Aufgabe 45: Der anharmonische Oszillator: Morsepotential (12 Punkte)

Für das adiabatische Potential in einem zweiatomigen Molekül ist das Morsepotential

$$V(R) = V_0 \left\{ \mathrm{e}^{-2\alpha(R-R_0)} - 2\,\mathrm{e}^{-\alpha(R-R_0)} \right\}$$

mit $V_0 > 0$ ein realistischer Ansatz. Für das H_2-Molekül gilt z. B. $\alpha \cong 1.44/R_0$ mit $R_0 = 1.4\ a_B$.

a) Diskutieren Sie das Potential. Entwickeln Sie es dazu auch bis zur dritten Ordnung in $(R - R_0)$. Skizzieren oder zeichnen Sie das Potential.

b) Lösen Sie die stationäre Schrödingergleichung für den Drehimpuls $L = 0$ (keine Molekülrotation) mit dem Ansatz

$$\chi(\mathbf{R}) = \frac{\varphi(z)}{R}\, Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)$$

mit

$$z = \mathrm{e}^{-\alpha(R-R_0)} \qquad \text{und} \qquad \lim_{z\to 0} \frac{\varphi(z)}{z} = 0\ .$$

Setzen Sie zur Vereinfachung der Schreibweise

$$E = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\beta^2 < 0 \qquad \text{und} \qquad V_0 = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\gamma^2\ .$$

Zeigen Sie, dass die auf

$$\varphi''(z) + \frac{1}{z}\varphi'(z) - \gamma^2\left(1 - \frac{2}{z}\right)\varphi(z) - \frac{\beta^2}{z^2}\varphi(z) = 0 \tag{1}$$

führt.

c) Betrachten Sie nun die Asymptotik für $z \to \infty$ und $z \to 0$ und fassen Sie die beiden resultierenden Faktoren mit einer Funktion $g(z)$ zum Gesamtansatz für die Wellenfunktion zusammen. Dies führt auf die Differentialgleichung

$$z\,g''(z) + \{2\beta + 1 - 2\gamma z\}\, g'(z) - \gamma\, \{2\beta - 2\gamma + 1\}\, g(z) = 0\ . \tag{2}$$

d) Lösen Sie die Differentialgleichung (2) mit Hilfe eines Potenzreihenansatzes

$$g(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k$$

und bestimmen Sie das Schwingungsspektrum aus der Abbruchbedingung für die Potenzreihe.

e) Diskutieren Sie die von der Anharmonizität des Potentials bewirkten Abweichungen vom harmonischen Spektrum.

Hinweis: Verwenden Sie für den Radialteil des $\Delta_{\mathbf{R}}$-Operators die Variante

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{\partial^2}{\partial R^2}\cdot R\ .$$

Aufgabe 46: Rotations-Vibrations-Spektrum (6 Punkte)

Das Potential aus Aufgabe 45 soll jetzt in harmonischer Näherung für beliebige Drehimpulse behandelt werden.

a) Formulieren Sie die Schrödingergleichung in harmonischer Näherung (unter Beachtung des Hinweises zu Aufgabe 45) und verwenden Sie als Ansatz

$$\chi(\mathbf{R}) = \frac{\psi(u)}{R} Y_{L,M}(\vartheta, \varphi) \qquad \text{mit} \qquad u := R - R_0 \ .$$

b) Welche verschiedenen Anregungen der Kernbewegungen sind möglich und welcher Term koppelt diese? Entwickeln Sie den Kopplungsterm bis zur Ordnung $(u/R_0)^3$.

c) Geben Sie die Vibrations- und Rotationsniveaus an für den Fall, dass das System entkoppelt. Folgende Bezeichnungen erweisen sich für das Weitere als nützlich:

$$\Theta_0 = \mu R_0^2 \ , \qquad B_0 = \hbar^2/2\,\Theta_0 \ , \qquad E_0(L) = B_0 \, L\,(L+1) \ .$$

d) Welche der unter b) gefundenen Kopplungsterme lassen sich leicht exakt behandeln und welchen Effekt haben sie auf die Spektren?

e) Welche für das Molekül relevante Basisinformation kann man spektroskopisch aus benachbarten Rotationsübergängen gewinnen? Verwenden Sie die Näherung der entkoppelten Anregungen.

f) Skizzieren Sie das Spektrum.

Aufgabe 47: Green'sche Funktion eines freien Teilchens (6 Punkte)

Die Green'sche Funktion für ein freies Teilchen der Energie $E = \hbar^2 k^2/2\,m$ wird durch die Beziehung

$$(\Delta_{\mathbf{r}_1} + k^2)\, G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

definiert.

a) Zeigen Sie durch Anwendung des inversen Operators $\{\Delta_{\mathbf{r}_1} + k^2\}^{-1}$ auf die Fouriertransformierte der Delta-Funktion, dass die Green'sche Funktion nur von $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ abhängt.

b) Berechnen Sie die Green'sche Funktion. Das unter a) resultierende Integral ist zunächst gar nicht definiert. Dennoch können die Winkelintegrationen leicht ausgeführt werden. Das verbleibende Integral über $d\,q$ kann mit Hilfe des Residuensatzes ausgeführt werden.

Hinweis: Um sicherzustellen, dass $G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ im Unendlichen eine auslaufende Welle beschreibt (Ausstrahlungsbedingung), muss der Pol bei $q = k$ auf dem Integrationsweg so umgangen werden, dass er im Integrationsgebiet liegt.