Das H_2^+-Molekülion

Zur exakten Lösung des elektronischen Problems

Jona Dreier

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie

8. Dezember 2011

Das H_2^+-Molekülion

Was ist das H_2^+-Molekülion?

Das H_2^+-Molekülion

Was ist das H_2^+-Molekülion?
Es ist das einfachste denkbare Molekül, bestehend aus

- 2 Protonen,

Das H_2^+-Molekülion

Was ist das H_2^+-Molekülion?
Es ist das einfachste denkbare Molekül, bestehend aus

- 2 Protonen,
- 1 Elektron

Das H_2^+-Molekülion

Was ist das H_2^+-Molekülion?
Es ist das einfachste denkbare Molekül, bestehend aus

- 2 Protonen,
- 1 Elektron

Das H_2^+-Molekülion

Was ist das H_2^+-Molekülion?
Es ist das einfachste denkbare Molekül, bestehend aus

- 2 Protonen,
- 1 Elektron

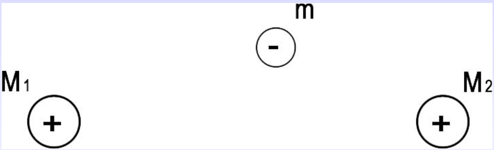


Abbildung: Schematische Skizze des H_2^+-Molekülion

Das H_2^+-Molekülion

Warum ist das H_2^+-Molekülion einen gesamten Seminartag wert?

Das H_2^+-Molekülion

Warum ist das H_2^+-Molekülion einen gesamten Seminartag wert?

- Moleküle sind Mehrkörpersysteme $\rightarrow$ analytisch nicht lösbar

Das H_2^+-Molekülion

Warum ist das H_2^+-Molekülion einen gesamten Seminartag wert?

- Moleküle sind Mehrkörpersysteme $\rightarrow$ analytisch nicht lösbar
- H_2^+ mittels Born-Oppenheimer-Näherung in elektronisches und protonisches Problem separierbar

Das H_2^+-Molekülion

Warum ist das H_2^+-Molekülion einen gesamten Seminartag wert?

- Moleküle sind Mehrkörpersysteme $\rightarrow$ analytisch nicht lösbar
- H_2^+ mittels Born-Oppenheimer-Näherung in elektronisches und protonisches Problem separierbar
- Das elektronische Problem ist dann analytisch exakt lösbar

Das H_2^+-Molekülion

Warum ist das H_2^+-Molekülion einen gesamten Seminartag wert?

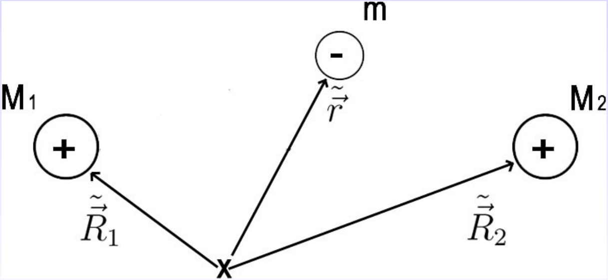
- Moleküle sind Mehrkörpersysteme $\rightarrow$ analytisch nicht lösbar
- H_2^+ mittels Born-Oppenheimer-Näherung in elektronisches und protonisches Problem separierbar
- Das elektronische Problem ist dann analytisch exakt lösbar
- Für alle komplizierteren Moleküle ist das nicht der Fall

Einführung kartesischer Koordinaten

Hamiltonoperator des Gesamtsystems:

Einführung kartesischer Koordinaten

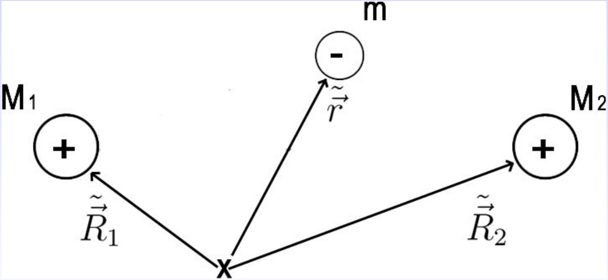
Hamiltonoperator des Gesamtsystems:



Einführung kartesischer Koordinaten

Hamiltonoperator des Gesamtsystems:

$$\hat{\tilde{H}} = \hat{T}_{K,1} + \hat{T}_{K,2} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,K} + \hat{V}_{K,K}$$

