

## Quasistationäre Zustände in der konischen Potentialmulde

E. E. NIKITIN

Institut für chemische Physik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

Eingegangen am 27. Mai 1968\*

### *Quasistationary States in a Conic Potential Well*

Complex eigenvalues in a conic potential well are calculated in the quasiclassical approximation. Decomposition of vibronic states is due to non-adiabatic coupling with states on the lower potential surface. This coupling is also responsible for resonances in two-dimensional scattering in the lower branch of a double-cone. A classification of quasistationary states is suggested.

Die komplexen Eigenwerte in einer konischen Potentialmulde wurden in quasiclassischer Näherung berechnet. Der Zerfall der Schwingungszustände beruht auf nichtadiabatischer Kopplung mit den Zuständen auf dem unteren Teil der Potentialfläche. Diese Kopplung ist auch verantwortlich für Resonanzen bei der zweidimensionalen Streuung auf dem unteren Teil des Doppelkegels. Eine Klassifikation der quasistationären Zustände wird vorgeschlagen.

Les valeurs propres complexes dans un puit de potentiel conique sont calculées dans l'approximation quasi-classique. La décomposition des états vibroniques est due à un couplage non adiabatique avec des états de la partie basse de la surface de potentiel. Ce couplage est aussi responsable des résonances dans la diffusion à deux dimensions sur la branche inférieure d'un double cône. On propose une classification des états quasi-stationnaires.

### Problemstellung

Wie bekannt, ist es bei mehratomigen Systemen prinzipiell möglich, daß adiabatische Elektronenterme gleicher Symmetrie sich kreuzen [1]. Der einfachste Fall dieser Art tritt im System dreier gleicher Atome im  $^2S$ -Zustand auf, die im gleichseitigen Dreieck angeordnet sind. In den zwei Koordinaten  $x$  und  $y$ , welche die Auslenkung dieses Systems aus der symmetrischen Konfiguration beschreiben, sind die dem tiefsten und dem ersten angeregten Dublettzustand entsprechenden adiabatischen Elektronenterme zwei Kreiskegelflächen mit gemeinsamer Spitze. In der konischen Potentialmulde (obere Energiefläche) existieren quasistationäre Zustände, die wegen der diabatischen Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung instabil sind. Bekanntlich [2, 3] hängen in der Nähe der Doppelkegelspitze die adiabatischen Elektronenfunktionen  $\psi_i$  wesentlich vom Polarwinkel  $\varphi = \arctg(y/x)$  bezüglich der Spitze ab, wobei die  $\psi_i$  durch

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \psi_1^0 \cos(\varphi/2) + \psi_2^0 \sin(\varphi/2) \\ \psi_2 &= -\psi_1^0 \sin(\varphi/2) + \psi_2^0 \cos(\varphi/2)\end{aligned}\tag{1}$$

\* Russisches Original; deutsche Übersetzung von Dr. H. von Hirschhausen, eingegangen am 3. September 1968.

mit von  $x$  und  $y$  unabhängigen Basisfunktionen  $\psi_i^0$  verknüpft sind. Umläuft man den Flächenschnittpunkt auf einem der beiden Blätter, so wechselt die Funktion jeweils das Vorzeichen, was auf die Existenz einer Singularität im umlaufenen Gebiet hinweist.

Mit den zwei Elektronenfunktionen  $\psi_i(\xi, \varphi)$  als Basis ( $\xi$  ist eine Menge von Elektronenkoordinaten) schreibt sich die diabatische Elektronen-Kern-Funktion  $\Phi$  wie folgt:

$$\Phi = \psi_1(\xi, \varphi) \eta_1(r, \varphi) + \psi_2(\xi, \varphi) \eta_2(r, \varphi), \quad (2)$$

wo  $x, y$  durch Polarkoordinaten  $r, \varphi$  ersetzt sind. Für die Funktionen  $\eta_i$  erhält man, wie üblich, ein System gekoppelter Gleichungen. Mit dem Ansatz  $\eta_i = \sqrt{r} \cdot \chi_i(r) \cdot \exp(im\varphi)$  separiert man die Winkelvariable ab und erhält für die  $\chi_i$  ein Paar gekoppelter eindimensionaler Wellengleichungen. Die Forderung der Eindeutigkeit von  $\Phi$  beim Umlaufen des Punktes  $r = 0$  läßt in (2) nur halbzahlige  $m$  zu. Diese Drehimpulsquantelung ist der dynamische Ausdruck der Energieflächensingularität im Koordinatenursprung.

