

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده علوم

بخش شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش

شیمی فیزیک

محاسبه عناصر جفت شدگی ناآدیاباتیکی بین اولین و دومین حالت
الکترونی برانگیخته‌ی مولکول گوگرددی‌اکسید و بین حالت‌های الکترونی
پایه و اولین حالت الکترونی برانگیخته‌ی کاتیون اوزون

مؤلف:

مهدیه شجاعی باغینی

استاد راهنما:

دکتر مریم دهستانی

استاد مشاور:

دکتر عفت جمالی زاده

دی ماه ۱۳۹۳



این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط درجه کارشناسی ارشد

بخش شیمی

دانشکده علوم

دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچ گونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمی شود.

دانشجو: مهدیه شجاعی باغینی

استاد راهنما: دکتر مریم دهستانی

استاد مشاور: دکتر عفت جمالی زاده

دور ۱: دکتر سید محمد علی حسینی

دور ۲: دکتر وحید صاحب

نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع: آقای دکتر حسینعلی ساسان

معاون آموزشی و پژوهشی دانشکده: آقای دکتر عباس مرادیان

حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه شهید باهنر کرمان است.

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

سپاس خدای را که، پدر و مادری فداکار و دلسوز به من عطا فرموده است، تا در سایه ی درخت پر وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. به پاس محبت های بی دریغ شان و شکوه و عظمت فداکاری شان و حضور گرم شان که همه نعمت و رحمت است، عاجزانه بر دستان پرمهرشان بوسه می - زنم.

تقدیم به همسر مهربان و فداکارم

اسطوره زندگیم، پناه خستگی و امید بودنم

و تقدیم به

همه ی آنان که شانهایشان پله ی صعود و پیشرفت من شد.

تشکر و قدردانی:

حمد و سپاس پروردگار با عظمت را سزااست که بار دیگر بهره‌مندی از دریای الطاف بی‌پایانش مرا مبهوت قدرت و حکمت و مهربانی‌اش کرد، تا با یاری و دستگیری او برگ زرین دیگری را در کتاب زندگی حکم کنم. حال که بار دیگر محبت بینهایتش را با همه‌ی عجز و بندگی احساس کرده‌ام شکرگذار نعمت‌های بی‌شمار او هستم.

مراتب سپاس و قدردانی خود را به استاد راهنمای ارجمند، سرکار خانم دکتر دهستانی تقدیم می‌کنم که با راهنمایی‌های مدبرانه و بی‌دریغ خویش مرا دلسوزانه در انجام این تحقیق یاری نمودند و به خاطر تمام هم‌فکری‌ها و همه‌ی آنچه که از ایشان فراگرفتم سپاسگزار هستم و همچنین بر خود لازم می‌دانم مراتب سپاس خود را از سرکار خانم دکتر عفت جمالی زاده که به عنوان استاد مشاور در طول این مدت مرا یاری نمودند، صمیمانه ابراز دارم.

از داوران گرانقدر، اساتید بخش شیمی و همه‌ی معلمان دوران تحصیلی‌ام قدردانی می‌کنم.

ویژه‌ترین تشکر و سپاسگزاری خود را صمیمانه به خانواده‌ی مهربانم، همسر عزیزم و مشوقان و همراهان همیشگیم تقدیم می‌کنم.

چکیده:

در این کار تحقیقاتی جملات جفت شدگی ناآدیاباتیکی بین اولین و دومین حالت الکترونی برانگیخته-ی مولکول گوگردی اکسید و بین حالت‌های الکترونی پایه و اولین حالت الکترونی برانگیخته‌ی کاتیون اوزون با استفاده از نرم افزار مولپرو تحت سیستم عامل لینوکس مورد بررسی قرار گرفته است. تغییرات جملات جفت شدگی ناآدیاباتیکی بر حسب زاویه و طول پیوند محاسبه شده است. محاسبات در چهار کانتور حول یک اتم با شعاع‌های مختلف انجام شده است. در نهایت انتگرال‌های خطی و عناصر ماتریس انرژی پتانسیل دیاباتیکی برای مولکول‌ها محاسبه شده است.