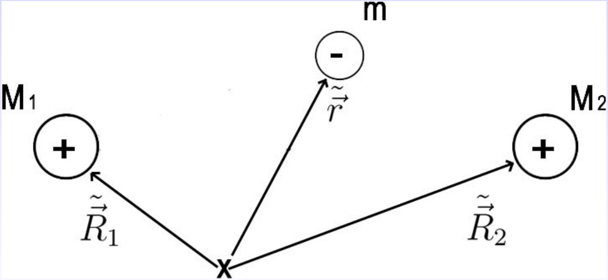


Einführung kartesischer Koordinaten

Hamiltonoperator des Gesamtsystems:

$$\hat{\tilde{H}} = \hat{T}_{K,1} + \hat{T}_{K,2} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,K} + \hat{V}_{K,K}$$

$$= \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_2^2}{2M_2} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{r}} - \tilde{\vec{R}}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{r}} - \tilde{\vec{R}}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{R}}_1 - \tilde{\vec{R}}_2|}$$

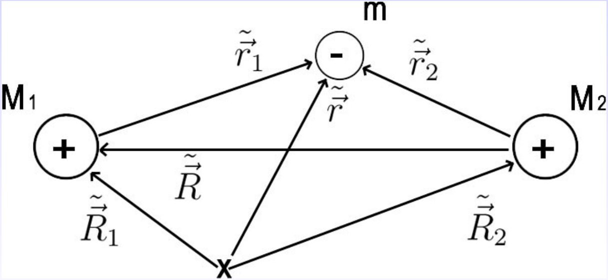


Einführung kartesischer Koordinaten

Hamiltonoperator des Gesamtsystems:

$$\hat{\tilde{H}} = \hat{T}_{K,1} + \hat{T}_{K,2} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,K} + \hat{V}_{K,K}$$

$$= \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_2^2}{2M_2} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{r}}-\tilde{\vec{R}}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{r}}-\tilde{\vec{R}}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{R}}_1-\tilde{\vec{R}}_2|}$$



$$\tilde{\vec{r}}_1 = \tilde{\vec{r}} - \tilde{\vec{R}}_1$$

$$\tilde{\vec{r}}_2 = \tilde{\vec{r}} - \tilde{\vec{R}}_2$$

$$\tilde{\vec{R}} = \tilde{\vec{R}}_1 - \tilde{\vec{R}}_2$$

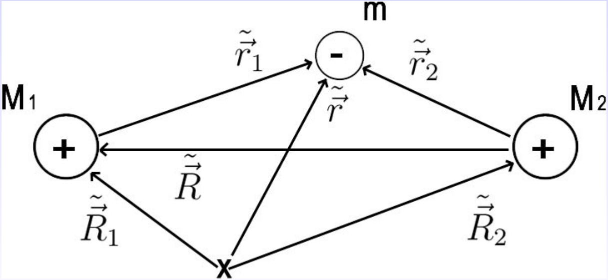
Einführung kartesischer Koordinaten

Hamiltonoperator des Gesamtsystems:

$$\hat{\tilde{H}} = \hat{T}_{K,1} + \hat{T}_{K,2} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,K} + \hat{V}_{K,K}$$

$$= \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_2^2}{2M_2} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{r}}-\tilde{\vec{R}}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{r}}-\tilde{\vec{R}}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\tilde{\vec{R}}_1-\tilde{\vec{R}}_2|}$$

$$= \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_2^2}{2M_2} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{R}}$$



$$\tilde{\vec{r}}_1 = \tilde{\vec{r}} - \tilde{\vec{R}}_1$$

$$\tilde{\vec{r}}_2 = \tilde{\vec{r}} - \tilde{\vec{R}}_2$$

$$\tilde{\vec{R}} = \tilde{\vec{R}}_1 - \tilde{\vec{R}}_2$$

Born-Oppenheimer-Näherung

Um das Problem lösen zu können: „Born-Oppenheimer-Näherung“

Born-Oppenheimer-Näherung

Um das Problem lösen zu können: „Born-Oppenheimer-Näherung“

- Betrachte Protonen als an beliebigen, festen Orten

Born-Oppenheimer-Näherung

Um das Problem lösen zu können: „Born-Oppenheimer-Näherung“

- Betrachte Protonen als an beliebigen, festen Orten
-

$$\rightarrow \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_1^2}{2M_1} = \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_2^2}{2M_2} = 0$$

