Theoretische Chemie
Prof. Dr. Uwe Manthe

Blatt 7

Übungen zur Vorlesung
Theoretische Chemie I

1. Der Hamiltonoperator des eindimensionalen harmonischen Oszillators ist gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2.$$

$|\Psi_n\rangle$ seien die Eigenzustände von $\hat{H}$.

(a) Berechnen Sie die Matrixelemente $\langle\Psi_n|\hat{a}|\Psi_m\rangle$, $\langle\Psi_n|\hat{a}^\dagger|\Psi_m\rangle$, wobei $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ die in der Vorlesung eingeführten Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren bezeichnen.

(b) Drücken Sie den Ortsoperator $\hat{x}$ sowie den Impulsoperator $\hat{p}$ durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ aus.

(c) In der Infrarot-Schwingungsspektroskopie ist die Intensität eines Übergangs $|\Psi_m\rangle \to |\Psi_n\rangle$ näherungsweise durch den Ausdruck

$$I_{nm} = c\,|\langle\Psi_n|\hat{x}|\Psi_m\rangle|^2$$

gegeben, wobei c eine Konstante ist. Berechnen Sie I_{nm} für den harmonischen Oszillator. Für welche Übergänge gibt es eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit (d.h. $I_{nm} \neq 0$)?

Hausaufgabe:

2. Wir betrachten ein Teilchen der Masse m in einem Morsepotential

$$V(R) = D_e\big(1 - e^{-\alpha(R-R_e)}\big)^2, \qquad D_e > 0,\ \alpha > 0$$

Dieses Potential wird oft zur näherungsweisen Beschreibung der Schwingung in einem zweiatomigen Molekül benutzt. In diesem Fall bezeichnet R den Abstand und m die reduzierte Masse der beiden Atome.

(a) Bestimmen Sie die Gleichgewichtslage (d.h. das Minimum) in diesem Potential.

(b) Bestimmen Sie den Grenzwert $V(\infty) = \lim_{R\to\infty} V(R)$.

(c) Entwickeln Sie das Potential $V(R)$ in eine Taylorreihe zweiter Ordnung um die Gleichgewichtslage. Das Ergebnis ist die harmonische Näherung für das Morsepotential. Bestimmen Sie die Frequenz des entsprechenden harmonischen Oszillators.