### Radialgleichungen und diabatische Kopplung

Für das folgende wird die dimensionslose Energie  $\varepsilon$  und die dimensionslose Koordinate  $\varrho$  eingeführt:

$$\varepsilon = E(\mu/F^2\hbar^2)^{1/3}, \quad \varrho = r(F\mu/\hbar^2)^{1/3}. \quad (3)$$

Dabei ist  $\mu$  die Teilchenmasse und  $F$  die auf dem unteren Kegel auf das Teilchen einwirkende Kraft. Das System der Radialgleichungen erhält die Form:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d^2 \chi_1}{d\varrho^2} + \left( \varepsilon - \frac{m^2}{2\varrho^2} - \varrho \right) \chi_1 &= \frac{im}{2\varrho^2} \chi_2, \\ \frac{1}{2} \frac{d^2 \chi_2}{d\varrho^2} + \left( \varepsilon - \frac{m^2}{2\varrho^2} + \varrho \right) \chi_2 &= -\frac{im}{2\varrho^2} \chi_1. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Energie  $\varepsilon$  wird von der Kegelspitze an gerechnet. Die stationären Lösungen der Gl. (4) beschreiben für  $\varepsilon > 0$  die Streuung einer Welle am konischen Potentialhöcker, mit Resonanzübergängen in die konische Mulde. Sind die Resonanzbreiten klein gegen die Niveauabstände in der oberen Mulde, so ist die Streuung durch die komplexen Energiewerte  $\varepsilon$  der quasistationären Zustände in der Mulde vollständig charakterisiert. Im einzelnen wird – in der Nähe der Resonanz, die durch den auf 1 normierten einfallenden und reflektierten Strom auf der unteren Energiefläche erregt wird – das Amplitudenquadrat  $|A(\varepsilon)|^2$  der Funktion  $\chi_1$  auf der oberen Energiefläche durch die bekannte Formel [4]:

$$|A(\varepsilon)|^2 = \gamma_{sm} / [(\varepsilon - \varepsilon_{sm})^2 + \gamma_{sm}^2/4] \quad (5)$$

gegeben, wo die  $\varepsilon_{sm} - \frac{i}{2} \gamma_{sm}$  Eigenwerte quasistationärer Zustände in der Kegelmulde sind. Man findet sie bei der Lösung des Systems (4) mit den Grenzbedin-

gungen: Extremum der Funktion  $\chi_i$  bei Null, Verschwinden von  $\chi_1$  bei  $\varrho \rightarrow \infty$  und Fehlen der einfallenden Welle in der Funktion  $\chi_2$ . Die Energieeigenwerte  $\varepsilon_{sm}$  und die breiten  $\gamma_{sm}$  werden im folgenden in der quasiklassischen Näherung errechnet.

### Die Energieeigenwerte

Die Eigenwerte  $\varepsilon_{sm}$  findet man bei der Lösung der Gleichung

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\varrho^2} \chi_{1,sm} + \left( \varepsilon_{sm} - \frac{m^2}{2\varrho^2} - \varrho \right) \chi_{1,sm} = 0 \quad (6)$$

mit den üblichen Grenzbedingungen. Die Quantisierungsvorschrift lautet quasiklassisch:

$$\pi \frac{(s + \frac{1}{2})}{m} = \int_{x_1}^{x_2} \left( 1 - \frac{1}{x^2} - \lambda_{sm} x \right)^{1/2} dx, \quad \lambda_{sm} = \frac{2m}{(2\varepsilon_{sm})^{3/2}}, \quad (7)$$

wo  $x_1$  und  $x_2$  die kleinste bzw. größte Wurzel des Radikanden ist. Um bei kleinem  $\varrho$  die Abweichung vom quasiklassischen Zustand zu berücksichtigen, sollte für kleine  $m$  im Integral  $m^2$  durch  $m^2 + 1/4$  ersetzt werden (s. [1], S. 207). Im weiteren werden wir überall, wo es die Genauigkeit verlangt, unter  $m$  die entsprechend abgeänderte Drehimpulsquantenzahl verstehen. Besonders interessant sind die untersten Niveaus (Anfangswerte der Folge der Radialquantenzahlen  $s = 0, 1, 2, \dots$ ) für gegebenes  $m$ .

