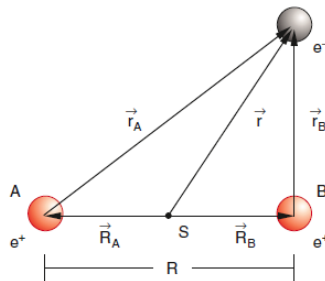


A H_2^+ molekulaion¹

A legegyszerűbb molekula a H_2^+ molekulaion, ami két azonos atommagból (protonok) és egyetlen elektrontól áll.



A részecskék közötti kölcsönhatási potenciál

$$E_{pot} = - \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right).$$

Ha a két mag tömegközéppontját választjuk a koordináta-rendszerünk kezdőpontjának, a fenti ábra alapján

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A; \quad \mathbf{r} = \mathbf{R}_B + \mathbf{r}_B \Rightarrow \mathbf{r} = \frac{1}{2} (\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B),$$

mivel $\mathbf{R}_A = -\mathbf{R}_B$. Felhasználva, hogy az A magból a B -be mutató vektor $\mathbf{R} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R}; \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R}.$$

¹W. Demtröder, Atoms Molecules and Photons és
Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F. Quantum mechanics című könyve alapján

Az időfüggetlen Schrödinger egyenlet a H_2^+ háromtest problémájára:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (1)$$

ahol

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} (\Delta_A (\mathbf{R}_A) + \Delta_B (\mathbf{R}_B)) - \frac{1}{2} \Delta_e (\mathbf{r}) + E_{pot} (\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

ahol az első két tag a magok, a harmadik pedig az elektron kinetikai energiája. A magok és elektronok az $E_{pot} (\mathbf{r}, \mathbf{R})$ potenciáltérben mozognak.

A H_2^+ energia sajátérték problémájának egzakt megoldása rögzített magok esetén (vázlat)

A H atom sajátérték problémájával ellentétben az (1) egyenlet nem oldható meg analitikusan. Amint azt az elméleti bevezetőben láttuk a Born-Oppenheimer közelítés tárgyalásánál, a magok és az elektronok mozgását szétválasztjuk. Az elektron Hamilton operátor sajátérték problémáját megoldjuk különböző magelrendezések esetén (itt ez különböző magtávolságokat jelent), majd a kapott elektron energiákat (mint a magkoordináták függvényét) használjuk a magmozgásokat leíró egyenletben.

Az elektron Hamilton operátor

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\Delta_e(\mathbf{r}) - \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right),$$

amivel a sajátérték egyenlet

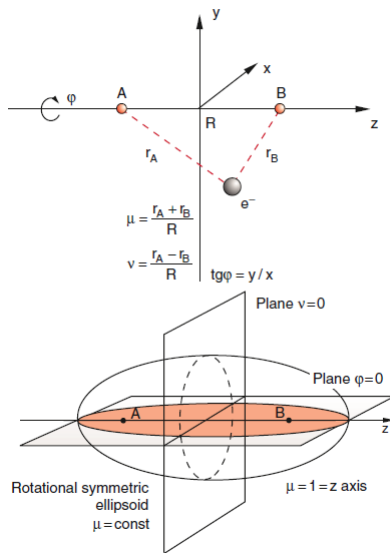
$$\hat{H}_e \Phi_e = E_e \Phi_e. \quad (2)$$

Ez az egyenlet a H atomnál látott eljáráshoz hasonlóan oldható meg. A potenciális energia esetünkben a gömbszimmetria helyett csupán hengerszimmetriát mutat érdemes az ennek megfelelő elliptikus koordinátákra áttérni.

Legyen

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R}; \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}; \quad \varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right). \quad (3)$$

Az atommagok a hengersizmetrikus ellipszoid fókuszpontjaiban helyezkednek el. A szimmetria tengely a z , ami egybeesik a két atommagon áthaladó egyenessel.



