

Übung zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. **Anwendung der Hartree-Methode auf die Schwingungszustände des HCN-Moleküls.**

Der Hamiltonoperator ist nach Blatt 2 gegeben als

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_R + \hat{H}_r + \hat{V}_{\text{WW}} \quad \text{mit} \quad \hat{V}_{\text{WW}} = -\alpha k_{\text{HC}} r R, \\ \hat{H}_R + \hat{V}_R^{\text{eff}} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} k_{\text{HC}} (R - \alpha \bar{r} - r_{\text{HC}}^0)^2 - \frac{1}{2} \alpha^2 k_{\text{HC}} \bar{r}^2 - \alpha k_{\text{HC}} r_{\text{HC}}^0 \bar{r}, \\ \hat{H}_r + \hat{V}_r^{\text{eff}} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} (k_{\text{CN}} + \alpha^2 k_{\text{HC}}) \left[r - \frac{k_{\text{CN}} r_{\text{CN}}^0 + \alpha k_{\text{HC}} (\bar{R} - r_{\text{HC}}^0)}{k_{\text{CN}} + \alpha^2 k_{\text{HC}}} \right]^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \frac{\{k_{\text{CN}} r_{\text{CN}}^0 + \alpha k_{\text{HC}} (\bar{R} - r_{\text{HC}}^0)\}^2}{k_{\text{CN}} + \alpha^2 k_{\text{HC}}} + \frac{1}{2} k_{\text{CN}} (r_{\text{CN}}^0)^2. \end{aligned}$$

(Siehe Blatt 1 für die Bedeutung von μ_r , μ_R und α .)

Die Wellenfunktion sei im Rahmen der Hartree-Methode approximiert als

$$\Psi(R, r) = \phi^{(R)}(R) \phi^{(r)}(r).$$

- (a) Lösen Sie die Hartree-Gleichungen für den Grundzustand wie in der Vorlesung besprochen auf iterative Weise. Verwenden Sie die Startfunktionen

$$\begin{aligned} \phi^{(r)}(r) &= \chi_0^{(r)}(r - r_{\text{CN}}^0) \quad \text{und} \\ \phi^{(R)}(R) &= \chi_0^{(R)}(R - \alpha r_{\text{CN}}^0 - r_{\text{HC}}^0) \end{aligned}$$

wobei $\chi_j^{(r)}(x)$ bzw. $\chi_i^{(R)}(x)$ die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators mit $m = \mu_r$ und $\omega = \sqrt{\frac{k_{\text{CN}} + \alpha^2 k_{\text{HC}}}{\mu_r}}$ bzw. $m = \mu_R$ und $\omega = \sqrt{\frac{k_{\text{HC}}}{\mu_R}}$ sind.

(Hinweis: Benutzen Sie, analog zur Teilaufgabe 1(b) auf Blatt 1, geeignete Substitutionen. Verwenden Sie zur Berechnung von \bar{r} und \bar{R} , die Integrale von Blatt 2).

- (b) Berechnen Sie die Grundzustandsenergie bezüglich des Potentialminimums in der Hartree-Näherung (in Wellenzahlen) und vergleichen Sie mit dem exakten Resultat und dem Ergebnis in adiabatischer Näherung (siehe Teilaufgabe 1(e) auf Blatt 1).

- (c) Berechnen Sie die mean-field-Potentiale $\widehat{V}_r^{\text{eff}}$ und $\widehat{V}_R^{\text{eff}}$ mit den angeregten Einteilchenfunktionen

$$\phi^{(R)}(R) = \chi_i^{(R)}(R - \alpha r_{\text{CN}}^0 - r_{\text{HC}}^0)$$

und

$$\phi^{(r)}(r) = \chi_j^{(r)}(r - r_{\text{CN}}^0).$$

Zeigen Sie, dass in diesem speziellen Fall die mean-field-Potentiale nicht von den Anregungszahlen i und j abhängen.

Prinzip dasselbe

- (d) Berechnen Sie die Energien der angeregten Zustände (in Wellenzahlen) in der Hartree-Näherung und vergleichen Sie das Resultat mit der exakten Lösung (siehe Teilaufgabe 1(e) auf Blatt 1) und mit dem Ergebnis in adiabatischer Näherung.

2. Vertauschungsoperatoren

- (a) Zeigen Sie, dass der paarweise Vertauschungsoperator \widehat{p}_{ij} im N-Teilchen-Hilbertraum ein hermitescher Operator ist.

$$(\text{Hinweis: Betrachten sie } \langle \Phi | \widehat{p}_{ij} | \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^N} \Phi^*(x_1, \dots, x_N) \widehat{p}_{ij} \Psi(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N.)$$

- (b) Zeigen sie, dass gilt:

Seien \widehat{A} , \widehat{p}_{ij} und \widehat{P} Operatoren auf dem N-Teilchen-Hilbertraum. Wenn der Operator \widehat{A} mit allen paarweisen Vertauschungsoperator \widehat{p}_{ij} kommutiert, kommutiert er auch mit jedem Permutationsoperator \widehat{P} .

- (c) Zeigen Sie die folgenden Eigenschaften symmetrisierter Wellenfunktionen $\Psi_n^{(+)}$ und antisymmetrisierter Wellenfunktionen $\Psi_n^{(-)}$: (*Hinweis: Nutzen Sie die Eigenschaften der Operatoren \widehat{p}_{ij} .*)

- i. $\langle \Psi_n^{(+)} | \Psi_n^{(-)} \rangle = 0$
- ii. $\langle \Psi_n^{(+)} | \widehat{A} | \Psi_n^{(-)} \rangle = 0$