Zu ihrer Berechnung approximieren wir das effektive Potential  $U$  im Bereich des Minimums durch ein Polynom vierten Grades und benutzen das bekannte Resultat für die Energieeigenwerte des anharmonischen Oszillators (s. [1], S. 165):

$$U(\varrho) = \frac{3}{2} m^{2/3} + \frac{3}{2} m^{-2/3} (\Delta\varrho)^2 - 2m^{-4/3} (\Delta\varrho)^3 + \frac{5}{2} m^{-6/3} (\Delta\varrho)^4, \quad (8a)$$

$$\Delta\varrho = \varrho - m^{2/3},$$

$$\varepsilon_{sm} = \frac{3}{2} m^{2/3} + \sqrt{3} m^{-1/3} \left( s + \frac{1}{2} \right) - \frac{15}{36} m^{-4/3} (s^2 + s + 1/72). \quad (8b)$$

Die Näherung (8b) ist für  $s \ll \sqrt{3} m$  ausreichend genau.

### Unschärfe der Energieeigenwerte

Die Niveaubreite  $\gamma_{sm}$  kann unter der Bedingung  $\gamma_{sm} \ll \Delta\varepsilon_{sm}$  aus der Übergangswahrscheinlichkeit von der konischen Mulde in Zustände auf dem konischen Höcker errechnet werden. In unserem Fall ist die Kleinheit von  $\gamma_{sm}$  nur durch die kleine Teilchengeschwindigkeit bedingt: deshalb sollte bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit die adiabatische Störungstheorie benutzt werden [1]. Um den Anwendungsbereich der quasiklassischen Methode maximal zu erweitern, ver-

fahren wir bei der Berechnung von  $\gamma_{sm}$  wie folgt. Im ersten Schritt wird  $\gamma_{sm}$  mit exponentieller Genauigkeit nach der Methode von Landau [1] bestimmt

$$\gamma_{sm} \sim \exp \left[ -2 \operatorname{Im} \left( \int_{\varrho_1}^{P_c} p_1(\varrho) d\varrho - \int_{\varrho_2}^{P_c} p_2(\varrho) d\varrho \right) \right], \quad (9)$$

wo  $p_1, p_2$  die Teilchenimpulse auf der entsprechenden adiabatischen Energiefläche,  $\varrho_1, \varrho_2$ , Umkehrpunkte sind und  $P_c$  die Impulssingularität in der komplexen  $\varrho$ -Ebene ist. Im zweiten Schritt wird mit dem Übergang zum klassischen Modell die gemeinsame Bahnkurve  $\varrho = \varrho(t)$  eingeführt. Durch Vergleich mit dem bekannten klassischen Ausdruck

$$\gamma = B \exp \left[ -2 \operatorname{Im} \int^t \Delta U[\varrho(t)] dt \right] \quad (10)$$

in dem  $\Delta U$  die adiabatische Energieaufspaltung bedeutet, findet man den Frequenzfaktor. Schließlich wird im dritten Schritt als Näherung für  $\gamma_{sm}$  das Produkt des klassischen Frequenzfaktors mit dem quasiklassischen, das Auseinanderlaufen des Wellenpaketes berücksichtigenden Exponentialfaktor gebildet. Somit wird vorausgesetzt, daß der Quantencharakter des Systems vor allem im Exponentialfaktor hervortritt.

Mit solch einem Ansatz kann  $\gamma_{sm}$  auch abgeschätzt werden, wenn die Bedingung  $\gamma_{sm} \ll \Delta \varepsilon_{sm}$  verletzt wird, die Bewegung jedoch quasiklassischen Charakter behält. In diesem Fall muß man aus der Formel für  $\gamma_{sm}$  die Wahrscheinlichkeit für das Durchlaufen von  $P_c$  eliminieren und sie den Bahnkurvenbereichen zuschreiben, wo dieser Übergang am wahrscheinlichsten ist. In diesem Gebiet teilt sich die klassische Bahnkurve in zwei Äste, die auf je einer adiabatischen Energiefläche weiterlaufen, bis der diabatische Bereich wieder erreicht wird.