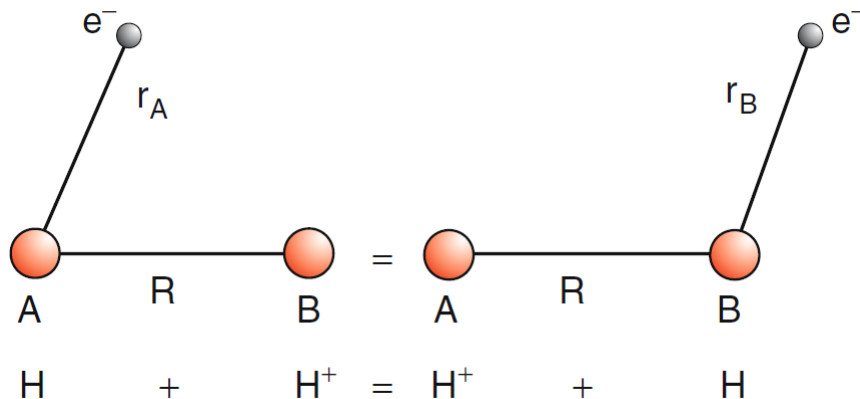
A H atomnál látottaknak megfelelően írjuk a hullámfüggvényt a változók szerint szeparált alakba

$$\Phi_e(r_A, r_B, R) = M(\mu) N(\nu) \phi(\varphi),$$

amit a sajátérték egyenletbe helyettesítve, némi átalakítás után egzaktul megoldható egyenleteket kapunk az itt szereplő függvényekre.

Közelítő megoldás: LCAO-MO módszer

A korábban bevezetett LCAO-MO módszer szerint a molekulapályákat a molekulát felépítő atomok atompályáinak lineáris kombinációjaként állítjuk elő. A H_2^+ esetében, az egyetlen elektron miatt, a molekula egy H atomból és egy protonból építhető fel. Mivel az elektron bármelyik protonhoz is tartozhat mindkét módon fel kell vennünk legalább egy-egy atompályát.



A legegyszerűbb esetben csupán egyetlen, normált 1s atompályát veszünk fel magonként. Ezek atomi egységeket alkalmazva a következők

$$\phi_A(r, R) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}, \quad \phi_B(r, R) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B},$$

ahol a korábbiak szerint, r_A és r_B az $\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R}$, $\mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R}$ vektorok abszolútértékei.

Ezekkel a H_2^+ hullámfüggvénye

$$\Phi_e(r, R) = c_A \phi_A + c_B \phi_B.$$

Ezt az elektron Hamilton operátor (2) sajátérték egyenletébe helyettesítjük:

$$\hat{H}_e \sum_{j=A,B} c_j \phi_j = E_e \sum_{j=A,B} c_j \phi_j.$$

Balról ϕ_i^* -gal szorozva és integrálva,

$$\sum_{j=A,B} c_j \langle \phi_i | \hat{H}_e | \phi_j \rangle = E_e \sum_{j=A,B} c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle, \quad i = A, B.$$

Bevezetve a $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H}_e | \phi_j \rangle$ és $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ jelöléseket,

$$\sum_{j=A,B} c_j H_{ij} = E_e \sum_{j=A,B} c_j S_{ij}, \quad i = A, B.$$

Ami egy lineáris egyenletrendszer a c_A, c_B együtthatókra:

$$\begin{aligned} (H_{AA} - E_e S_{AA}) c_A + (H_{AB} - E_e S_{AB}) c_B &= 0 \\ (H_{BA} - E_e S_{BA}) c_A + (H_{BB} - E_e S_{BB}) c_B &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

A

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E_e S_{AA} & H_{AB} - E_e S_{AB} \\ H_{BA} - E_e S_{BA} & H_{BB} - E_e S_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

másodfokú szekuláris egyenletből két sajátértéket kapunk, amit az egyenletrendszerbe visszahelyettesítve meghatározhatjuk a c_A, c_B együtthatókat. Természetesen ehhez meg kell határoznunk a H és S mátrixok elemeit. Itt csupán az S mátrix elemeinek kiszámítását mutatjuk be példaként.

A mátrixelemek kiszámítása

- **S mátrix**

$$S_{AA} = S_{BB} = 1$$

mivel normált atompályákat használunk.

$$S_{AB} = S_{BA} = S,$$

ahol

$$S = \int \phi_A^* \phi_B d^3r = \frac{1}{\pi} \int e^{-r_A} e^{-r_B} d^3r.$$

Áttérve elliptikus koordinátákra és felhasználva a (3) összefüggéseket

$$r_A = R \frac{\mu + \nu}{2}, \quad r_B = R \frac{\mu - \nu}{2},$$

amivel

$$S = \frac{R^3}{8\pi} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi (\mu^2 - \nu^2) e^{-\mu R} = \frac{R^3}{8\pi} \int_1^\infty d\mu \mu^2 e^{-\mu R} \overbrace{\int_{-1}^1 d\nu}^2 \overbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}^{2\pi} - \frac{R^3}{8\pi} \int_1^\infty d\mu e^{-\mu R} \overbrace{\int_{-1}^1 d\nu \nu^2}^{-2/3} \overbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}^{2\pi}$$

ahol kihasználtuk, hogy az elliptikus koordinátákra $d^3r = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi$ és φ és ν szerinti integrálást elvégeztük. Így

$$S = \frac{R^3}{2} \int_1^\infty d\mu \left(\mu^2 - \frac{1}{3} \right) e^{-\mu R} = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right).$$

