Lösungen des Übungsblattes 7 zur Vorlesung Theoretische Chemie I
WS 2018/19 – Übungsblatt 7

1. Die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators

   a) Da die potentielle Energie $V = \frac{1}{2}kx^2$ ist, ist der Hamiltonoperator für den harmonischen Oszillator die Masse m und die Kraftkonstante k in einer Raumdimension

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\end{aligned} \tag{1}$$

   b) Unter Verwendung der Substitutionen

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

   in Gl.(1) wird den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\left(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}y\right)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}y\right)^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{m\omega}{\hbar}\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y^2} + \frac{1}{2}\cdot m\omega^2\cdot\frac{\hbar}{m\omega}y^2 \\ &= -\frac{\hbar\omega}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} + \frac{\hbar\omega}{2}y^2\end{aligned} \tag{2}$$

   Die Schrödingergleichung ist jetzt

$$\left[-\frac{\hbar\omega}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} + \frac{\hbar}{2}y^2\right]\Psi(y) = E\Psi(y)$$

   Multiplieren Sie beide Seiten der Gleichung durch $\frac{2}{\hbar\omega}$

$$\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} + y^2\right]\Psi(y) = \frac{2E}{\hbar\omega}\Psi(y)$$

$$\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} + y^2\right)\Psi(y) - \lambda\Psi(y) = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} - y^2 + \lambda\right)\Psi(y) = 0 \tag{3}$$

c) Betrachten Sie

$$\Psi(y) = Ne^{-\frac{y^2}{2}}$$

wobei, N eine Normierungskonstante ist. Die Exponentialfunktion ist also bereits eine Lösung für die Schrödingergleichung (3):

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} - y^2 + \lambda\right) Ne^{-\frac{y^2}{2}} &= N\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left(-ye^{-\frac{y^2}{2}}\right) - Ny^2e^{-\frac{y^2}{2}} + N\lambda e^{-\frac{y^2}{2}} \\
&= Ny^2e^{-\frac{y^2}{2}} - Ne^{-\frac{y^2}{2}} - Ny^2e^{-\frac{y^2}{2}} + N\lambda e^{-\frac{y^2}{2}} \\
&= (\lambda - 1)Ne^{-\frac{y^2}{2}} \stackrel{!}{=} 0
\end{aligned}$$

Daher ist $e^{-\frac{y^2}{2}}$ eine Eigenfunktion für den Fall $\lambda = 1$. Dann können wir in Kombination mit der exponentiellen Eigenfunktion eine komplexere Wellenfunktion konstruieren. So ist es jetzt sinnvoll, einen Produktansatz für die Wellenfunktion in der vollständigen Schrödingergleichung (3) anzunehmen:

$$\Psi(y) = f(y)e^{-\frac{y^2}{2}}$$

wobei $f(y)$ eine unbekannte Funktion ist. Die Ersetzung des Ansatzes in die vollständige Schrödingergleichung [Gl.(3)] ergibt die folgende Gleichung:

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} - y^2 + \lambda\right) f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left\{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left[f(y)e^{-\frac{y^2}{2}}\right]\right\} - y^2f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} + \lambda f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left[f'(y)e^{-\frac{y^2}{2}} - yf(y)e^{-\frac{y^2}{2}}\right] - y^2f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} + \lambda f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} = 0$$

$$-yf'(y)e^{-\frac{y^2}{2}} + f''(y)e^{-\frac{y^2}{2}} + y^2f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} - f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} - yf'(y)e^{-\frac{y^2}{2}} - y^2f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} + \lambda f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} = 0$$

$$f''(y)e^{-\frac{y^2}{2}} - 2yf'(y)e^{-\frac{y^2}{2}} + \lambda f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} - f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} = 0$$

$$\therefore \left[f''(y) - 2yf'(y) + (\lambda - 1)f(y)\right] e^{-\frac{y^2}{2}} = 0 \tag{4}$$

Daher wird die Hermitesche Differentialgleichung

$$f''(y) - 2yf'(y) + (\lambda - 1)f(y) = 0$$

als Bestimmungsgleichung für $f(y)$ erhalten.

d) λ ist eine ungerade natürliche Zahl, dh $\lambda = 2v + 1$ mit $v = 0, 1, 2, ...$

$$E = \lambda\frac{\hbar\omega}{2} = (2v + 1)\frac{\hbar\omega}{2} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad v = 0, 1, 2, ... \tag{5}$$

2. $m = 2 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$, $\hbar = 1 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$, und $1\,\mathrm{eV} = 2 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$.

$$
\begin{aligned}
\kappa^{-1} &= \frac{\hbar}{\sqrt{2m\,(V_0 - E)}} = \frac{1 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}}{\sqrt{2 \cdot \left(2 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}\right) \cdot (3-1) \times 2 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}}} \\
&= \frac{1 \times 10^{-34}\,\mathrm{kgm^2s^{-2}s}}{\sqrt{\left(4 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}\right) \cdot \left(4 \times 10^{-19}\,\mathrm{kgm^2s^{-2}}\right)}} \\
&= \frac{1 \times 10^{-34}\,\mathrm{kgm^2s^{-1}}}{\sqrt{16 \times 10^{-46}\,\mathrm{kg^2m^2s^{-2}}}} = \frac{1 \times 10^{-34}\,\mathrm{kgm^2s^{-1}}}{4 \times 10^{-23}\,\mathrm{kgms^{-1}}} \\
&= 0.25 \times 10^{-11}\,\mathrm{m} = 0.025\,\text{Å}
\end{aligned}
\tag{6}
$$