کلید واژه: جفت شدگی ناآدیاباتیکی، مولپرو، لینوکس، پتانسیل دیاباتیکی

فصل اول: آن سوی تقریب بورن اینهایمر

۲	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ جفت شدگی وایرونیکی
۴	۳-۱ نمایش آدیاباتیکی هامیلتونی مستقل از زمان
۶	۴-۱ نمایش دیاباتیکی
۸	۵-۱ تبدیل آدیاباتیکی به دیاباتیکی
۸	۱-۵-۱ تبدیل مجموعه پایه ی الکترونی
۱۱	۶-۱ تبدیلات برای توابع موج هسته ای
۱۴	۷-۱ منحصر به فرد بودن (یکتایی) ماتریس پتانسیل دیاباتیکی
۱۵	۸-۱ منحصر به فرد (یکتایی) تابع موج کل $\Psi(q, Q)$
۱۷	۹-۱ مدل های بررسی شده
۱۷	۱-۹-۱ رفتار مدل های تحلیلی
۱۷	۲-۹-۱ سیستم دو حالتی
۱۹	۱۰-۱ ماتریس هندسی D
۲۰	۱۱-۱ ماتریس پتانسیل دیاباتیکی
۲۰	۱۲-۱ سیستم سه حالتی

فصل دوم: نقاط هم انرژی و جملات جفت شدگی بورن اینهایمر به عنوان قطب ها:

- ۲۴ ۱-۲ رابطه بین جملات جفت شدگی بورن اینهایمر و نقاط هم انرژی
- ۲۶ ۲-۲ ساختار زیر فضای هیلبرت
- ۲۸ ۳-۲ تغییر علامت ویژه توابعالکترونی

فصل سوم: محاسبات و بحث و نتایج

- ۳۱ ۱-۳ مقدمه
- ۳۱ ۱-۳-۱ گوگرد دی اکسید و مروری بر کارهای گذشته آن
- ۳۳ ۳-۱-۲ کاتیون اوزون و مروری بر کارهای گذشته ی آن
- ۳۵ ۲-۳ محاسبات
- ۵۲ ۳-۳ محاسبه پتانسیل دیاباتیک
- ۵۷ ۴-۳ نتیجه گیری
- ۵۸ منابع
- پیوست A
- ۶۱ A-۱ شرایط کرل دوره ای و غیر دوره‌های
- ۶۳ A-۲ معادله دیورژانس دوره ای و غیر دوره ای
- ۶۵ A-۳ زیر فضای هیلبرت

فصل اول

آن سوی تقریب بورن - اپنهایمر

مطالعه سیستم‌های مولکولی بر اساس تقریب بورن-اپنهایمر^۱ است، که در تقریب بورن-اپنهایمر حرکت الکترون‌ها خیلی سریع‌تر از حرکت هسته‌هاست، با در نظر گرفتن این تقریب می‌توان ویژه حالت‌های آدیاباتیک الکترونی را به دست آورد.

حضور حالت‌های آدیاباتیک با مطالعات تجربی بسیاری مانند فرآیندهای فوتوشیمیایی از طریق فرآیندهای تجزیه نور و برهم‌کنش‌های دو مولکولی همراه با فرآیندهای انتقال بار سازگار به نظر می‌رسد. حالت‌های آدیاباتیک با به‌کارگیری تقریب بورن-اپنهایمر، رفتار دینامیکی سیستم‌ها را مشخص می‌کند که فرض می‌شود حالت‌های الکترونی مجزا هستند و جفت‌شدگی بین حالت‌های الکترونی مختلف نیز نادیده گرفته می‌شود.

