

## B. 1) Diabatische elektronische Zustände

Fast-Entartungen von Potentialflächen umfassen i.d.R. nur wenige elektronische Zustände. Wir beschränken uns im folgenden auf 2 Zustände. Nur in diesem Unterraum (und für bestimmte  $Q$ ) ist die BO-Näherung verletzt.

Mit  $\psi(x, Q) = \chi_1(Q)\phi_1(x, Q) + \chi_2(Q)\phi_2(x, Q)$

kann man das DGL-System von Kap. A. 1 schreiben:

$$(\mathcal{H}_{ad} - E \mathbf{1}) \boldsymbol{\chi} = \mathbf{0}$$

Hier ist  $\boldsymbol{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  und

$$\mathcal{H}_{ad} = T_k \mathbf{1} + \begin{pmatrix} V_1(Q) - \Lambda_{11} & -\Lambda_{12} \\ -\Lambda_{21} & V_2(Q) - \Lambda_{22} \end{pmatrix}$$

Matrix-Hamiltonoperator für die gekoppelten Zustände in adiabatischer Darstellung  
(betrifft Elektronen + Kernwellenfunktionen)

Statt der adiabatischen DS können wir auch in die sog. diabatische Darstellung gehen, indem wir schreiben

$$\psi(x, Q) = \sum \tilde{\chi}_m(Q) \phi_m(x, Q_0)$$


---

$Q_0$  soll dabei andeuten, daß die elektronischen WF nicht (oder nur schwach) von den Kernkoordinaten abhängen. Beachte, dass dies auch die Kernwellenfunktionen ändert. Formal ist

$$[\mathcal{H}_{el}(Q_0) - V_n(Q_0)] \phi_n(x, Q_0) = 0$$


---

Da die  $\phi_m(x, Q_0)$  nicht (merklich) von  $Q$  abhängen, gilt

$$\begin{aligned} & \langle \phi_n(Q_0) | T_k | \phi_m(Q_0) \rangle = \\ & = \int dx \phi_n^*(x, Q_0) T_k \phi_m(x, Q_0) = T_k \delta_{nm} \end{aligned}$$

d.h.,  $T_k$  ist in dieser Darstellung diagonal.

Dagegen ist (die Matrixdarstellung von)  $\mathcal{H}_{el}(Q)$  für  $Q \neq Q_0$  nicht mehr diagonal, d.h.

$$\langle \phi_n(Q_0) | \mathcal{H}_{el}(Q) | \phi_m(Q_0) \rangle = W_{nm}(Q)$$

mit  $W_{nm}(Q_0) = V_n(Q_0) \delta_{nm}$ .

Im 2-Zustands-Fall haben wir also

	$(\mathcal{H} - E \mathbf{1}) \tilde{\chi} = 0, \quad \tilde{\chi} = \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_1 \\ \tilde{\chi}_2 \end{pmatrix}$
mit	$\mathcal{H} = T_k \mathbf{1} + \begin{pmatrix} W_{11}(Q) & W_{21}(Q) \\ W_{12}(Q) & W_{22}(Q) \end{pmatrix}$

### Vergleich

adiabat. DS:  $\mathcal{H}_{el}$  diagonal,  $T_k$  nichtdiagonal.

diabat. DS:  $\mathcal{H}_{el}$  nichtdiagonal,  $T_k$  diagonal.

Wir werden später sehen, daß die diabatische DS für manche Probleme besonders geeignet ist und daher eine wichtige Rolle spielt.

Beide Darstellungen sind exakt, sofern man unendlich viele Zustände berücksichtigt.

## Transformation von der diabat. auf die adiab. Basis in 2-Zustands-Problem

Ausgehend von oben erhält man die adiabatische Darstellung zurück, indem man die Potentialmatrix  $\mathbf{W}$  diagonalisiert:

$$\mathbf{S}^\dagger(Q) \begin{pmatrix} W_{11}(Q) & W_{21}(Q) \\ W_{12}(Q) & W_{22}(Q) \end{pmatrix} \mathbf{S}(Q) = \begin{pmatrix} V_1(Q) & 0 \\ 0 & V_2(Q) \end{pmatrix}$$

mit  $\mathbf{S}^\dagger(Q)\mathbf{S}(Q) = \mathbf{S}(Q)\mathbf{S}^\dagger(Q) = \mathbf{1}$

Damit wird  $\mathcal{H}_{ad} = \mathbf{S}^\dagger \mathcal{H} \mathbf{S} = \mathbf{S}^\dagger T_k \mathbf{S} + \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & V_2 \end{pmatrix}$

Mit

$$\begin{aligned} & \mathbf{S}^\dagger T_k \mathbf{S} + \mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} T_k - \mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} T_k \\ & = T_k - \mathbf{S}^\dagger [\mathbf{S}, T_k] \quad \text{folgt} \end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_{ad} = T_k \mathbf{1} + \begin{pmatrix} V_1(Q) & 0 \\ 0 & V_2(Q) \end{pmatrix} + \mathbf{S}^\dagger [T_k, \mathbf{S}]$$

Dies ist der frühere Hamiltonoperator in adiabatischer DS mit

$$\Lambda = -\mathbf{S}^\dagger [T_k, \mathbf{S}]$$

Explizit:

$$S(Q) = \begin{pmatrix} \cos \alpha(Q) & \sin \alpha(Q) \\ -\sin \alpha(Q) & \cos \alpha(Q) \end{pmatrix}$$

$\alpha$  ist der 'Mischungswinkel' und beschreibt die Drehung der adiabat. Zustände relativ zu den diabat. Zuständen.

Man findet (nach einiger Rechnung):

$$\Rightarrow \Lambda = \begin{pmatrix} -\frac{\omega}{2}\alpha'^2 & \frac{\omega}{2}\alpha'' + \omega\alpha' \frac{\partial}{\partial Q} \\ -\frac{\omega}{2}\alpha'' - \omega\alpha' \frac{\partial}{\partial Q} & -\frac{\omega}{2}\alpha'^2 \end{pmatrix}$$

$$\text{for } T_k = -\frac{\omega}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2}$$

Die Bedeutung der Impulskopplung ist durch  $\alpha'$  bestimmt, d.h. die 'Änderungsgeschwindigkeit' des Drehwinkels diabat.  $\Rightarrow$  adiabat. DS.

Die Terme  $-\frac{\omega}{2}\alpha'^2$  heißen die BO-Diagonalkorrektur. Sie können zum adiabatischen Potential addiert werden.

*mass - dependent !*

Ausdruck für adiabat. Potentiale  $V_{1,2}$  :

$$\det \begin{pmatrix} W_{11} - V_1 & W_{12} \\ W_{12} & W_{22} - V_2 \end{pmatrix} = 0$$

Die Lösung ergibt sich sofort aus derjenigen der spurfreien Matrix:

$$V_{1,2} = \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_{11} - W_{22}}{2}\right)^2 + W_{12}^2}$$

Definierte energet. Reihenfolge:

- oberes Vorzeichen  $\rightarrow$  obere Fläche
- unteres Vorzeichen  $\rightarrow$  untere Fläche

Damit ist die Umrechnung diabat.  $\rightarrow$  adiabat.

Basis komplettiert: EW liefern Potentiale, EV die Kopplung  $\Lambda$ .

Beide DS formal äquivalent.

Bei großen Potentialdifferenzen ist die adiabat. DS besser ( $\sim$  diagonal), bei kleinen Potentialdifferenzen die diabat. DS (analytisch).