A Schrödinger-egyenlet (Geszti, Simonyi) (8)

- Feketetest-sugárzás, szigetelő kristályok alacsony hőmérsékletű fajhője, fotoeffektus $\Longrightarrow$

  energia kvantumok $E = h\nu$,

  $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Js

- Diffrakciós kísérletek $\Longrightarrow$ részecskék hullám természete

  fotonokra: $\frac{E}{c} = p = \frac{h}{\lambda}$

  ↳ az ED-ből tudjuk...

  De Broglie: $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

  $\underline{p} = \hbar \underline{k}$, $|\underline{k}| = k$ a részecskékre is igaz!

  ↳ a hullámvektor

- Szabad anyaghullámok: $\psi(\underline{r},t) \cong e^{i(\underline{k}\underline{r} - \omega t)}$

  $\omega = \frac{E}{\hbar}$, $\underline{k} = \frac{\underline{p}}{\hbar}$

  $\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x - \frac{2\pi}{T} \cdot t = \varphi$

  $\psi(\underline{r},t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\underline{p}\underline{r} - Et)}$

  $(x,t \to \underbrace{x+\lambda}_{=x'}, \underbrace{t+T}_{t'})$

  $\varphi = \varphi'$

  $$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{i}{\hbar}E\psi \qquad \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 p_x^2 \psi$$

  $$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = E\psi \qquad \hookrightarrow\ p_x \sim \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

  $$-\frac{\hbar^2}{2m}(\underline{\nabla})^2\psi = \frac{p^2}{2m}\psi = E\psi$$

  $$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(\underline{\nabla})^2\psi$$

- Ha van külső potenciál is:

  $$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(\underline{\nabla})^2\psi + \hat{V}(\underline{r})\psi$$

- A Hamilton-op. koordináta-reprezentációban
  - Az op-ok elsőkvantált alakja

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi$$

szorzó operátor!

$$p_x \longrightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad x \longrightarrow \hat{x}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\hat{p}_x \psi(\underline{r}) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(\underline{r}) \qquad \hat{x}\psi(\underline{r}) = x\psi(\underline{r})$$

$$\mathcal{H}(\underline{p},\underline{r}) = \frac{\underline{p}^2}{2m} + V(\underline{r}) \longrightarrow \hat{H} = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\underline{r})$$

$$\underline{L} = \underline{r}\times\underline{p} \longrightarrow \hat{\underline{L}} = \hat{\underline{r}}\times\hat{\underline{p}} \quad , \quad \hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{y}$$

$$\hat{L}_i = \sum_{j,k}\varepsilon_{ijk}\hat{r}_j\hat{p}_k$$

$$\varepsilon_{xyz} = \varepsilon_{yzx} = \varepsilon_{zxy} = -\varepsilon_{yxz} = -\varepsilon_{xzy} = -\varepsilon_{zyx} = 1,$$

egyébként 0.

- Skalárszorzat, norma, az impulzus op. hermiticitása

$$\langle \psi(\underline{r}) | \eta(\underline{r}) \rangle = \int \psi^*(\underline{r})\,\eta(\underline{r})\,d^3\underline{r}$$

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi(\underline{r}) | \psi(\underline{r}) \rangle = \int \psi^*(\underline{r})\,\psi(\underline{r})\,d^3\underline{r}$$

ha $\|\psi\|^2 < \infty \Rightarrow \psi(\underline{r}) \in L_2$ ← négyzetesen integrálható fv.-ek tere