۱-۲ جفت‌شدگی وایبرونیک^۲

جفت‌شدگی وایبرونیک، تقریب بورن-اپنهایمر را تصحیح و تکمیل می‌کند. یکی از عمومی‌ترین فرض‌ها این است که به دلیل اختلاف زیاد بین جرم الکترون‌ها و هسته‌ها، الکترون‌ها، هسته‌ها را به طور آدیاباتیک تعقیب می‌کنند [۱]. در این تقریب که تقریب آدیاباتیک بورن-اپنهایمر^۳ نامیده می‌شود (ABO)، جملات انرژی پتانسیل در هامیلتونی مولکولی بطور دقیق قطری هستند و از اثر اندازه حرکت هسته‌ای بر توابع موج الکترونی صرف نظر می‌شود. (تقریب مرتبه ۰ صفر).

در جفت‌شدگی وایبرونیک ناآدیاباتیک^۴ که به جفت و یا مخلوط شدن حالت‌های الکترونی مختلف در طی جابه‌جایی‌های هسته‌ای اطلاق می‌شود، از عناصر غیرقطر ماتریس الکترونی عملگر انرژی جنبشی هسته‌ای به دلیل نزدیک بودن حالت‌های الکترونی صرف نظر نمی‌شود. در این مورد تقریب،

¹ Born oppenheimer

² Vibronic coupling

³ Adiabatic Born- Oppenheimer

⁴ Nonadiabatic vibronic coupling

ABO، نیست. این رفتار جفت شدگی، اثر یان-تلر^۱ نامیده می‌شود. مناسب ترین روش برای بررسی جفت شدگی وایبرونیک، استفاده از مجموعه پایه‌هایی از توابع، به جای توابع موج ABO است به گونه‌ای که عملگر انرژی جنبشی در هامیلتونی مولکولی را قطری کنند. در این تقریب که تقریب دیاباتیک بورن-اپنهایمر^۲ DBO، نامیده می‌شود برخلاف تقریب بورن-اپنهایمر، تقاطع منحنی‌های انرژی پتانسیل مجاز است [۳].

دلیل نادیده گرفتن جملات عناصر ماتریس جفت شدگی ناآدیباتیکی این است که در حقیقت این جملات با نسبت جرم $\left(\frac{m_e}{m_p}\right)^{1/2}$ متناسب هستند، (m_e جرم الکترون و m_p جرم هسته است) و بنابراین انتظار می‌رود به دلیل زیاد بودن جرم هسته این نسبت کم می‌شود.

تاکنون سیستم‌های مولکولی زیادی با روش از آغاز^۳ بررسی شده‌اند. در این بررسی‌ها به این نتیجه رسیده‌اند که استفاده از تقریب بورن اپنهایمر برای کل فضای پیکربندی راضی‌کننده نیست، اگر چه بر روی ناحیه‌ی محدودی از فضا جواب خوبی حاصل می‌شود اما برای کل فضا قابل قبول نمی‌باشد، که این امر ناشی از وجود حالت‌های هم انرژی یا نزدیک به هم در مولکول است که عامل به وجود آمدن جملات جفت شدگی ناآدیباتیک می‌باشند. وجود حالت‌های الکترونی هم انرژی یا نزدیک به هم منجر به ایجاد تقاطع‌های مخروطی^۴ می‌شود.

تقاطع‌های مخروطی اغلب بعد از سال ۱۹۹۰ مورد توجه قرار گرفتند. مطالعات از آغاز نشان داد که در سیستم‌های مولکولی ممکن است تقاطع‌های مخروطی بین حالت‌های الکترونی مجاور وجود داشته- باشد و این تقاطع‌ها بین حالت‌ها، بر روی مطالعات عددی فرآیندهای انتقال بار اثر می‌گذارد، بنابراین در تقریب بورن اپنهایمر برای سیستم‌های مولکولی با تقاطع مخروطی، دیگر نمی‌توان جملات جفت شدگی ناآدیباتیک را نادیده گرفت.