Born-Oppenheimer-Näherung

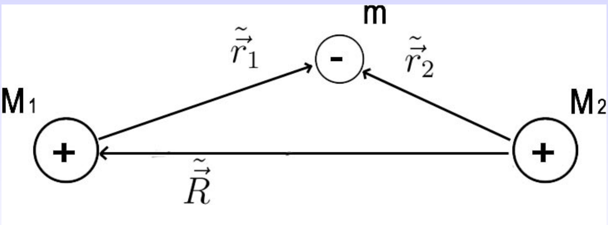
Um das Problem lösen zu können: „Born-Oppenheimer-Näherung“

- Betrachte Protonen als an beliebigen, festen Orten
- $$\rightarrow \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_1^2}{2M_1} = \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_2^2}{2M_2} = 0$$
- $\tilde{R}$ wird zum Parameter

Born-Oppenheimer-Näherung

Hamiltonoperator des Gesamtsystems:

$$\hat{\tilde{H}} = \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_2^2}{2M_2} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{R}}$$

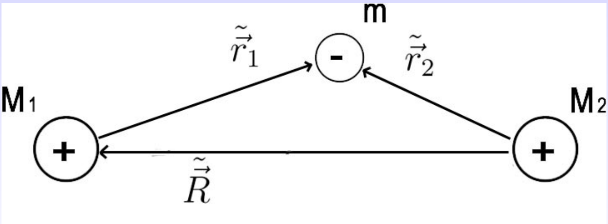


Born-Oppenheimer-Näherung

Hamiltonoperator des Gesamtsystems:

$$\hat{\tilde{H}} = \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}_2^2}{2M_2} + \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{R}}$$

$$= \frac{\hat{\tilde{\vec{p}}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\tilde{R}}$$



Atomare Einheiten

Atomare Einheiten

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}; \qquad E_{Ryd} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$$

Atomare Einheiten

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}; \qquad E_{Ryd} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$$

$$\frac{\tilde{\hat{H}}}{E_{Ryd}} =$$

Atomare Einheiten

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}; \qquad E_{Ryd} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$$

$$\frac{\tilde{\hat{H}}}{E_{Ryd}} = \frac{-8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_1} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_2} + \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{R}}$$

Atomare Einheiten

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}; \qquad E_{Ryd} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$$

$$\begin{aligned}\frac{\tilde{\hat{H}}}{E_{Ryd}} = & \frac{-8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_1} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_2} \\ & + \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{R}} \\ = & - a_B^2 \Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_1} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_2} + \frac{2a_B}{\tilde{R}}\end{aligned}$$

Atomare Einheiten

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}; \qquad E_{Ryd} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$$

$$\begin{aligned}\frac{\tilde{\hat{H}}}{E_{Ryd}} &= \frac{-8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_1} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_2} \\ &\quad + \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{R}} \\ &= -a_B^2\Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_1} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_2} + \frac{2a_B}{\tilde{R}} \qquad \tilde{r}_i = r_i \cdot a_B\end{aligned}$$

Atomare Einheiten

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}; \qquad E_{Ryd} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\tilde{\hat{H}}}{E_{Ryd}} &= \frac{-8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_1} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_2} \\
&\quad + \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{R}} \\
&= - a_B^2 \Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_1} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_2} + \frac{2a_B}{\tilde{R}} \qquad \tilde{r}_i = r_i \cdot a_B \\
&= - \Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R}
\end{aligned}$$

Atomare Einheiten

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}; \qquad E_{Ryd} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\tilde{\hat{H}}}{E_{Ryd}} =& \frac{-8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_1} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_2} \\
&+ \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{R}} \\
=& - a_B^2 \Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_1} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_2} + \frac{2a_B}{\tilde{R}} && \tilde{r}_i = r_i \cdot a_B \\
=& - \Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R} && \frac{2}{R} = const.
\end{aligned}$$

Atomare Einheiten

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}; \qquad E_{Ryd} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\tilde{\hat{H}}}{E_{Ryd}} &= \frac{-8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_1} - \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{r}_2} \\
&\quad + \frac{8\pi\varepsilon_0 a_B}{e^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \tilde{R}} \\
&= -a_B^2 \Delta_{\tilde{\vec{r}}} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_1} - \frac{2a_B}{\tilde{r}_2} + \frac{2a_B}{\tilde{R}} && \tilde{r}_i = r_i \cdot a_B \\
&= -\Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R} && \frac{2}{R} = const.
\end{aligned}$$

$$\boxed{\hat{H} = \tilde{\hat{H}} - \frac{2}{R} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}}$$