$\Leftrightarrow \psi(\underline{r}) \xrightarrow[\infty]{|\underline{r}|} 0$

- a kötött állapotokat leíró hullámfv.-ek az L_2 tér elemei
- a koordináta op. nyilvánvalóan hermitikus
- az impulzus op. is az az L_2 téren:

$$\langle \psi | \hat{p}_x | \eta \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\,\hat{p}_x\,\eta(x)\,dx \overset{?}{=} \langle \hat{p}_x\psi | \eta \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{p}_x\psi(x))^*\,\eta(x)\,dx$$

$$= -\frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial x}\psi^*(x)\,\eta(x)\,dx = \underbrace{-\frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial x}\left(\psi^*(x)\eta(x)\right)dx}_{-\frac{\hbar}{i}\left(\psi^*(\infty)\eta(\infty) - \psi^*(-\infty)\eta(-\infty)\right)} + \underbrace{\frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\frac{\partial}{\partial x}\eta(x)\,dx}_{\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\,\hat{p}_x\,\eta(x)\,dx}$$

$$\psi^*(\infty) \to 0,\quad \eta(\infty) \to 0,\quad \psi^*(-\infty) \to 0,\quad \eta(-\infty) \to 0$$

- Nevezetes kommutátor relációk

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = \hat{p}_x \cdot \hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \qquad \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) - x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi = \frac{\hbar}{i}\psi \right)$$

$[\hat{p}_x, \hat{y}] = 0$, általánosan: $[\hat{p}_i, \hat{r}_j] = \frac{\hbar}{i}\delta_{ij}$ $\quad i,j \in (x,y,z)$

$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$, általánosan: $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$ (Einstein konvenció..)

$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$, ahol $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

- Stacionárius Schrödinger-egyenlet

$$\hat{H}\psi(\underline{r},t) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\underline{r},t)$$

a megoldást kereshetjük a változók szeparálásával:

$$\psi(\underline{r},t) = \phi(\underline{r})\,\eta(t)$$

Ha a $\hat{H}$ nem időfüggő: $\hat{H}\phi(\underline{r}) = \underbrace{-\frac{\hbar}{i}\frac{1}{\eta(t)}\frac{\partial}{\partial t}\eta(t)}_{\text{const. kell legyen}: E_m}\phi(\underline{r})$

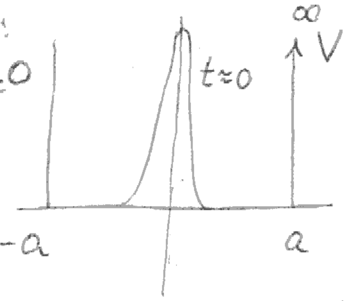
$\hat{H}\phi_m(\underline{r}) = E_m \phi_m(\underline{r})$ ~ időfüggetlen Schr.-egyenlet
— sajátérték probléma... $m = 1, 2, \dots$

$$E_m\,\eta(t) = -\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt}\eta(t) \Rightarrow \eta(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_m \cdot t}$$

Általános m.o.: $\psi(\underline{r},t) = \sum_m c_m \phi_m(\underline{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_m \cdot t}$

- Példa: e^- a dobozban (1 dim.)

határfeltételek: $\phi(-a) = \phi(a) = 0$



$\varphi(x, t=0) = A\, e^{-\frac{2x^2}{c^2}}$

$c \ll a$

$$\phi(x) = \begin{cases} \sin(b_1 x) & \Rightarrow b_1 a = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots \\ \cos(b_2 x) & \Rightarrow b_2 a = (n+\frac{1}{2})\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{cases}$$

$\underbrace{b_k = \frac{k\pi}{2a}, k = 1, 2, \dots}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) = E_k\phi(x)$$

$\Leftrightarrow \phi'' = -b_k^2\phi$, ahol

$b = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Rightarrow E = \frac{b_k^2\hbar^2}{2m} = \frac{k^2\pi^2\hbar^2}{2ma}$, $k = 1, 2, \dots$

megj.: $[\hat{i}, \hat{H}] = 0$ [$\hat{i}$ az inverzió operátora: $\hat{i}\,\psi(x) = \psi(-x)$]

$\Rightarrow$ $\hat{H}$-nak és $\hat{i}$-nek van közös st. rendszere: $\hat{i}\sin(b_1 x) = -\sin(b_1 x)$