¹ Jahn-Teller

² Diabatic Born- Oppenheimer

³ ab initio

⁴ Conical intersection

۳-۱ نمایش آدیاباتیکی هامیلتونی مستقل از زمان

هامیلتونی مولکول ناشی از حرکت هسته‌ها و الکترون‌هاست که عموماً به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$H(q, Q) = T_n + H_e(q, Q) \quad (1-1)$$

که در آن انرژی جنبشی هسته‌ها و H_e هامیلتونی الکترونی، Q و q به ترتیب مختصات هسته‌ها و الکترون‌ها می‌باشد. شکل کلی معادله شرودینگر مطابق زیر است:

$$(H - E)\Psi(q, Q) = 0 \quad (2-1)$$

که در آن E انرژی کل و Ψ تابع موج کامل که حرکت الکترون‌ها و هسته‌ها را توصیف می‌کند.

ویژه توابع آدیاباتیکی هامیلتونی الکترونی $\xi_j(q, Q)$ یک مجموعه‌ی کامل را تشکیل می‌دهند، بنابراین می‌توان تابع موج کامل Ψ را بر حسب آن‌ها به صورت زیر بسط داد.

$$\Psi(q, Q) = \sum_{j=1}^N \chi_j(Q) \xi_j(q, Q) \quad (3-1)$$

که در آن $\chi_j(Q)$ ضرایب وابسته به مختصات هسته‌ای هستند و $\xi_j(q, Q)$ مجموعه پایه آدیاباتیکی است که در معادله (۴-۱) صدق می‌کند:

$$(H_e(q, Q) - u_j(Q)) \xi_j(q, Q) = 0 \quad (4-1)$$

که در آن u_j ویژه مقادیر هامیلتونی الکترونی هستند. فرض آن است که فضای هیلبرت دارای N بعد می‌باشد.

با جایگزینی معادله (۳-۱) در معادله (۲-۱) و ضرب کردن تابع موج الکترونی از سمت چپ در ξ_k و با انتگرال گیری بر روی مختصات الکترونی نتیجه می‌شود:

$$\sum_{j=1}^N \langle \xi_k | T_n \chi_j | \xi_j \rangle + (u_k(Q) - E) \chi_k(Q) = 0 \quad (5-1)$$

با جایگزینی انرژی جنبشی هسته‌ها $T_n = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$ در معادله (۵-۱)، معادله (۶-۱) حاصل می‌شود:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \chi + (u_k - E) \chi - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\sum_{j=1}^N 2\tau_{jk} \nabla + \tau_{kj}^2 \right) \chi = 0 \quad (۶-۱)$$

که در آن τ و τ^2 به ترتیب ماتریس جفت شدگی ناآدیاباتیک مرتبه اول و مرتبه دوم می‌باشند که عناصر آن‌ها مطابق زیر است:

$$\tau_{jk} = \langle \xi_j | \nabla \xi_k \rangle \quad (۷-۱\text{آ})$$

$$\tau^2 = \langle \xi_j | \nabla^2 \xi_k \rangle \quad (۷-۱\text{ب})$$

که در آن عملگر گرادیان به صورت جملاتی از مختصات هسته‌ای Q بیان می‌شود.

$$\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial m}, \frac{\partial}{\partial n}, \dots \right\} \quad (۸-۱)$$

در این جا m و n مختصات دکارتی هستند.

فضای هیلبرت در نقطه Q ، فضایی شامل همه‌ی توابعی است که با معادله (۴-۱) حل می‌شوند [۳].

برای یک سیستم با توابع موج الکترونی حقیقی، τ یک ماتریس نامتقارن است معادله (۶-۱) را می‌توان به صورت دیگری نوشت:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + (u - E) \Psi - \frac{\hbar^2}{2m} (2\tau \cdot \nabla + \tau^{(2)}) \Psi = 0 \quad (۹-۱)$$

علامت نقطه نشان دهنده‌ی ضرب داخلی است. u ماتریس قطری‌ای که شامل پتانسیل آدیاباتیک است. معادله (۹-۱) را برای هر گروهی از حالت‌ها می‌توان نوشت. همان طور که در پیوست نشان داده شده است، ماتریس τ شرایط دیورژانس^۱ را دارد و $\tau^{(2)}$ می‌تواند به صورت جملاتی از τ مطابق زیر نوشته شود [۵-۷]:

^۱Divergence condition

$$\tau^{(2)} = \tau^2 + \nabla\tau \quad (10-1)$$

با جایگزینی معادله (10-1) در معادله (9-1) می توان نتیجه گرفت که:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \left(\mathbf{u} - \frac{\hbar^2}{2m} \tau^2 - E \right) \Psi - \frac{\hbar^2}{2m} (2\tau \cdot \nabla + \nabla\tau) \Psi = 0 \quad (11-1)$$

می توان معادله (11-1) را به صورت معادله (12-1) نیز نوشت [8 و 9]:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla + \tau)^2 \Psi + (\mathbf{u} - E) \Psi = 0 \quad (12-1)$$

معادله (12-1) معادله شرودینگر هسته‌ای در چهارچوب آدیاباتیک برای گروهی از حالت‌ها می‌باشد که فضای هیلبرت را می‌سازند.

۴-۱ نمایش دیاباتیک:

توابع موج الکترونی آدیاباتیک که در نقاط ثابتی از مختصات هسته‌ای (Q_0) در نظر گرفته را توابع موج الکترونی دیاباتیک می‌نامند و با $\tilde{\xi}_j(q, Q_0)$ مشخص می‌کنند، که مجموعه‌ای از مختصات هسته‌ای در نقطه‌ای ثابت از فضای پیکربندی است. تابع موج کامل را می‌توان بر حسب این مجموعه‌ی کامل از توابع، مطابق زیر بسط داد [4 و 14-10]:

$$\Psi(q, Q) = \sum_{j=1}^N \tilde{\xi}_j(q, Q_0) \tilde{\psi}_j(Q) \quad (13-1)$$

که در آن $\tilde{\psi}_j(Q)$ ضرایب هسته‌ای تابع $\Psi(q, Q)$ می‌باشند. در واقع $\tilde{\xi}_j(q, Q_0)$ ویژه توابع هامیلتونی الکترونی هستند.

$$\left(H_e(q, Q_0) - u_j(Q_0) \right) \left| \tilde{\xi}_j \right\rangle = 0 \quad (14-1)$$

u_j ویژه مقادیر الکترونی هسته‌ای برای مجموعه از مختصات هسته‌ای ثابت در فضا است.

با جایگزینی معادله‌های (۱۳-۱) و (۱۴-۱) در معادله (۲-۱) نتیجه می‌شود:

$$\sum_{j=1}^L \tilde{\xi}_j(q, Q_0) (T_n - E) \tilde{\Psi}_j(Q) + \sum_{j=1}^L \tilde{\Psi}_j(Q) H_e(q, Q) \tilde{\xi}_j(q, Q_0) = 0 \quad (۱۵-۱)$$

با ضرب کردن معادله (۱۵-۱) از سمت چپ در $\tilde{\xi}_j^*(q, Q_0)$ و انتگرال بر روی مختصات الکترونی، می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E \right) \tilde{\Psi}_k(Q) + \sum_{j=1}^L V_{kj}(Q, Q_0) \tilde{\Psi}_j(Q) = 0 \quad (۱۶-۱)$$

که در آن

$$V_{kj}(Q, Q_0) = \langle \tilde{\xi}_k | H_e(q, Q) | \tilde{\xi}_j \rangle \quad (۱۷-۱)$$

بنابراین معادله (۱۷-۱) را می‌توان مطابق زیر نوشت:

$$V_{kj}(Q, Q_0) = v_{kj}(Q, Q_0) + \delta_{jk} u_j(Q_0) \quad (۱۸-۱)$$

که در آن

$$v_{kj}(Q, Q_0) = \langle \tilde{\xi}_j | (U(q, Q) - U(q, Q_0)) | \tilde{\xi}_k \rangle \quad (۱۹-۱)$$

عملگر H_e به صورت مجموع دو عملگر انرژی جنبشی الکترونی $T_e(q)$ و عملگر انرژی پتانسیل $U(q, Q)$ می‌باشد.

