

Übungen zur Vorlesung Fortgeschrittene Theoretische Chemie A

Es soll das elektronische Absorptionsspektrum in Condon-Näherung berechnet werden. Der Absorptionsquerschnitt ist gegeben als

$$\sigma(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi_0 | e^{\frac{-i}{\hbar} \hat{H}_e t} | \Psi_0 \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_0 + E) t} \quad (1)$$

Wobei $\hat{H}_e = \hat{T} + V_e$ der Hamiltonoperator der Schwingungsbewegung im angeregten Zustand und $\hat{H}_0 = \hat{T} + V_0$ der Hamiltonoperator im Grundzustand ist. Weiter gilt

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (2)$$

15. Drücken Sie \hat{H}_e durch \hat{H}_0 , V_e und V_0 aus.
16. Zeigen Sie durch Taylorentwicklung bis zweite Ordnung, dass

$$e^{\frac{-i}{\hbar} (\hat{A} + \hat{B}) t} = e^{\frac{-i}{2\hbar} \hat{A} t} e^{\frac{-i}{\hbar} \hat{B} t} e^{\frac{-i}{2\hbar} \hat{A} t} + O(t^3) \quad (3)$$

gilt.

17. Zeigen Sie nun:

$$\sigma(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi_0 | e^{\frac{-i}{\hbar} (V_e - V_0) t} | \Psi_0 \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E t}. \quad (4)$$

18. Führen Sie die zeitliche Integration durch und interpretieren Sie das Ergebnis. Überlegen Sie sich, welche Näherungen für das Potential des Grundzustands und des angeregten Zustands nötig und vernünftig sind um die zeitliche Integration durchzuführen? Welche Näherungen sind sie insgesamt eingegangen?
19. Betrachten Sie ein einfaches Potentialmodell im Eindimensionalen:

$$V_e = E_e + ax + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (5)$$

$$V_0 = E_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (6)$$

Berechnen Sie $\Delta V = V_e(x) - V_0(x)$. Zeigen Sie, dass dann das Absorptionsspektrum unmittelbar mit Hilfe der Grundzustandswellenfunktion berechnet werden kann.