

EIN WEITERER BEITRAG ZU DEN QUANTENMECHANISCHEN UNTERSUCHUNGEN DES WASSERSTOFFMOLEKÜLS

Von

F. BERENCZ

Institut für Theoretische Physik der József-Attila-Universität
Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember 1973)

Es wurde die Elektronenergie des tiefsten angeregten $1s2s^1\Sigma_g^+$ -Zustandes des Wasserstoffmoleküls der Annahme gemäss berechnet, dass sie einer $(1\sigma_g2\sigma_g)$ -Bahn-Konfiguration entstammt und bei dem angeregten $2\sigma_g$ -Zustand auch die Hybride der $2s$ - und $2p$ -Zustände erlaubt ist.

In einer früheren Arbeit [1] wurde die Elektronenenergie des tiefsten angeregten $1s2s^1\Sigma_g^+$ -Zustandes des Wasserstoffmoleküls der Annahme gemäß berechnet, daß sie einer $(1\sigma_g2\sigma_g)$ -Bahn-Konfiguration entstammt, d.h. einer solchen Konfiguration, bei welcher sich das erste Elektron im Grundzustand und das zweite Elektron im angeregten Zustand befindet. Demgemäß haben die Molekülbahnen der einzelnen Elektronen nach der LCAO-MO-Methode die folgende Gestalt:

$$1\sigma_g(1) = [1s_A(1) + 1s_B(1)]/\sqrt{2(1+S_1)}, \quad (1)$$

$$2\sigma_g(2) = [2s_A(2) + 2s_B(2)]/\sqrt{2(1+S_2)}, \quad (2)$$

wo

$$S_i = \langle is_A | is_B \rangle, \quad i = 1, 2, \quad (3)$$

und is_A und is_B die Wasserstoffeigenfunktionen der is -Zustände sind. Die Eigenfunktion des $1s2s^1\Sigma_g^+$ -Zustandes des Wasserstoffmoleküls nimmt also die folgende Gestalt an:

$$\psi = 1\sigma_g(1)2\sigma_g(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1). \quad (4)$$

Auf Grund der Molekülbahn von (4) erhielten wir als Elektronenergie 0,68086 atomare Einheit.

In einer folgenden Arbeit [2] erweiterten wir die Molekülbahn von (4) durch den Korrelationsfaktor $(1+pr_{12})$ und mit der korrelationsmäßigen Molekülbahn von der Gestalt

$$\psi_{\text{Korr}} = 1\sigma_g(1)2\sigma_g(2)(1+pr_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \quad (5)$$

ergab sich für die Elektronenergie der Wert 0,70221 atomare Einheit.

R. S. MULLIKEN [3] und G. HERZBERG [4] haben aber darauf hingewiesen, daß bei dem angeregten $2\sigma_g$ -Zustand auch die Hybride der $2s$ - und $2p$ -Zustände erlaubt ist. Demgemäß kann die Näherungsfunktion von folgender Gestalt angenommen

werden:

$$\psi_{MH} = 1\sigma_g(1)2\sigma'_g(2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1), \quad (6)$$

wo.

$$2\sigma'_g(2) = \{[2s_A(2) + 2s_B(2)] + \lambda[2p_A(2) + 2p_B(2)]\} / \sqrt{2[(1 + S_2) + \lambda^2(1 + S_3)],} \quad (7)$$

und

$$S_3 = \langle 2p_A | 2p_B \rangle; \quad (8)$$

$2p_A$ und $2p_B$ sind die Wasserstoffeigenfunktionen der $2p$ -Zustände.

Die Elektronenergie wurde in üblicher Weise auf Grund des Variationsverfahrens mit Minimalisierung der Energie erhalten. Bei der Berechnung der Molekülintegrale wurde die Methode von M. KOTANI [5] u. A. benützt. Bei $\lambda=0,98765$ ergab sich für die Elektronenergie der Wert 0,68456 atomare Einheit.

Ähnliche Berechnungen mit ähnlichen Ergebnissen sind auch bei J. T. ZUNG und A. B. F. DUNCAN [6] zu finden, aber mit dem Unterschied, daß ihre Berechnungen mit den von J. C. SLATER [7] eingeführten knotenlosen Eigenfunktionen durchgeführt wurden.

Die mit den Näherungsfunktionen (4), (5) und (6) erhaltenen Elektronenergien sollen miteinander verglichen werden.

Nach (4) und (5) kann festgestellt werden, daß auf Grund der Erweiterung der Molekülbahn (4) durch den Korrelationsfaktor $(1 + pr_{12})$ sich eine energiekorrektur mit dem Wert von 0,02135 atomare einheit ergibt. Von (4) und (6) kann es aber konstatiert werden, daß durch die Einführung der Hybride der $2s$ - und $2p$ -Zustände bei dem angeregten $2\sigma_g$ -Zustand nur eine Energiekorrektur mit dem Wert von 0,00370 atomare Einheit auftritt. Diese letztere ist also um eine Größenordnung kleiner als die vorige. Aus dieser Tatsache kann wieder die Schlußfolgerung gezogen werden, — wie wir schon mehrmals festgestellt haben — daß der Korrelationsfaktor $(1 + pr_{12})$ bei dem Aufbau der Näherungsfunktionen eine sehr wichtige Rolle spielt.

* * *

Fräulein A. BOLDIZSÁR möchte ich für Hilfe bei den numerischen Rechnungen auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Berencz, F: Acta Phys. Hung. 16, 49 (1963).
- [2] Berencz, F: Acta Phys. Hung. 27, 131 (1969).
- [3] Mulliken, R. S.: Revs. Modern Phys. 4, 63 (1932).
- [4] Herzberg, G: Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1950.
- [5] Kotani, M., A. Amemiya, T. Simose: Proc. Phys. Mat. Soc. Japan 20, extra No 1, (1938); 22, extra No. 1940.
- [6] Zung, J. T., A. B. F. Duncan: J. Chem. Phys. 36, 2140 (1962).
- [7] Slater, J. C.: Phys. Rev 36, 57 (1930).

НОВЫЙ ВКЛАД В КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Ф. Беренц

Определяется электронная энергия первого возбужденного состояния $1s 2s^1 \Sigma_g^+$ молекулы водорода предполагая что она возникает из орбитальной конфигурации $(1\sigma_g 2\sigma_g)$ и при возбужденном состоянии $2\sigma_g$ гибрид состояний $2s$ и $2p$ тоже допущен.