$$H_e(q, Q) = T_e(q) + U(q, Q) \quad (۲۰-۱)$$

که $U(q, Q)$ یک میدان کولنی است که از حرکت الکترون حاصل می‌شود، عبارت مشابهی را می‌توان برای $H_e(q, Q_0)$ مطابق زیر نوشت:

$$H_e(q, Q_0) = T_e(q) + U(q, Q_0) \quad (۲۰-۱ب)$$

از آن جا که عملگر انرژی جنبشی الکترون ها به مختصات هسته ها وابسته نیست، هامیلتونی الکترونی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H_e(q, Q) = H_e(q, Q_0) + (U(q, Q) - U(q, Q_0)) \quad (21-1)$$

شکل ماتریسی معادله (1-16) به صورت زیر است:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \tilde{\Psi} + (V - E) \tilde{\Psi} = 0 \quad (22-1)$$

که در آن $V(Q, Q_0)$ ماتریس پتانسیل دیاباتیکی است. معادله (1-22) معادله شرودینگر در نمایش دیاباتیکی است.

5-1 تبدیل آدیاباتیکی به دیاباتیکی

برای تبدیل پایه ی آدیاباتیکی به دیاباتیکی از ماتریس متعامد (یکانی) که ویژه حالت های آدیاباتیکی را به ویژه حالت های دیاباتیکی تبدیل می کند استفاده می شود.

5-1-1 تبدیل مجموعه پایه الکترونی:

دو مجموعه پایه الکترونی آدیاباتیکی و دیاباتیکی طبق معادله زیر به یکدیگر تبدیل می شوند [5 و 6].

$$\xi(q, Q) = \tilde{A}(Q, Q_0) \tilde{\xi}(q, Q_0) \quad (23-1)$$

که در آن $\tilde{A}(Q, Q_0)$ ماتریس تبدیل است که باید تعیین شود، لازم به ذکر است که $Q_0 \neq Q$ است.

در صورتی که گروهی از N حالت، یک فضای هیلبرت را تشکیل دهند و ΔQ جابه جایی بسیار کوچک در مختصات هسته ای باشد آن گاه می توان نوشت [18]:

$$\xi_k(q, Q + \Delta Q) = \sum_{j=1}^N (\delta_{kj} - \Delta Q \cdot \tau_{kj}(Q)) \xi_j(q, Q) \quad (24-1)$$

معادله‌ی (۲۴-۱) را می‌توان به مجموعه‌ای در معادلات دیفرانسیل مرتبه‌ی اول برای ویژه تابع $\xi_j(q, Q)$ مطابق زیر تبدیل کرد:

$$\nabla \xi_k(q, Q) = - \sum_{j=1}^N \tau_{kj}(Q) \xi_j(q, Q) \quad k=1,2,\dots,N \quad (25-1)$$

شکل ماتریسی معادله (۲۵-۱) به صورت زیر است:

$$\nabla \xi(q, Q) + \tau(Q) \xi(q, Q) = 0 \quad (26-1)$$

به منظور محاسبه $\xi(q, Q)$ در نقطه داده شده Q با مقدار اولیه $\xi(q, Q_0)$ ، کانتور Γ که، Q و Q_0 را به هم متصل می‌کند در نظر گرفته می‌شود، و سپس معادله (۲۶-۱) در امتداد این کانتور حل می‌شود، معادله (۲۶-۱) را می‌توان به صورت انتگرالی زیر نیز نوشت:

$$\xi(q, Q) = \xi(q, Q_0) - \int_{Q_0}^Q dQ \tau(Q) \xi(q, Q) \quad (27-1)$$

جواب معادله (۲۶-۱) بر طبق زیر است [۱۵-۱۸]:

$$\xi(q, Q|Q_0) = \rho \exp\left(- \int_{Q_0}^Q dQ \cdot \tau(Q)\right) \tilde{\xi}(q, Q_0) \quad (28-1)$$

در این جا انتگرال در امتداد کانتور Γ است و جهت تاکید این حقیقت که محاسبات از $Q = Q_0$ شروع می‌شود، $\xi(q, Q)$ با $\xi(q, Q, Q_0)$ جایگزین شده است. نماد ρ به این جهت آورده شده است که تاکید کند انتگرال باید در یک ترتیب مشخص ارزیابی شود.