$\hat{i}\cos(b_2 x) = \cos(b_2 \cdot x)$

(11)

$$\langle \phi_k(x) | \phi_e(x) \rangle = \begin{cases} \text{vagy } \int_{-a}^{a} \sin(b_k x)\cos(b_e x)\,dx = 0 \\ \text{vagy } \underbrace{\int_{-a}^{a} \sin(b_k x)\sin(b_e x)}_{\sim \delta_{ke}} \text{ alakú } (+ \sin \leftrightarrow \cos) \end{cases}$$

$$\int_{-a}^{a} \sin^2(bx) =$$

$\cos(2x) = \cos^2(x) - \sin^2(x)$

$1 = \cos^2(x) + \sin^2(x)$

$$\frac{1}{2}\int_{-a}^{a}(1-\cos 2bx)\,dx = \frac{1}{2}\Big(2a - \underbrace{\frac{1}{2b}\{\sin(2ba) - \sin(-2ba)\}}_{0 \text{ (határfeltételek!)}}\Big) = a$$

- az ortonormált saját állapotok:

$$\phi_k = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}}\sin(b_k x) &, \text{ha } k \text{ páros} \\ \frac{1}{\sqrt{a}}\cos(b_k x) &, \text{ha } k \text{ páratlan} \end{cases}$$

- az időfüggő hullámfv.: $\psi(x,t) = \sum_{k=1} C_k \phi_k(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}$

a C_k-k meghatározhatók

$t=0$-nál: $\psi(x,0) = \sum_k C_k \phi_k(x) \Rightarrow$

$$C_e = \langle \phi_e | \psi(x,0) \rangle$$

- Atomi egységek

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\phi(\underline{r}) = E\phi(\underline{r})$$

$$\underline{r} = \lambda \underline{r}'$$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2}\nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda r'}\right\}\phi'(\underline{r}') = E\phi'(\underline{r}') \quad /:\mathcal{E}$$

legyen $\frac{\hbar^2}{m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda} = \mathcal{E}$

$$\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \lambda = 1 \text{ Bohr} = 1\,a_0$$

$$\mathcal{E} = \frac{m_e e^4}{\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)^2} = 1 \text{ Hartree} = 1\,E_h$$

e^- tömeg: $m_e = 9{,}91 \cdot 10^{-30}$ kg

vákuum dielektromos permittivitás:

$\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}\,\frac{C^2}{Jm}$

e^- töltés: $e = -1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C

$\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Js

- Valószínűségi értelmezés (kieg.)

$$\rho(\underline{r},t) = \|\psi\|^2$$

$$\underline{j}(\underline{r},t) = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right)$$

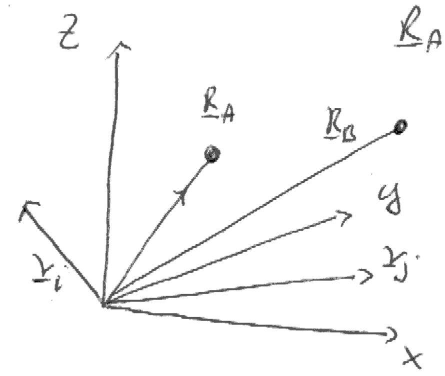
$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\underline{j} = 0 \quad \sim \text{kontinuitási egyenlet}$$

– Molekuláris rendszerek Schrödinger-egyenlete (15)

$$\hat{H}\,\Psi(\{\underline{r}_i\},\{\underline{R}_A\}) = E\,\Psi(\{\underline{r}_i\},\{\underline{R}_A\})$$