- **H mátrix**

A H mátrixelemeinek kiszámítása bonyolultabb, a számolás részletei megtalálhatók a megadott referenciákban. Itt csak az eredményt idézzük

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = -E_H + \frac{1}{R} - C, \\ H_{12} &= H_{21} = \left(-E_H + \frac{1}{R}\right) S - A, \end{aligned}$$

ahol

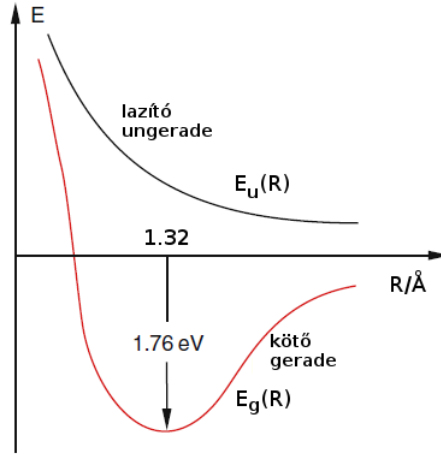
$$\begin{aligned} C &= \left\langle \phi_A \left| \frac{1}{r_B} \right| \phi_A \right\rangle = E_H \times \overbrace{\frac{2}{R}(1 - e^{-2R}(1 + R))}^{\gamma}, \\ A &= \left\langle \phi_A \left| \frac{1}{r_A} \right| \phi_B \right\rangle = E_H \times \overbrace{2e^{-R}(1 + R)}^{\alpha}, \end{aligned}$$

$-E_H$ pedig a H atom alapállapotú energiája.

A kiszámolt mátrixelemeket a fenti (5) egyenletbe helyettesítve és azt megoldva megkapjuk a két energia sajátértéket

$$E_{g,u} = E_H \underbrace{\left[-1 + \left\{ \frac{2}{R} \pm \frac{2e^{-R}(1 + R) \mp \frac{2}{R}[1 - e^{-2R}(1 + R)]}{1 \mp e^{-R}(1 + R + R^2/3)} \right\} \right]}_{\varepsilon}.$$

Az energia g, u indexei rendre a felső illetve az alsó előjelekhez tartoznak az iménti képletben és a megfelelő állapotok később tárgyalt szimmetria tulajdonságaira utalnak.



$E_{g,u}$ -t ábrázolva megállapíthatjuk, hogy az E_g energiának minimuma van és $R \rightarrow \infty$ esetén a H atom energiájához tart alulról. Az E_u energia mindig nagyobb mint a H atom energiája, monoton csökkenő és felülről tart a H atom energiájához. Az előbbi állapotot a stabil egyensúlyi helyzet (minimum) miatt *kötő*, a utóbbit ennek hiánya miatt *lazító* állapotnak nevezzük.

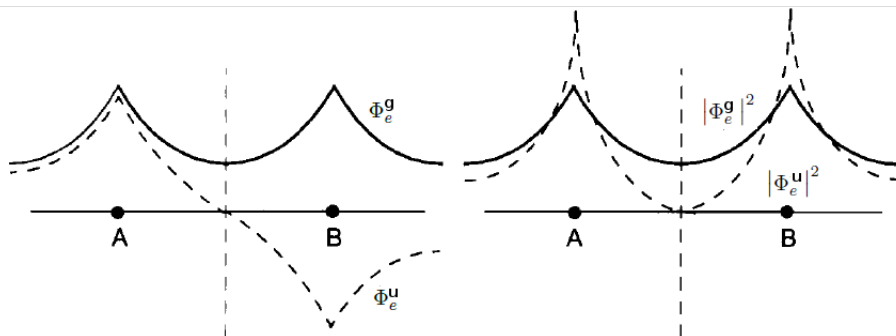
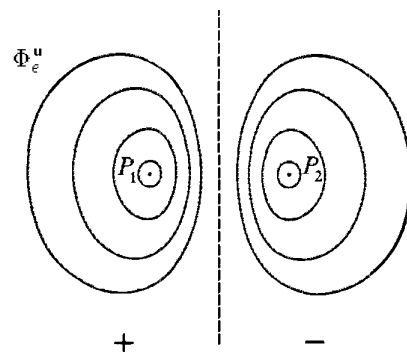
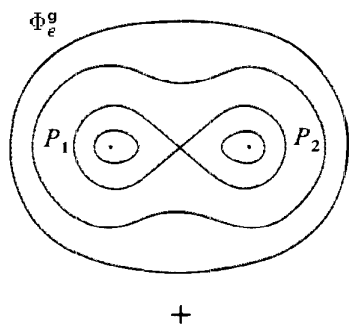
Az E_g és E_u energiákat visszahelyettesítve a (4) egyenletrendszerbe a kifejtési együtthatókra rendre a