با مقایسه معادلات (۲۳-۱) و (۲۸-۱) نتیجه می‌شود که:

$$\tilde{A}(Q, Q_0|\Gamma) = \rho \exp\left(- \int_{Q_0}^Q dQ \cdot \tau(Q|\Gamma)\right) \quad (29-1)$$

در این جا جهت تاکید بر این مطلب که انتگرال باید بر روی کانتور Γ محاسبه شود، $\tilde{A}(Q, Q_0|\Gamma)$ جایگزین $\tilde{A}(Q, Q_0)$ شده است. لذا انتگرال معادله‌ی (۲۸-۱) بر روی کانتور بسته Γ ارزیابی می‌شود. نتیجه این انتگرال آن است که ماتریس \tilde{A} به نقطه اولیه اش باز می‌گردد، و می‌توان انتظار داشت

مجموعه‌ی اولیه از ویژه توابع $\tilde{\xi}(q, Q_0)$ را می‌توان به دست آورد. بنابراین توابع موج الکترونی دیاباتیکی که حاصل از این محاسبه می‌باشند بر طبق زیر هستند:

$$\tilde{\xi}(q, Q_0|Q_0) = \int \exp\left(-\oint_{\Gamma} dQ \cdot \tau(Q|\Gamma)\right) \xi(q, Q_0) \quad (30-1)$$

از آن‌جا که توابع موج الکترونی دیاباتیکی به مقدار اولیه‌ی خود باز می‌گردند بنابراین باید تنها در یک ضریب فاز با یکدیگر تفاوت داشته باشند. پس می‌توان نوشت:

$$\tilde{\xi}_j(q, Q_0|Q_0) = \exp\left(i\nu_j(\Gamma)\right) \xi_j(q, Q_0) \quad (31-1)$$

که در آن ν فاز حقیقی است. در معادله (۲۹-۱) اگر انتگرال بر روی کانتور بسته‌ی Γ انجام شود، ماتریس حاصل با $D(\Gamma)$ نشان داده می‌شود [۱۴ و ۱۹ و ۲۰]:

$$D(\Gamma) = \tilde{A}(Q_0, Q_0|\Gamma) = \int \exp\left(-\oint_{\Gamma} dQ \tau(Q|\Gamma)\right) \quad (32-1)$$

D در واقع همان ماتریس \tilde{A} بر روی کانتور بسته Γ است. عناصر ماتریس D باید مطابق زیر باشند:

$$D_{jk}(\Gamma) = \delta_{jk} \exp\left(i\nu_j(\Gamma)\right) \quad j, k = \{1, N\} \quad (33-1)$$

در حالتی که ویژه توابع، حقیقی باشند، ν ها مضرپی از π هستند، به قسمی که عناصر قطری ماتریس D ، ± 1 هستند [۱۴ و ۱۵ و ۱۶ و ۱۹ و ۲۰].

معادله (۳۱-۱) را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\tilde{\xi}_j(q, Q_0|Q_0) = D_{jj}(\Gamma) \tilde{\xi}_j(q, Q_0) \quad (34-1)$$

در صورتی که ویژه توابع حقیقی باشند، $\tilde{\xi}_j(q, Q_0|Q_0) = \pm \tilde{\xi}_j(q, Q_0)$ است.

۶-۱ تبدیلات برای توابع موج هسته ای:

انتظار می رود دو معادله شرودینگر هسته ای (۱۲-۱) و (۲۲-۱) جواب های یکسانی داشته و تحت تبدیلات متعامد به یکدیگر مربوط شوند.

