

## Übungen zur Vorlesung Fortgeschrittene Theoretische Chemie A

3. (a) Geben Sie die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen für den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}(x - x_0)^2 + E_0 \quad (1)$$

an. Nutzen Sie dazu die Eigenfunktionen  $\phi_n(x)$  des massen- und frequenzgewichteten harmonischen Oszillators:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}x^2\right) \phi_n(x) = \hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)\phi_n(x) \quad (2)$$

- (b) Bestimmen Sie die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\alpha^2 x^2}{2} + \beta x + \gamma. \quad (3)$$

- (c) Betrachten Sie die Relativbewegung in einem zweiatomigen Molekül mit dem Potential  $V(r) = \frac{\mu\omega^2}{2}(r - r_0)^2$ , wobei  $\mu$  die reduzierte Masse ist. Das Zentrifugalpotential soll jenseits der Näherung des starren Rotators behandelt werden. Entwickeln Sie dazu das Zentrifugalpotential

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \quad (4)$$

in einer Taylorreihe um  $r_0$  und brechen Sie die Entwicklung nach der zweiten Ordnung ab. Bestimmen Sie die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen des sich dadurch ergebenden Hamiltonoperators.

- (d) Wie verändern sich in der obigen Beschreibung die Gleichgewichtslage (bzw. der Ortserwartungswert) in Abhängigkeit zu  $l$ ? Diskutieren Sie die physikalische Bedeutung des Ergebnisses.  
Wie hängt die Rotations-Schwingungs-Kopplung von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  ab?

4. Betrachten Sie die Moleküle  $D_2$  und HD (D hat einen Kernspin von 1). Welche Rotationsniveaus existieren für diese Moleküle bei den möglichen Kernspinzuständen?