Szabo–Ostlund
Mayer – könyv
Jensen: Intro. to Comp. Chem.
Tajti A.: PhD

$\underline{r}_i \in e^-$-ok
$\underline{R}_A \in$ magok koordinátái



$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i\in e^-}\nabla_i^2 - \sum_{A\in \text{magok}}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i,A}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B>A}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} =$$

$$R_{AB} = |\underline{R}_A - \underline{R}_B|$$
$$r_{iA} = |\underline{R}_A - \underline{r}_i|$$
$$r_{ij} = |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$$

$$= -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \hat{H}_{e^-} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

– A magok és e^--ok közös leírása, közelítések

- 0. közelítés: A magok nehezek, jó közelítéssel rögzíthetők!

$$\hat{H}_{e^-}\Psi_{e^-}(\underline{r};\underline{R}) = E_{e^-}\Psi_{e^-}(\underline{r};\underline{R})$$ ~ az $\underline{R}$ itt paraméter

~ a teljes energia: $U(\underline{R}) = E_{e^-}(\underline{R}) + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$

- Born–Oppenheimer közelítés

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \overbrace{\langle \Psi_{e^-}|\hat{H}_{e^-}|\Psi_{e^-}\rangle}^{E_{e^-}(\underline{R})} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

↳ az e^--okra átlagolunk

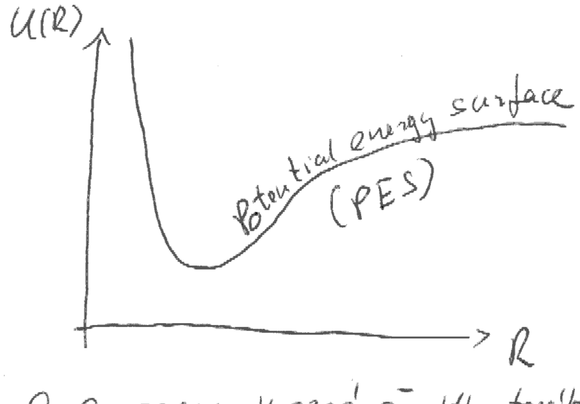
$$= -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + U(\underline{R})$$

~ az $U(\underline{R})$ meghatároz egy effektív potenciált

$$\hat{H}_{BO}\,\Psi_N(\underline{R}) = \mathcal{E}_{BO}\,\Psi_N(\underline{R})$$

↳ rezgési – forgási állapotok

~ a B.O. természetesen nem egzakt



~ a gyorsan mozgó e^- átlagterében közlekedő magok

- Adiabatikus közelítés

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = \Psi_{e^-}(\underline{r}; \underline{R})\,\Psi_N(\underline{R})$$

~ itt Ψ_{e^-} a $\hat{H}_{e^-}$ sajátállapota

$$\hat{H}\,\Psi_{e^-}(\underline{r}; \underline{R})\,\Psi_N(\underline{R}) = -\sum_A \frac{1}{2M_A}\underline{\nabla}_A^2\,\Psi_e(\underline{r}; \underline{R}_A)\,\Psi_N(\underline{R}_A)$$

$$+\left(\hat{H}_{e^-} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\right)\Psi_{e^-}(\underline{r}, \underline{R}_A)\,\Psi_N(\underline{R}_A) = *$$

$$\underline{\nabla}_A^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_A^2}$$

$$\partial_{x_A}^2\,\Psi_{e^-}(\underline{r}; \underline{R}_A)\,\Psi_N(\underline{R}_A) = \partial_{x_A}\left((\partial_{x_A}\Psi_{e^-})\Psi_N + \Psi_{e^-}\partial_{x_A}\Psi_N\right)$$

$$= (\partial_{x_A}^2\Psi_{e^-})\,\Psi_N + 2(\partial_{x_A}\Psi_{e^-})(\partial_{x_A}\Psi_N) + (\partial_{x_A}^2\Psi_N)\,\Psi_{e^-}$$

$$* = -\sum_A \frac{1}{2M_A}(\underline{\nabla}_A^2\Psi_N)\Psi_{e^-} \underbrace{- \sum_A \frac{1}{2M_A}\left[(\underline{\nabla}_A^2\Psi_{e^-}) + 2(\underline{\nabla}_A\Psi_e)\underline{\nabla}_A\right]\Psi_N}_{\hat{B}\,\Psi_{e^-}\Psi_N \,=\, (\hat{B}_1 + \hat{B}_2)\,\Psi_{e^-}\Psi_N}$$

$$+ \underbrace{\left(\hat{H}_{e^-} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\right)}_{U(\underline{R})}\Psi_{e^-}\Psi_N =$$