Grenzfälle

1. $R \to 0$:

Grenzfälle

1. $R \to 0$:
   - $r_1 = r_2 = r$ (in geeignetem Koordinatensystem)

Grenzfälle

1. $R \to 0$:
   - $r_1 = r_2 = r$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{4}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +2$)

Grenzfälle

1. $R \to 0$:
   - $r_1 = r_2 = r$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{4}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +2$)
   - $E_{R=0} = -\frac{Z^2}{n^2} E_{Ryd} = -\frac{4}{n^2} E_{Ryd}$

Grenzfälle

1. $R \to 0$:
   - $r_1 = r_2 = r$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{4}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +2$)
   - $E_{R=0} = -\frac{Z^2}{n^2} E_{Ryd} = -\frac{4}{n^2} E_{Ryd}$

Grenzfälle

1. $R \to 0$:
   - $r_1 = r_2 = r$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{4}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +2$)
   - $E_{R=0} = -\frac{Z^2}{n^2} E_{Ryd} = -\frac{4}{n^2} E_{Ryd}$
2. $R \to \infty$:

Grenzfälle

1. $R \to 0$:
   - $r_1 = r_2 = r$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{4}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +2$)
   - $E_{R=0} = -\frac{Z^2}{n^2} E_{Ryd} = -\frac{4}{n^2} E_{Ryd}$
2. $R \to \infty$:
   - $r_1 = r, r_2 \to \infty$ (in geeignetem Koordinatensystem)

Grenzfälle

1. $R \to 0$:
   - $r_1 = r_2 = r$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{4}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +2$)
   - $E_{R=0} = -\frac{Z^2}{n^2} E_{Ryd} = -\frac{4}{n^2} E_{Ryd}$
2. $R \to \infty$:
   - $r_1 = r, r_2 \to \infty$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +1$)

Grenzfälle

1. $R \to 0$:
   - $r_1 = r_2 = r$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{4}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +2$)
   - $E_{R=0} = -\frac{Z^2}{n^2} E_{Ryd} = -\frac{4}{n^2} E_{Ryd}$
2. $R \to \infty$:
   - $r_1 = r, r_2 \to \infty$ (in geeignetem Koordinatensystem)
   - $\hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r}$ (Wasserstoffatom mit Kernladung $Z = +1$)
   - $E_{R\to\infty} = -\frac{Z^2}{n^2} E_{Ryd} = -\frac{1}{n^2} E_{Ryd}$

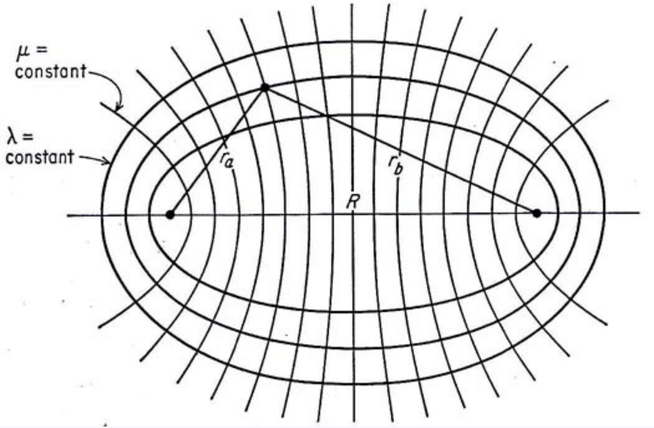
Elliptische Koordinaten

Elliptische Koordinaten

$$\mu = (r_1 - r_2)/R \quad ; \quad \lambda = (r_1 + r_2)/R \quad ; \quad \theta$$

