

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. Konvergenz von Störreihen

Wir betrachten den folgenden eindimensionalen anharmonischen Oszillator:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}\hat{x}^2 + \frac{\gamma}{4!}\hat{x}^4$$

Hamiltonoperatoren dieser Art werden verwendet um Schwingungsspektren von Molekülen zu berechnen. Eine geschlossene analytische Lösung für die Eigenzustände dieses Hamiltonoperators ist nicht bekannt. Deshalb müssen Näherungsverfahren, wie zum Beispiel Störungstheorie, zur Bestimmung der Eigenzustände genutzt werden.

- Benutzen Sie die bekannte Lösung des harmonischen Oszillators und dessen Leiteroperatoren, um die Energiekorrektur für den Grundzustand in 1. und 2. Ordnung Störungstheorie zu bestimmen.
- Aus der Literatur [C.M. Bender, T.T Wu, Phys. Rev. D7 (1973), 1620] sei bekannt, dass für große Ordnungen $m \gg 1$ folgende Beziehung gelte:

$$E_0^{(m)} \sim \sqrt{2\pi m} \left(-\frac{3m}{4e}\right)^m$$

Welche Konsequenz hat dies für die Konvergenz der Störungsreihe? Skizzieren Sie dazu das gesamte Potential für $\gamma \geq 0$ und $\gamma < 0$.

2. Closed shell Hartree-Fock

In einem Paper, welches 2010 in *Physical Review A* erschien, wurde das Verhalten von Fermionen mit harmonischer Wechselwirkung in einer harmonischen Falle untersucht. Betrachten Sie den Fall zweier Elektronen. Der Hamilton-Operator lautet in massen- und frequenzgewichteten Einheiten:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2} + \frac{x_1^2}{2} + \frac{\hat{p}_2^2}{2} + \frac{x_2^2}{2} + \alpha(x_1 - x_2)^2 \quad (1)$$

- Drücken Sie den Hamiltonoperator in Aufsteigern (a_1^\dagger, a_2^\dagger) und Vernichtern (a_1, a_2) aus.
- Geben Sie die Lösungen des wechselwirkungsfreien Hamilton-Operators an. Verwenden Sie die Eigenfunktionen $\chi_n(x)$ des massen- und frequenzgewichteten harmonischen Oszillators.
(Hinweis: Beachten Sie, dass die Spin-Kombinationen up-up, up-down und down-down existieren.)

- (c) Geben Sie die *closed-shell*-Lösungen des wechselwirkungsfreien Hamilton-Operators an.
- (d) Stellen Sie den closed-shell Fock-Operator auf.
(*Hinweis: Nutzen Sie für die Berechnung der Matrixelemente Erzeuger und Vernichter.*)
- (e) Bestimmen Sie die Lösung des Hamilton-Operators mit Wechselwirkung näherungsweise per Hartree-Fock-SCF-Verfahren mit einer Iteration. Nutzen Sie als Basis die zwei *closed-shell*-Lösungen des wechselwirkungsfreien Hamilton-Operators mit der geringsten Energie.