$$c_1 = c_2; \quad c_1 = -c_2$$

összefüggéseket kapjuk. Ebből a normált hullámfüggvény

$$\Phi_e^g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\phi_A + \phi_B], \quad \Phi_e^u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [\phi_A - \phi_B],$$

azaz a Φ_e^g kötő állapot a a molekula atomjait összekötő szakasz felezőpontjára vonatkozó inverzió hatására változatlan marad (páros, *gerade*), míg a Φ_e^u lazító állapot előjelet vált (páratlan, *ungerade*). A Φ_e^u -ből számolt elektron sűrűség eltűnik a kötés felező síkján míg a Φ_e^g hullámfüggvényből számolt nem nulla értéket vesz fel ugyanott.



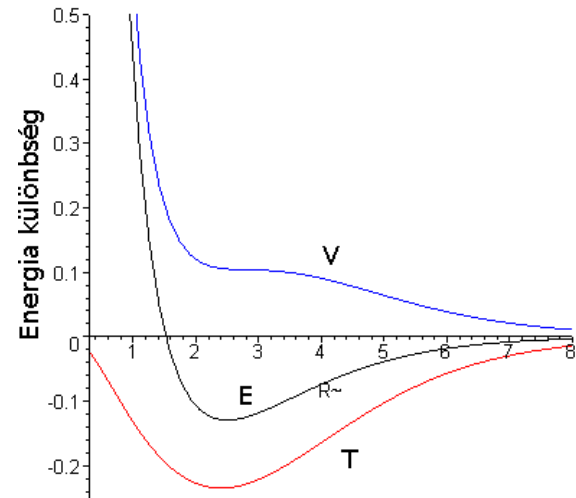
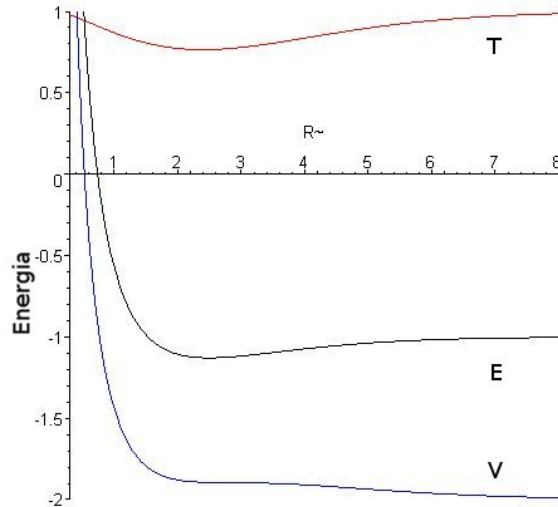
A korábbiakban tárgyalt viriál tétel teljesülését itt is megvizsgálhatjuk. Ehhez számoljuk ki a potenciális energia várhatóértékét az alapállapotban

$$\langle V \rangle = \left\langle \Phi_e^g \left| \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right| \Phi_e^g \right\rangle = E_H \left[\frac{2}{R} - \frac{1}{1+S} (2 + 2\alpha + \gamma) \right].$$

Ezt a teljes energiából kivonva megkaphatjuk a kinetikai energia várhatóértékét ebben az állapotban