Elliptische Koordinaten

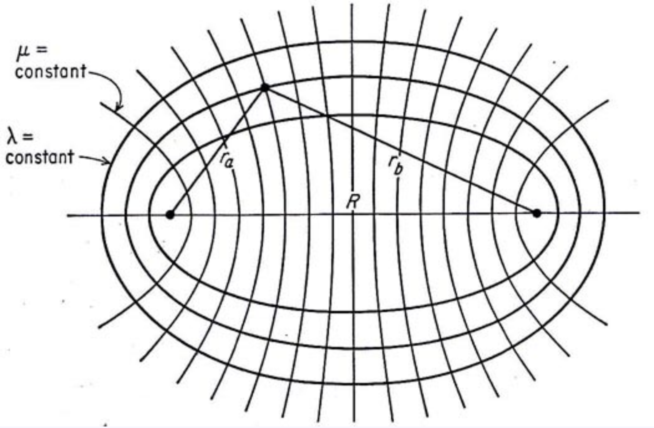
$$\mu = (r_1 - r_2)/R \qquad ; \qquad \lambda = (r_1 + r_2)/R \qquad ; \qquad \theta$$



[Slater, 1963]

Elliptische Koordinaten

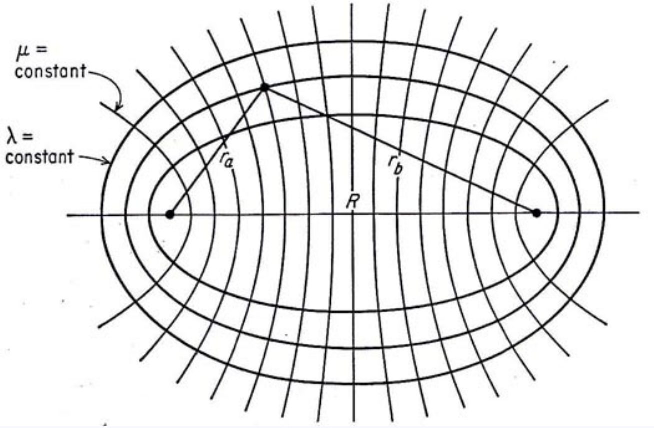
$$\mu = (r_1 - r_2)/R \in [-1, 1]; \quad \lambda = (r_1 + r_2)/R \qquad ; \quad \theta$$



[Slater, 1963]

Elliptische Koordinaten

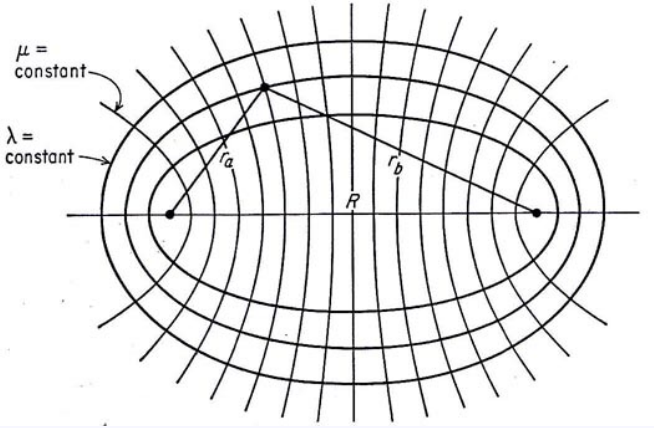
$$\mu = (r_1 - r_2)/R \in [-1, 1]; \quad \lambda = (r_1 + r_2)/R \in [1, \infty[; \quad \theta$$



[Slater, 1963]

Elliptische Koordinaten

$$\mu = (r_1 - r_2)/R \in [-1, 1]; \quad \lambda = (r_1 + r_2)/R \in [1, \infty[; \quad \theta \in [0, 2\pi[$$



[Slater, 1963]

Elliptische Koordinaten

Elliptische Koordinaten

$$\Delta_{\vec{r}} = \frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)$$

Elliptische Koordinaten

$$\Delta_{\vec{r}} = \frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)$$

Schrödingergleichung:

Elliptische Koordinaten

$$\Delta_{\vec{r}} =$$
$$\frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)$$

Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi = [-\Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}]\psi = E\psi$$

Elliptische Koordinaten

$$\Delta_{\vec{r}} = \frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1} + \frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)$$

Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi = [-\Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}]\psi = E\psi$$

$$\frac{-4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1} + \frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right) - \frac{2\psi}{r_1} - \frac{2\psi}{r_2} = E\psi$$

Elliptische Koordinaten

$$\Delta_{\vec{r}} = \frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)$$

Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi = [-\Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}]\psi = E\psi$$

$$\frac{-4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right) - \frac{2\psi}{r_1} - \frac{2\psi}{r_2} = E\psi$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4} + \underbrace{2R\lambda}_{e^- - Kern - WW}\right]\psi = 0$$

