

Aufgabe 25: Koopmanns-Theorem

[4 Punkte]

Im Rahmen der Hartree-Fock-Näherungen ist die Gesamtenergie von N Elektronen (inklusive der Kern-Kern-Wechselwirkung U_{KK}) durch

$$E_{\text{HF}}^{\text{el}}(N) = \sum_{j=1}^N A_j + \frac{1}{2} \sum_{j,j'=1}^N B_{jj'} + U_{\text{KK}}$$

gegeben. Dabei gilt mit den Einteilchenorbitalen $\varphi_{\alpha_j}(\vec{r}, \vec{s}) = \chi_{n_j}(\vec{r}) \phi_{m_{s_j}}(\vec{s})$

$$A_j = \langle \varphi_{\alpha_j} | \hat{H} | \varphi_{\alpha_j} \rangle \quad \text{und} \quad B_{jj'} = \langle \varphi_{\alpha_j} \varphi_{\alpha_{j'}} | W | \varphi_{\alpha_j} \varphi_{\alpha_{j'}} \rangle - \langle \varphi_{\alpha_j} \varphi_{\alpha_{j'}} | W | \varphi_{\alpha_{j'}} \varphi_{\alpha_j} \rangle$$

mit

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \quad \text{und} \quad W(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

Sei $E^{\text{el}}(N-1, \alpha_l)$ die entsprechende Energie eines Systems, bei dem gegenüber $E_{\text{HF}}^{\text{el}}(N)$ ein Elektron im Zustand φ_{α_l} fehlt. Näherungsweise seien die Einteilchenzustände φ_{α_j} für beide Systeme gleich. Zeigen Sie, dass in diesem Fall die Differenz der beiden Gesamtenergien gleich dem Lagrangeparameter λ_{α_l} (siehe Vorlesung) ist.

Hinweis: Stellen Sie zunächst λ_{α_l} durch A_l und B_{lj} dar.

Aufgabe 26: van der Waals-Wechselwirkung

[10 Punkte]

- a) [6P] In einem einfachen eindimensionalen Modell zur Beschreibung der van der Waals-Wechselwirkung werden zwei Atome durch zwei harmonische Oszillatoren approximiert, bei denen jeweils ein Elektron mit Ladung $-e$ relativ zu einem ruhenden Kern mit Ladung $+e$ schwingt.



Der Hamiltonoperator dieses Systems hat die Form

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2} k x_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2} k x_2^2.$$

- i) [2P] Geben Sie den Hamiltonoperator \hat{H}_1 der Coulombwechselwirkung zwischen den vier Ladungen an und zeigen Sie, dass \hat{H}_1 für Auslenkungen x_j die die klein gegenüber R sind, in

$$\hat{H}_1 = -\lambda x_1 x_2 \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} \quad \text{übergeht.}$$

- ii) [2P] Der Gesamthamiltonoperator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ beschreibt die gekoppelte Schwingung von zwei Oszillatoren. Durch Verwendung der *Normalkoordinaten* $x_{a/b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 \pm x_2)$ und zugehörige Impulse $\hat{p}_{a/b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_1 \pm \hat{p}_2)$ lassen sich die Schwingungen entkoppeln. Berechnen Sie die Eigenwerte von \hat{H} .

iii) [2P] Wie groß ist im Grundzustand die Energieänderung durch die Wechselwirkung zwischen den Atomen? Entwickeln Sie dazu die Energiedifferenz bis zur zweiten Ordnung in λ .

b) [4P] Betrachten Sie jetzt die van der Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen im Grundzustand. Die Atomkerne haben den Abstand $\vec{R} = (0, 0, R)$ und werden als ruhend angenommen. Der Hamiltonoperator

$$\hat{H}_0^H = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

beschreibt die zwei ungekoppelten Atome.

Der Operator \hat{H}_1^H , der die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Atomen beschreibt, hat die Form (Dipol-Dipol-Wechselwirkung)

$$\hat{H}_1^H = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{d}_1 \cdot \vec{R})(\vec{d}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \right).$$

Dabei sind $\vec{d}_1 = -e\vec{r}_1$ und $\vec{d}_2 = -e\vec{r}_2$ die Dipolmomente der beiden Elektronen.

- i) [1P] Geben Sie diesen Operator in kartesischen Koordinaten an.
- ii) [1P] Im Grundzustand ist der Ortsanteil der Eigenfunktion von \hat{H}_0^H durch ein Produkt der Eigenfunktionen $\varphi_{100}(\vec{r}_j)$ der beiden Wasserstoffatome gegeben. Begründen Sie, warum in der ersten Ordnung Störungstheorie der Beitrag von \hat{H}_1^H verschwindet.
- iii) [2P] Betrachten Sie jetzt die zweite Ordnung der Störungstheorie und beantworten Sie ohne umfangreiche Rechnungen folgende Fragen: Mit welcher Potenz tritt der Faktor $1/R$ im Ergebnis auf? Welches Vorzeichen hat dieser Beitrag der Störungstheorie? Begründen Sie Ihre Antworten.

Aufgabe 27: Rotations-Vibrations-Kopplung

[6 Punkte]

Für ein zweiatomiges Molekül wird der radiale Anteil der Relativbewegung der beiden Kerne durch die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{\text{eff}}(R) \right) w(R) = E w(R) \quad \text{mit} \quad V_{\text{eff}}(R) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + V(R)$$

beschrieben. Dabei ist μ die reduzierte Masse der Kerne. Die potentielle Energie $V(R)$ besitzt bei $R = R_0$ ein Minimum. Für die Entwicklung nach dem Abstand $u = R - R_0$ betrachten wir die Form $V(R_0 + u) = V_0 + \frac{1}{2} k u^2 + \gamma u^4$. Dabei sind γ und k Konstanten.

- a) [1P] Entwickeln Sie (für kleine ℓ) den Drehimpulsterm bis zur Ordnung u^2 .
- b) [1P] Für

$$V_{\text{eff}}(R_0 + u) = V_0 + \frac{1}{2} k u^2 + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R_0^2}$$

lässt sich die Schrödingergleichung exakt lösen. Geben Sie die resultierende Energie an.

- c) [4P] Berücksichtigen Sie die Beiträge der anderen Terme durch die Störungstheorie (bezogen auf die Lösung unter b) und jeweils bis zur ersten nicht verschwindenden Ordnung). Dabei können Sie teilweise auf Ergebnisse vorheriger Übungsaufgaben und der Vorlesung zurückgreifen. Diskutieren Sie Ihr Resultat.