Der Exponent in (9) hat die Form

$$f = 2 \int_{\varrho_1}^{P_c} \left[ 2\varepsilon - \frac{m^2}{\varrho^2} - 2\varrho \right]^{1/2} d\varrho - 2 \int_{\varrho_1}^{P_c} \left[ 2\varepsilon - \frac{m^2}{\varrho^2} + 2\varrho \right]^{1/2} d\varrho, \quad (11)$$

wobei der singuläre (kritische) Punkt der Kegelspitze entspricht:  $P_c = 0$ . Man transformiert  $f$  in einen Ausdruck ohne divergente Integrale

$$f = m \int_0^\lambda d\lambda' \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^2 dx}{[1 - x^2 - \lambda x^3]^{1/2}} = \frac{\pi}{2} m \lambda \left( 1 + \frac{35}{32} \lambda^3 + \dots \right). \quad (12)$$

Rechts steht die Entwicklung von  $f$  für kleine  $\lambda$  ( $\lambda < \lambda_{\max} = \frac{2}{3\sqrt{3}}$ ). Die klassische Näherung entsteht aus (12), wenn man sich auf den ersten Summanden beschränken kann. In diesem Fall fällt die Übergangswahrscheinlichkeit, wie es sein muß, mit der Landau-Zener-Formel [1] zusammen, in welcher der Frequenzfaktor

gleich eins ist. Somit erhalten wir mit der Entwicklung (12)

$$\gamma_{sm} = v_{sm} P_{sm}, \quad (13a)$$

$$v_{sm} = \frac{1}{2\pi} \left[ 3m^{-1/3} - \frac{15}{18} m^{-4/3} (s + 1/2) \right], \quad (13b)$$

$$P_{sm} = \exp \left[ -\frac{\pi}{2} m \lambda_{sm} \left( 1 + \frac{35}{32} \lambda_{sm}^2 + \dots \right) \right]. \quad (13c)$$

Zusammen mit (8b) lösen diese Formeln die Aufgabe,  $\gamma_{sm}$  unter quasiklassischen Bedingungen zu berechnen. Sie erlauben speziell den interessantesten Bereich darzustellen, in dem die Resonanzen nicht mehr überlappen, aber noch ziemlich breit sind.

### Klassifizierung der Zustände in der konischen Mulde

Die Genauigkeit der quasiklassisch berechneten Niveaubreiten kann durch Vergleich der Formeln (13) mit numerisch berechneten Stoßzeiten  $\tau$  geprüft werden, die in der Arbeit [5] für eine Reihe tieferer Zustände angegeben sind. Für die in [5] eingeführten  $\tau(\varepsilon)$  gilt mit den eingeführten Bezeichnungen:  $\tau(\varepsilon) = \frac{1}{4} |A(\varepsilon)|^2$ , so daß die Resonanzwerte  $\tau_{sm} = \tau(\varepsilon_{sm})$  mit den reziproken Niveaubreiten  $1/\gamma_{sm}$  zusammenfallen. Dieser Vergleich zeigt, daß für  $s=3$  (höchster  $s$ -Wert der numerischen Rechnung [5]) die Näherung (13) für  $m=13/2$  und  $m=11/2$  auf etwa 5% genau ist. Um 40% Differenz erhält man bei Verminderung von  $m$  auf  $7/2$ , wobei die Formeln (13) zu große  $\tau_{sm}$ -Werte ergeben. Das ist zu erwarten, weil die benutzte Näherung den Zerfall des Systems fern von dem der Kegelspitze nächsten Umkehrpunkt nicht berücksichtigt.

