

Nichtadiabatische Kopplungen in angeregten Zuständen des Wasserstoffmoleküls

Doctoral Thesis

Author(s):

Quadrelli, Pietro

Publication date:

1983

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000301131>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

NICHTADIABATISCHE KOPPLUNGEN IN ANGEREGTEN ZUSTÄNDEN

DES WASSERSTOFFMOLEKÜLS

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

PIETRO QUADRELLI

Dipl. Chem. ETH Zürich
geboren am 5. Juni 1953
von Steckborn (Kanton Thurgau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. K. Dressler, Referent
Prof. Dr. M. Quack, Korreferent

ZUSAMMENFASSUNG

Die homogenen und heterogenen Kopplungen in den angeregten Zuständen $EF\ ^1\Sigma_g^+$, $GK\ ^1\Sigma_g^+$, $HH\ ^1\Sigma_g^+$, $I\ ^1\Pi_g$ und $J\ ^1\Delta_g$ des Wasserstoffmoleküls und seiner Isotope werden theoretisch behandelt. Ausgehend von adiabatischen Ab-initio-Potentialen und Radialkopplungsfunktionen werden nichtadiabatische Energien und Eigenfunktionen für die homogen gekoppelten $^1\Sigma_g^+$ -Zustände bestimmt, entweder durch direkte numerische Integration der gekoppelten Gleichungen der Kernbewegung oder durch Entwicklung in der Basis der adiabatischen Vibrationsfunktionen. Die Abhängigkeit der Eigenwerte von der Dimension der vibratorischen Basis und der Einfluss der Vibrationskontinua werden numerisch untersucht.

Die heterogenen Kopplungen in Zuständen mit $J > 0$ werden durch eine Wechselwirkungsmatrix in der Basis der nichtadiabatischen $^1\Sigma_g^+$ -Zustände und adiabatischer Funktionen für die benachbarten Π - und Δ -Niveaus des $3d$ -Komplexes behandelt. Die benötigten Daten des $I\ ^1\Pi_g$ - und $J\ ^1\Delta_g$ -Zustandes stammen aus einer Anpassung eines einfachen Modells an die spektroskopischen Terme der $^1\Pi_g^-$ - und $^1\Delta_g^-$ -Symmetrie in H_2 und D_2 .

Die Resultate umfassen nichtadiabatische Eigenwerte unterhalb der $(n=2)$ -Dissoziationsgrenze, sowie Eigenvektoren in der adiabatischen vibronischen Basis für die Isotope H_2 , HD und D_2 und die Quantenzahlen $J = 0 - 5$. Die berechneten Energien im Überlappungsbereich der fünf gekoppelten Zustände liegen

in der Regel um 15 bis 50 cm^{-1} über den beobachteten spektroskopischen Termen. Die Grösse der Abweichungen hängt vom elektronischen Charakter der Niveaus ab und nimmt mit wachsender Energie kontinuierlich zu. Zusätzlich zu den Energien wurden auch Landé-Faktoren der nichtadiabatischen Niveaus berechnet. Diese stimmen sehr gut mit beobachteten Werten überein.

Ein diabatisches Modell, welches die Potentiale der s- und σ -Rydbergserien, das $F(2p\sigma)^2$ -Potential und die elektrostatischen Kopplungen des Valenzzustandes enthält, wird entwickelt. R-unabhängige Quantendefekte und Kopplungsfunktionen, sowie die energetische Lage des F-Potentials werden durch Anpassen der drei untersten Eigenwerte der elektronischen Potentialmatrix an die ab-initio Born-Oppenheimer-Potentiale bestimmt. Die adiabatischen Korrekturen und Radialkopplungsfunktionen in diesem Modell stimmen qualitativ recht gut mit den bekannten Grössen überein. Bei der Berechnung nichtadiabatischer Eigenwerte für das vollständige Modell zeigt es sich, dass die Energien bei Erhöhung der Basisdimension in der adiabatischen Darstellung viel schneller konvergieren als in der diabatischen.

SUMMARY

The homogeneous and heterogeneous couplings in the excited states EF $1\Sigma_g^+$, GK $1\Sigma_g^+$, HH $1\Sigma_g^+$, I $1\Pi_g$ and J $1\Delta_g$ of the hydrogen molecule are treated theoretically. Starting from ab-initio adiabatic potentials and radial coupling functions we compute nonadiabatic energies and eigenfunctions for the homogeneously coupled $1\Sigma_g^+$ states either by direct numerical integration of the coupled equations for nuclear motion, or by expansion in the basis of the adiabatic vibrational functions. We examine numerically the dependence of the eigenvalues on the dimension of the vibrational basis, and the influence of the vibrational continua.

Heterogeneous couplings in states with $J>0$ are treated by an interaction matrix in the basis of the nonadiabatic $1\Sigma_g^+$ states and of adiabatic functions for the neighbouring Π and Δ levels of the $3d$ complex. Data on the I $1\Pi_g$ and J $1\Delta_g$ states are derived from the spectroscopic terms of $1\Pi_g^-$ and $1\Delta_g^-$ symmetry.

The results include the nonadiabatic eigenvalues below the $n=2$ dissociation limit and eigenvectors in the adiabatic vibronic basis for the isotopes H_2 , HD and D_2 and for the quantum numbers $J = 0 - 5$. Computed energies usually lie 15 to 50 cm^{-1} higher than observed spectroscopic terms in the region of the five overlapping states. The discrepancies depend on the electronic character of the levels and they increase with

increasing energy; they show no clear isotopic mass dependence, hence they are probably related to convergence errors of the electronic Born-Oppenheimer energies at R values far from R_e . In addition Lande-factors of the nonadiabatic levels have been computed; these agree very well with observed values.

A diabatic model comprising the potentials of the s and $d\sigma$ Rydberg series, the $F(2p\sigma)^2$ potential, and electrostatic couplings of the valence state is developed. R -independent values for the quantum defects, for the coupling functions, and for the energy shift of Kehl's F -state potential are determined by fitting the three lowest eigenvalues of the electronic potential matrix to the ab-initio Born-Oppenheimer potentials. Adiabatic corrections and radial coupling functions in this model agree qualitatively with the known quantities. The convergence of the computed eigenvalues with increasing dimension of the electronic basis is much faster in the adiabatic representation than in the diabatic one.