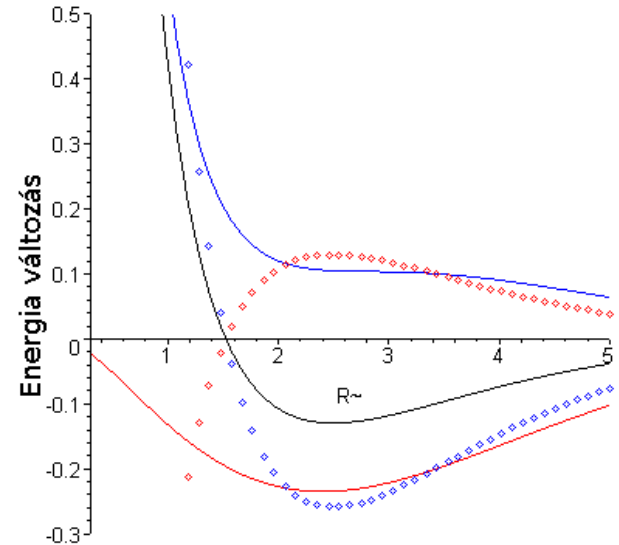
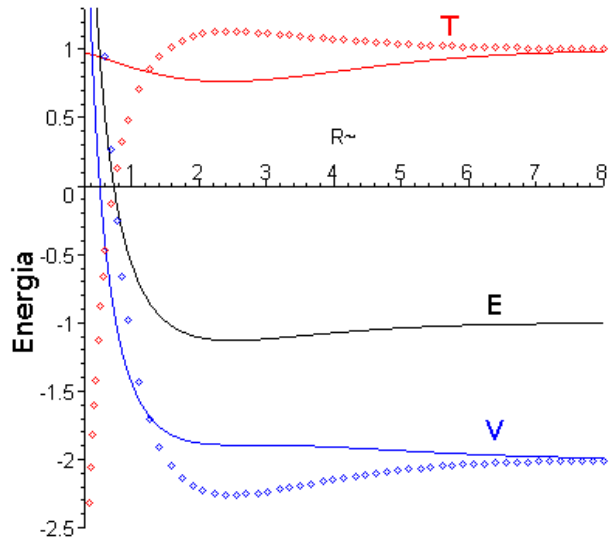
$$\langle T \rangle = \left\langle \Phi_e^g \left| \frac{\mathbf{p}^2}{2} \right| \Phi_e^g \right\rangle = \langle H - V \rangle = E_H \frac{1}{1+S} (1 - S + \alpha).$$

Ezeket ábrázolva:



A viriál tétel által jósolt energia változások nem teljesülnek a V és T esetében annak ellenére, hogy a teljes energiának van minimuma. Számítsuk ki a viriál tétel segítségével a T és V várhatóértékét a teljes energiából a korábban látott összefüggések segítségével

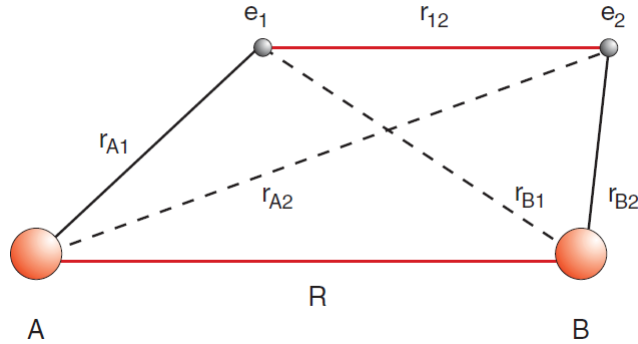
$$\langle T_{ee} \rangle = -E(R) - R \frac{dE(R)}{dR}, \quad \langle V \rangle = 2E(R) + R \frac{dE(R)}{dR}.$$



A hidrogén molekula²

A hidrogén molekula két protonból és két elektronból áll (1. ábra) ezért itt már figyelembe kell vennünk az elektronok kölcsönhatását is ugyanúgy ahogy a He atom esetében tettük. Az elektron-elektron kölcsönhatás miatt ebben az esetben nem létezik analitikus megoldás még akkor sem, ha a magokat rögzítjük. Közelítő megoldást kell alkalmaznunk. Ráadásul a hullámfüggvénynek a két elektron megkülönböztetetlenségéből következően ki kell elégíteni a szimmetria posztulátumot, azaz antiszimmetrikusnak kell lennie az elektronok felcserélésére. Két közelítő megoldást ismertetünk az alábbiakban, a molekulapálya (MO) és a Heitler-London módszert. Mindkét esetben a módszer legegyszerűbb formáját tárgyaljuk és csupán utalunk a további finomítás lehetőségeire.