Separation in unabhängige DGL

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}]+\frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}]+[\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$
$$+\left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4}+2R\lambda\right]\psi=0$$

Separation in unabhängige DGL

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}]+\frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}]+[\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$
$$+\left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4}+2R\lambda\right]\psi=0$$

Produktansatz: $\psi = L(\lambda)M(\mu)\Theta(\theta)$

Separation in unabhängige DGL

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}]+\frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}]+[\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$
$$+\left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4}+2R\lambda\right]\psi=0$$

Produktansatz: $\psi = L(\lambda)M(\mu)\Theta(\theta)$

$$a_{\lambda,\mu}\cdot\Theta(\theta)+b_{\lambda,\mu}\cdot\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}=0$$

Separation in unabhängige DGL

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}]+\frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}]+[\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$
$$+\left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4}+2R\lambda\right]\psi=0$$

Produktansatz: $\psi = L(\lambda)M(\mu)\Theta(\theta)$

$$a_{\lambda,\mu}\cdot\Theta(\theta)+b_{\lambda,\mu}\cdot\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}=0$$

Oszillatorgleichung

Separation in unabhängige DGL

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}]+\frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}]+[\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$
$$+\left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4}+2R\lambda\right]\psi=0$$

Produktansatz: $\psi = L(\lambda)M(\mu)\Theta(\theta)$

$$\underbrace{a_{\lambda,\mu}\cdot\Theta(\theta)+b_{\lambda,\mu}\cdot\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}=0}_{\text{Oszillatorgleichung}} \qquad \rightarrow \qquad \Theta(\theta)=\Theta_0 e^{im\theta}$$

Separation in unabhängige DGL

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}] + \frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}] + [\frac{1}{\lambda^2-1} + \frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4} + 2R\lambda\right]\psi = 0$$

Produktansatz: $\psi = L(\lambda)M(\mu)\Theta(\theta)$

$$a_{\lambda,\mu}\cdot\Theta(\theta) + b_{\lambda,\mu}\cdot\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2} = 0 \quad \rightarrow \quad \Theta(\theta) = \Theta_0 e^{im\theta}$$

Oszillatorgleichung mit m ganzzahlig

Separation in unabhängige DGL

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}]+\frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}]+[\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$
$$+\left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4}+2R\lambda\right]\psi=0$$

Produktansatz: $\psi = L(\lambda)M(\mu)\Theta(\theta)$

$a_{\lambda,\mu}\cdot\Theta(\theta)+b_{\lambda,\mu}\cdot\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}=0$ $\rightarrow$ $\Theta(\theta)=\Theta_0 e^{im\theta}$

Oszillatorgleichung — mit m ganzzahlig

Außerdem, mit $p^2=-R^2E/4$:

Separation in unabhängige DGL

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}]+\frac{\partial}{\partial\mu}[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}]+[\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}]\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$
$$+\left[\frac{R^2E(\lambda^2-\mu^2)}{4}+2R\lambda\right]\psi=0$$

Produktansatz: $\psi = L(\lambda)M(\mu)\Theta(\theta)$

$$a_{\lambda,\mu}\cdot\Theta(\theta)+b_{\lambda,\mu}\cdot\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}=0 \quad \rightarrow \quad \Theta(\theta)=\Theta_0 e^{im\theta}$$

Oszillatorgleichung mit m ganzzahlig

Außerdem, mit $p^2=-R^2E/4$:

$$\frac{d}{d\lambda}[(\lambda^2-1)\frac{dL}{d\lambda}]+\left(A+2R\lambda-p^2\lambda^2-\frac{m^2}{\lambda^2-1}\right)L=0$$
$$\frac{d}{d\mu}[(1-\mu^2)\frac{dM}{d\mu}]+\left(-A+p^2\mu^2-\frac{m^2}{1-\mu^2}\right)M=0$$

Lösungsfunktionen

Lösungsfunktionen

Der weitere Lösungsweg ist recht aufwändig. Die wesentlichen Schritte sind ähnlich wie beim H-Atom.

Lösungsfunktionen

Der weitere Lösungsweg ist recht aufwändig. Die wesentlichen Schritte sind ähnlich wie beim H-Atom.

Lösungen:

Lösungsfunktionen

Der weitere Lösungsweg ist recht aufwändig. Die wesentlichen Schritte sind ähnlich wie beim H-Atom.

