. A Wiley - Interscience publication, 1981.