²W. Demtröder: Atoms Molecules and Photons és B.H. Brandsen, C.J. Joachain: Physics of Atoms and Molecules című könyve alapján



1. ábra. A hidrogén molekula leírására használt jelölések

Hamilton operátor

Kiindulásként írjuk fel a hidrogén molekula elektron Hamilton operátorát a 1. ábra jelöléseinek felhasználásával

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 + \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right). \quad (6)$$

Írjuk át ez úgy, hogy megjelenjen a H_2^+ Hamilton operátora $\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + \left(-\frac{1}{r_{Ai}} - \frac{1}{r_{Bi}} + \frac{1}{R} \right)$ $i = 1, 2$.

Ezzel

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right),$$

ennek a hamilton operátornak a várható értéke kétszer a H_2^+ energiája plussz a két elektron kölcsönhatási energiájának és a mag-mag kölcsönhatási energia különbsége. Ezt a későbbiekben fogjuk felhasználni.

Molekulapálya közelítés

A molekulapálya közelítés alapgondolata az, hogy építsük fel a hidrogén molekula kételektron hullámfüggvényét a H_2^+ molekula ion egyelektron állapotai, Φ_e^g és Φ_e^u segítségével. Az eljárásunk a következő lesz: az egyelektron állapotokból szimmetrikus vagy antiszimmetrikus térfüggvényeket képezünk majd ezeket megszorozzuk az ellentétes szimmetriájú spinfüggvénnyel. Ezzel összességében antiszimmetrikus állapotfüggvényt kapunk minden esetben.

Idézzük fel először a kételektronos rendszer spinfüggvényeit, ami lehet szinglett ($S=0$): $\chi_{0,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$, vagy triplett ($S=1$)

$$\begin{aligned}\chi_{1,1}(1,2) &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \chi_{1,0}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \chi_{1,-1}(1,2) &= \beta(1)\beta(2).\end{aligned}$$

Amint az egyszerűen ellenőrizhető a szinglett állapot antiszimmetrikus a triplett állapotok mindegyike szimmetrikus a két elektron felcserélésére.

Képezzünk szimmetria sajátállapotokat a H_2^+ állapotaiból és szorozzuk meg a megfelelő spinfüggvénnyel

$$\begin{aligned}\Psi_1(1,2) &= \Phi_e^g(1)\Phi_e^g(2)\chi_{0,0}(1,2) \\ \Psi_2(1,2) &= \Phi_e^u(1)\Phi_e^u(2)\chi_{0,0}(1,2) \\ \Psi_3(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_e^g(1)\Phi_e^u(2) + \Phi_e^g(2)\Phi_e^u(1)]\chi_{0,0}(1,2) \\ \Psi_{4,M}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_e^g(1)\Phi_e^u(2) - \Phi_e^g(2)\Phi_e^u(1)]\chi_{1,M}(1,2) \quad M = 0, \pm 1.\end{aligned}$$

Az első három térfüggvény szimmetrikus így ezeket az antiszimmetrikus szinglett spinállapottal szoroztuk meg. Az utolsó térállapot antiszimmetrikus ezért ezt a szimmetrikus triplett spinfüggvények bármelyikével szorozhatjuk.

Ezek mindegyikével kiszámolva a (6) Hamilton operátor várható értékét megállapíthatjuk, hogy Ψ_1 lesz a H_2 közelítő alapállapota. A továbbiakban ezt az állapotot vizsgáljuk meg tüzetesebben.

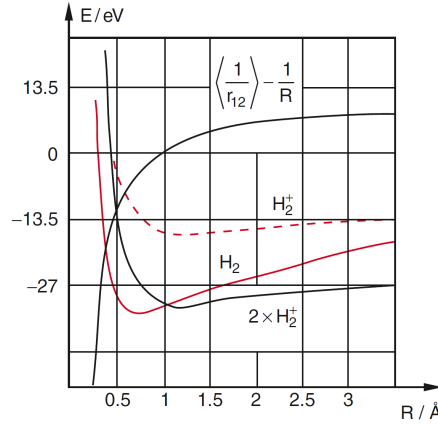
A szinglett spinállapotot kiírva belátható hogy Ψ_1 felírható a már jól ismert Slater determináns alakban is

$$\Psi_1(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_e^g(1)\alpha(1) & \Phi_e^g(2)\alpha(2) \\ \Phi_e^g(1)\beta(1) & \Phi_e^g(2)\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Ezzel kiszámolva a H_2 Hamilton operának várható értékét

$$E_{H_2} = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 + \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle + \underbrace{\langle \Psi_1 | \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) | \Psi_1 \rangle}_{\Delta E} = 2E_{H_2^+} + \underbrace{\langle \Psi_1 | \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) | \Psi_1 \rangle}_{\Delta E},$$

azaz a közelítő alapállapoti energiát úgy kapjuk, hogy a H_2^+ alapállapoti energiájának kétszereséhez hozzáadjuk az elektron-elektron és mag-mag taszítás különbségét.