Lösungen:

$M(l, m, p, \mu) = \sum_s f_s(l, m, p) P^m_{m+s}(\mu)$

$L(\lambda) = (\lambda^2 - 1)^{m/2}(1 + \lambda)^{R/p-m-1} e^{-p\lambda} \sum_t g_t \left(\frac{\lambda-1}{\lambda+1}\right)^t$

$\Theta(\theta) = e^{im\theta}$

Nomenklatur

Die Lösungen werden näher klassifiziert.

Nomenklatur

Die Lösungen werden näher klassifiziert.
1. Nach der Anzahl der Symmetrien bei Rotation um die Kernverbindungslinie:

Nomenklatur

Die Lösungen werden näher klassifiziert.
1. Nach der Anzahl der Symmetrien bei Rotation um die Kernverbindungslinie:

$$|m| = 0 \leftrightarrow \sigma$$

Nomenklatur

Die Lösungen werden näher klassifiziert.
1. Nach der Anzahl der Symmetrien bei Rotation um die Kernverbindungslinie:

$$|m| = 0 \leftrightarrow \sigma$$
$$|m| = 1 \leftrightarrow \pi$$

Nomenklatur

Die Lösungen werden näher klassifiziert.
1. Nach der Anzahl der Symmetrien bei Rotation um die Kernverbindungslinie:

$$|m| = 0 \leftrightarrow \sigma$$
$$|m| = 1 \leftrightarrow \pi$$
$$|m| = 2 \leftrightarrow \delta$$

Nomenklatur

Die Lösungen werden näher klassifiziert.
1. Nach der Anzahl der Symmetrien bei Rotation um die Kernverbindungslinie:

$$|m| = 0 \leftrightarrow \sigma$$
$$|m| = 1 \leftrightarrow \pi$$
$$|m| = 2 \leftrightarrow \delta$$

Nomenklatur

Die Lösungen werden näher klassifiziert.
1. Nach der Anzahl der Symmetrien bei Rotation um die Kernverbindungslinie:

$$|m| = 0 \leftrightarrow \sigma$$
$$|m| = 1 \leftrightarrow \pi$$
$$|m| = 2 \leftrightarrow \delta$$

2. Nach der Parität bei Spiegelung am Mittelpunkt der Kernverbindungslinie in ungerade (Parität (-1)) und gerade (Parität $(+1)$) Zustände.

Nomenklatur

Die Lösungen werden näher klassifiziert.
1. Nach der Anzahl der Symmetrien bei Rotation um die Kernverbindungslinie:

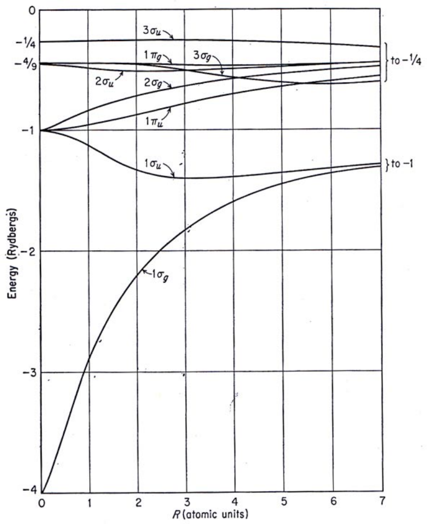
$$|m| = 0 \leftrightarrow \sigma$$

$$|m| = 1 \leftrightarrow \pi$$

$$|m| = 2 \leftrightarrow \delta$$

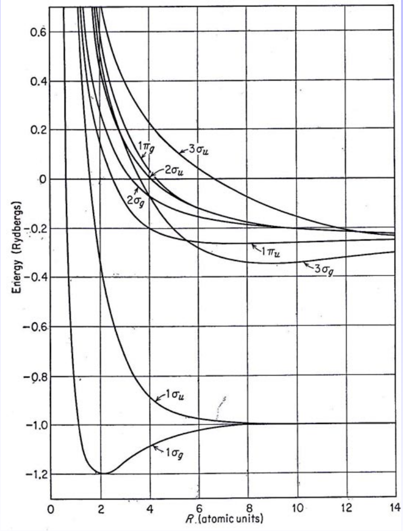
2. Nach der Parität bei Spiegelung am Mittelpunkt der Kernverbindungslinie in ungerade (Parität (-1)) und gerade (Parität (+1)) Zustände.
3. Analog nach der Parität bei Spiegelung an der Mittelpunktsebene der Kernverbindungslinie. Bei Parität (-1) wird der Zustand mit einem „*“ gekennzeichnet.