برای به دست آوردن ماتریس تبدیل متعامد \mathbf{A} ، فرض می شود که Ψ و Φ هر دو بردارهای ستونی هستند که به وسیله ماتریس \mathbf{A} به هم مرتبط هستند [۵-۸].

$$\Psi = \mathbf{A} \Phi \quad (۳۵-۱)$$

سپس می توان معادله ی شرودینگر آدیاباتیکی (معادله (۱۲-۱)) را بر حسب توابع دیاباتیکی نوشت.

$$(\nabla + \boldsymbol{\tau})^2 \Psi = \mathbf{A} \nabla^2 \Phi + (\nabla \mathbf{A} + \boldsymbol{\tau} \mathbf{A}) \cdot \nabla \Phi + \{(\boldsymbol{\tau} + \nabla) \cdot (\nabla \mathbf{A} + \boldsymbol{\tau} \mathbf{A})\} \Phi \quad (۳۶-۱)$$

\mathbf{A} باید به گونه ای انتخاب شود که در معادله زیر صدق کند:

$$\nabla \mathbf{A} + \boldsymbol{\tau} \mathbf{A} = 0 \quad (۳۷-۱)$$

با جایگزینی معادله (۳۷-۱) در معادله (۳۶-۱) می توان نتیجه گرفت:

$$(\nabla + \boldsymbol{\tau})^2 \mathbf{A} \Phi = \mathbf{A} \nabla^2 \Phi \quad (۳۸-۱)$$

با جایگزینی معادله های (۳۵-۱) و (۳۸-۱) در معادله (۱۲-۱) نتیجه می شود:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \mathbf{A} \nabla^2 \Phi + (\mathbf{u} - E) \mathbf{A} \Phi = 0 \quad (۳۹-۱)$$

با ضرب کردن معادله (۳۹-۱) از سمت چپ در \mathbf{A}^\dagger می توان نوشت:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi + (\mathbf{W} - E) \Phi = 0 \quad (۴۰-۱)$$

که \mathbf{W} به صورت زیر تعریف می شود:

$$W = A^\dagger u A \quad (41-1)$$

معادله (۴۰-۱)، معادله شرودینگر دیاباتیکی است و W پتانسیل دیاباتیکی است.

از آنجا که می توان نشان داد [۱۷]:

$$A(Q, \Gamma) = \exp\left\{-\int_{Q_0}^Q \tau(Q'|\Gamma) \cdot dQ'\right\} A(Q_0) \quad (42-1)$$

از مقایسه معادلات (۲۹-۱) و (۴۲-۱) می توان نتیجه گرفت که $\tilde{A}(Q, \Gamma)$ و $A(Q, \Gamma)$ یکسان هستند. تاکنون نشان داده شده که با تعریف ماتریس تبدیل متعامد نرمال $A(Q, \Gamma)$ که می تواند دو مجموعه پایه آدیاباتیکی و دیاباتیکی را به هم مرتبط سازد، در دو نقطه Q و Q_0 و با حذف مرحله به مرحله ماتریس جفت شدگی ناآدیاباتیکی (τ) می توان از معادله شرودینگر آدیاباتیکی به معادله شرودینگر دیاباتیکی رسید.

هم اکنون بررسی می شود تحت چه شرایطی ماتریس پتانسیل دیاباتیکی (W) تک مقدار است [۱۹ و ۲۰]. کانتور بسته Γ به قسمی در نظر گرفته می شود که از نقطه Q_0 آغاز شود. برای مشخص کردن کانتور Γ از پارامتر پیوسته λ استفاده می شود که از صفر که همان نقطه Q_0 شروع می شود، به β به صورت مقادیر λ تعریف می شود و زمانی که کانتور یک سیکل کامل را طی می کند و به نقطه اولیه خود بر می گردد $\lambda = \beta = 2\pi$ است.

از آنجا که باید ماتریس پتانسیل دیاباتیکی تک مقدار باشد بنابراین:

$$W(\lambda = 0) = W(\lambda = \beta) \quad (43-1)$$

حال شرطی بررسی می شود که معادله (۴۳-۱) برقرار باشد با جایگزینی W از معادله (۴۱-۱) در معادله (۴۳-۱)، نتیجه می شود:

$$A^\dagger(0)u(0)A(0) = A^\dagger(\beta|\Gamma)u(\beta)A(\beta|\Gamma) \quad (44-1)$$