2. ábra. A H_2^+ és a H_2 energia várhatóértékei a magtávolság függvényében

Megállapíthatjuk, hogy a H_2 egyensúlyi magtávolsága valamivel kisebb ($0.8\text{\AA}$) mint a H_2^+ esetén ($1.32\text{\AA}$). A kísérleti érték $0.74\text{\AA}$. A $\langle \Psi_1 | \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) | \Psi_1 \rangle$ „korrekciós” energia tagban kis magtávolságokra dominál a mag-mag taszítás így a H_2 energia görbéje $2E_{H_2^+}$ alatt fut, $1\text{\AA}$ felett a korrekció pozitív lesz és a sorrend megfordul.

A hidrogén molekula kötési energiáját megkaphatjuk, ha a E_{H_2} alapállapotú energiából levonjuk a disszociációkor keletkező két hidrogén atom energiáját ($2E_H$)

$$E_{H_2}^B = E_{H_2} - 2E_H = 2 \underbrace{\left(E_{H_2^+} - E_H \right)}_{E_{H_2^+}^B} + \Delta E = 2E_{H_2^+}^B + \Delta E.$$

Azaz a kötési energia a H_2^+ kötési energiájának kétszeresének és a ΔE korrekciónak az összege. Részletes számítások után ennek az értéke 2.7eV ami jóval kisebb mint a kísérleti érték (4.7eV). Másik fontos hibája ennek a módszernek, hogy nagy magtávolságokra az energia $\frac{22}{16}E_H$ értékhez tart a $2E_H$ helyett.

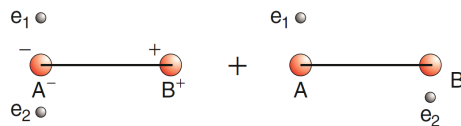
Mielőtt tovább lépnénk a következő módszerre vizsgáljuk meg a molekulapálya módszerben kapott alapállapot szerkezetét, úgy hogy részletesen kiírjuk a térfüggő részt a hidrogén atom alapállapotának felhasználásával.

$$\begin{aligned}
 \Psi_1(1,2) &= \Phi_e^g(1) \Phi_e^g(2) \chi_{0,0}(1,2) = \frac{1}{2(1+S)} [\phi_A(1) + \phi_B(1)] [\phi_A(2) + \phi_B(2)] \chi_{0,0}(1,2) \\
 &= \frac{1}{2(1+S)} [\phi_A(1) \phi_A(2) + \phi_B(1) \phi_B(2) + \phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_A(2) \phi_B(1)] \chi_{0,0}(1,2) \\
 &= \Psi_1^{ion} + \Psi_1^{kov},
 \end{aligned}$$

ahol

$$\begin{aligned}
 \Psi_1^{ion} &= \frac{1}{2(1+S)} [\phi_A(1) \phi_A(2) + \phi_B(1) \phi_B(2)] \chi_{0,0}(1,2), \\
 \Psi_1^{kov} &= \frac{1}{2(1+S)} [\phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_A(2) \phi_B(1)] \chi_{0,0}(1,2).
 \end{aligned}$$

A Ψ_1^{kov} állapot azt a helyzetet írja le amikort egy-egy elektron tartozik mindkét maghoz. A magtávolság növelésével ez két elszigetelt hidrogén atom állapotába megy át. Ez az állapot írja le a *kovalens kötést*. A Ψ_1^{ion} állapotban mindkét elektron ugyanahhoz a maghoz tartozik. Nagy magtávolságok esetén ez az állapot egy negatívan töltött H atomot és egy protont ír le. Ψ_1^{ion} a rendszer olyan állapotát írja le amiben az elektronok nem egyenlően oszlanak meg a két mag között, a kémiai terminológiát használva ezt *ionos kötésnek* nevezzük (3. ábra). A $\Psi_1(1,2)$ állapotban a ionos és a kovalens hullámfüggvény egyenlő súllyal szerepel bár az ionos konfiguráció valószínűsége kisebb. Jórészt ez okozza, hogy a molekulapálya módszerrel kapott értékek lényegesen eltérnek a kísérleti adatoktól.