Energiespektrum ohne Kern-Kern-Wechselwirkung



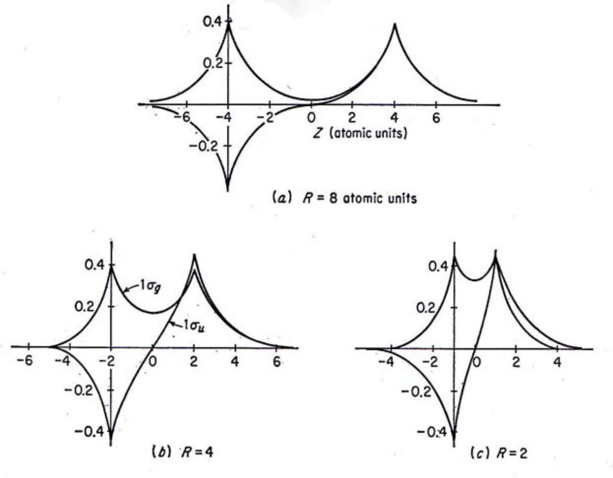
[Slater, 1963]

Energiespektrum mit Kern-Kern-Wechselwirkung



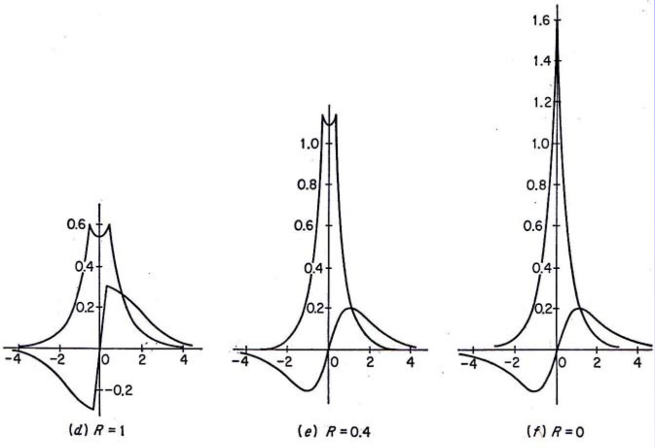
[Slater, 1963]

Wellenfunktion



normierte H_2^+-Wellenfunktion $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ [Slater, 1963]

Wellenfunktion



normierte H_2^+-Wellenfunktion $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ [Slater, 1963]

Fazit

Das elektronische Problem des H_2^+-Molekülion ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung exakt lösbar.

Fazit

Das elektronische Problem des H_2^+-Molekülion ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung exakt lösbar.
Anhand dieser Lösung lässt sich nachvollziehen, wie stabile Bindungszustände (energetisch) begründet sein können.

Fazit

Das elektronische Problem des H_2^+-Molekülion ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung exakt lösbar.
Anhand dieser Lösung lässt sich nachvollziehen, wie stabile Bindungszustände (energetisch) begründet sein können.
Die exakte Lösung kann zur Überprüfung von Näherungsverfahren verwendet werden, die für kompliziertere Moleküle nötig sind.

Literaturverzeichnis

John C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 1 (Electronic Structure of Molecules)
McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1963

Literaturverzeichnis

- John C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 1 (Electronic Structure of Molecules)
  McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1963
- Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloe: Quantenmechanik, Band 2 (3. Auflage)
  de Gruyter, Berlin 2007

Literaturverzeichnis

- John C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 1 (Electronic Structure of Molecules) McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1963
- Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloe: Quantenmechanik, Band 2 (3. Auflage) de Gruyter, Berlin 2007
- Henry Eyring, Douglas Henderson, Wilhelm Jost: Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Volume V (Valency) Academic Press, New York 1970

Literaturverzeichnis

- John C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 1 (Electronic Structure of Molecules)
  McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1963
- Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloe: Quantenmechanik, Band 2 (3. Auflage)
  de Gruyter, Berlin 2007
- Henry Eyring, Douglas Henderson, Wilhelm Jost: Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Volume V (Valency)
  Academic Press, New York 1970
- George Arfken: Mathematical Methods for Physicists
  Academic Press, New York 1966

Danke!

An dieser Stelle bedanke ich mich für Ihre Aufmerksamkeit.