Bei festem Drehimpuls  $m$  geben die Formeln (13) den Gang von  $\gamma_{sm}$  mit der radialen Quantenzahl richtig wieder. Für  $m=13/2$  (höchster  $m$ -Wert der numerischen Rechnung [5]) geben die Formeln (13)  $\tau_{sm}$  in sehr guter Näherung für alle berechneten Zustände ( $s=0, 1, 2, 3$ ), wenn man vom Korrekturglied in (13c) völlig absieht. Für die tiefsten Zustände ( $s=0$  und  $1$ ) verschlechtert die Korrektur die Übereinstimmung und ergibt z. B. eine anderthalbmal zu große quasiklassische Zeit  $\tau(s=0, m=13/2)$ . Das liegt darin, daß für die tiefsten Zustände sich der Frequenzfaktor im Ausdruck für  $\gamma_{sm}$  natürlich vom quasiklassischen Ausdruck (13b) unterscheidet.

Die Formeln (13) erlauben, die Zustände der konischen Potentialmulde wie folgt zu klassifizieren. Die Phasenfläche des Systems in den Koordinaten  $m, \varepsilon$  im Gebiet positiver Radialenergien  $\varepsilon > \frac{3}{2} m^{2/3}$  wird von den beiden Kurven  $\varepsilon = m^{4/3}$  und  $\varepsilon = 4 + \frac{1}{2} m^{8/9}$  in vier Bereiche  $A, B, C$  und  $D$  geteilt, die so zu charakterisieren sind:

A.  $\frac{3}{2} m^{2/3}, m^{4/3} < \varepsilon < 4 + \frac{1}{2} m^{8/9}$ . Quantenzustände, breite Niveaus. Die für  $\gamma_{sm}$  erhaltenen Ausdrücke sind hier nicht anwendbar.

B.  $m^{4/3}, 4 + \frac{1}{2} m^{8/9} < \varepsilon$ . Quasiklassische Zustände, breite Niveaus. Der Einfang kann mit Hilfe der auf die Umkehrpunkte bezogenen Übergangswahrscheinlichkeiten (13c) (ohne Korrektur) beschrieben werden.

C.  $4 + \frac{1}{2} m^{8/9} < \varepsilon < m^{4/3}$ . Quasiklassische Zustände, schmale Niveaus. Für  $\gamma_{sm}$  gelten die Formeln (13), wobei in (13c) das Korrekturglied in runden Klammern zu vernachlässigen ist.

*D.*  $\frac{3}{2}m^{2/3} < \varepsilon < 4 + \frac{1}{2}m^{8/9}$ . Quantenzustände, schmale Niveaus. Für  $\gamma_{sm}$  gelten die Formeln (13), wobei man in (13c) die Korrektur entweder mit dem ersten Zusatzglied oder in der Integralform (12) berücksichtigen muß. In diesem Gebiet werden die Energieniveaus  $\varepsilon_{sm}$  durch die Formel (8 b) gegeben.

Die betrachteten quasistationären Zustände können bei optischer Anregung symmetrischer dreiatomiger Moleküle entstehen, bei Umladung symmetrischer dreiatomiger Ionen, aber auch bei Resonanzstreuung eines Atoms an einem Molekül aus zwei gleichen Atomen.

Der Verfasser dankt dem Akademiemitglied Ja. B. Seldowitsch für Diskussionen.

*Note added in proof:* Recently Wrzesinsky [R. Wrzesinsky: Z. Naturforsch. **23a**, 446 (1968)] has calculated diabatic coupling coefficients for three hydrogen atoms near configuration of equilateral triangle. The transformation (1) includes the most important terms responsible for kinematic electron-nucleus interaction and is similar to the transformations (19) and (21) in the Wrzesinsky paper.

### Literatur

1. Landau, L. D., u. E. Lifschitz: Quantenmechanik (russ.). Moskau: Fismatgis 1963.
2. Longuet-Higgins, H. C.: Adv. Spectroscopy **2**, 429 (1961).
3. Herzberg, G., u. H. C. Longuet-Higgins: Disc. Faraday Soc. **35**, 77 (1963).
4. Bas, A. I., Ja. B. Seldowitsch, and A. M. Perelomow: Streuung, Reaktionen und Zerfall in der nicht-relativistischen Quantenmechanik (russ.). Moskau: Nauka 1966.
5. Slonczewski, J. C., and V. L. Moruzzi: Physics **3**, 237 (1967).

Prof. E. E. Nikitin  
Institut für chemische Physik  
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR  
Moskau, W-334  
Worobjewskij-Chaussee 2b