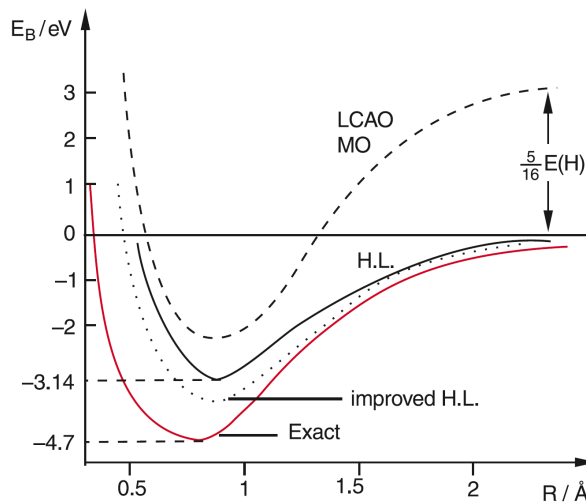
3. ábra. A Ψ_1^{ion} és Ψ_1^{kov} állapotokhoz tartozó elektron konfigurációk

Heitler-London (vegyérték kötés) módszer

A Heitler-London közelítésben a hidrogén molekula állapotát a két szeparált H atom alapállapotaiból képzett szorzat ($\phi_A(1)\phi_B(2)$) szimmetrizálásával és a megfelelő spinfüggvénnyel való szorzással állítjuk elő.

$$\begin{aligned}\Psi_s^{HL} &= c_s [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)] \chi_{0,0}(1,2), \\ \Psi_a^{HL} &= c_a [\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1)] \chi_{1,M}(1,2) \quad M = 0, \pm 1,\end{aligned}$$

ahol c_s és c_a normáló faktorok. A szimmetrikus térfüggvénnyel felépített Ψ_s^{HL} állapotot szinglett, az antiszimmetrikussal felépített Ψ_a^{HL} állapot tripllett spinfüggvénnyel kombináltuk. Az így felépített állapotokkal kiszámíthatjuk a Hamilton operátor várható értékét. Ψ_s^{HL} lesz az alapállapot, ami megegyezik az MO közeli alapállapotának kovalens komponensével (Ψ_1^{kov}). Az ezzel a hullámfüggvénnyel számolt kölcsönhatási energiákat a 4. ábrán hasonlítjuk össze.



4. ábra. A hidrogen molekula különböző módszerekkel kapott teljes energia görbéi

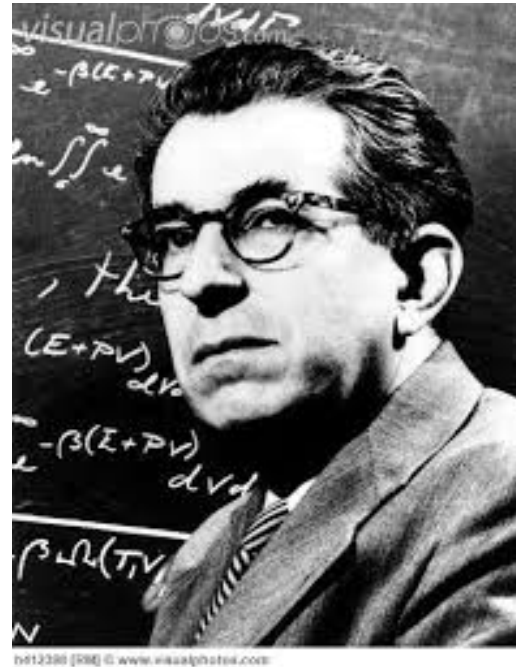
A HL közelítés javításának egyik lehetősége ha az alapállapothoz hozzáadjuk a Ψ_1^{ion} állapotot egy variációs paraméterrel megszorozva:

$$\Psi_s^{HL-improved} = \Psi_1^{kov} + \lambda \Psi_1^{ion},$$

amivel a kísérleti értékekhez még közelebb kerülhetünk.



Walter Heinrich Heitler (1904-1981)



Fritz Wolfgang London (1900-1954)