~~csak az elektronikus vésre hat!~~

$$= (\mathcal{E}_{B.O.} + \hat{B}_1 + \hat{B}_2)\,\Psi_{e^-}\Psi_N$$

~ ha $\hat{B}$-t elhagyjuk $\Rightarrow$ B.O. köz.

~ ha a $\hat{B}$-t a $\langle \Psi_e\Psi_N | \hat{B} | \Psi_{e^-}\Psi_N\rangle$ értékkel közelítjük $\Rightarrow$ diagonális B.O. korrekció (DBOC)

$$\langle \Psi_{e^-}\Psi_N | \hat{B} | \Psi_{e^-}\Psi_N\rangle = \langle \Psi_N | \langle \Psi_{e^-} | \hat{B} | \Psi_{e^-}\rangle | \Psi_N\rangle =$$

$$-\sum_A \frac{1}{2M_A}\langle \Psi_N | \langle \Psi_{e^-} | \underline{\nabla}^2 | \Psi_{e^-}\rangle + 2\langle \Psi_{e^-} | \underline{\nabla}_A | \Psi_{e^-}\rangle \underline{\nabla}_A | \Psi_N\rangle$$

~ ha Ψ_{e^-} az $\underline{r}$ szerint normált, akkor $\langle \Psi_{e^-} | \underline{\nabla}_A | \Psi_{e^-}\rangle = 0$

$$\frac{\partial}{\partial x_A}\langle \Psi_{e^-} | \Psi_{e^-}\rangle = \langle \frac{\partial}{\partial x_A}\Psi_{e^-} | \Psi_{e^-}\rangle + \langle \Psi_{e^-} | \frac{\partial}{\partial x_A}\Psi_{e^-}\rangle =$$

17

$$\overset{\uparrow}{=} 2 \langle \psi_{e^-} | \frac{\partial}{\partial X_A} \psi_{e^-} \rangle \overset{\uparrow}{=} \frac{\partial}{\partial X_A} 1 = 0$$

ha a hullámfv. valós — a norma miatt

mag-elektron csatolás

$$U_{ad.}(\underline{R}) = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \langle \psi_{e^-} | \underline{\nabla}_A^2 | \psi_{e^-} \rangle + U(\underline{R})$$

$$\hat{H}_{ad.} = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \underline{\nabla}_A^2 + U_{ad.}(\underline{R})$$

izotóp-effektus a potenciálfelületben!

- Nem-adiabatikus megközelítés

~ az egzakt mag-e^- hullámfv.

$$\psi_i(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_k \psi_{e^-_k}(\underline{r}; \underline{R}) \psi_{N_{ki}}(\underline{R})$$

~ a $\psi_{e^-_k}$ a $\hat{H}_{e^-}$ op. ortonormált sajátvektorai

~ $\psi_{N_{ki}}(\underline{R})\, \psi_{e^-_k}(\underline{r}; \underline{R})$ fv.-ek ortonormált és teljes bázist alkotnak

$$\int d\underline{R} \int d\underline{r}\, \psi^*_{N_{ji}}(\underline{R}) \psi^*_{e^-_j}(\underline{r})\, \psi_{N_{ki}}(\underline{R}) \psi_{e^-_k}(\underline{r})$$

$$= \int d\underline{R}\, \psi^*_{N_{ji}}(\underline{R}) \psi_{N_{ki}}(\underline{R})\, \delta_{jk} = \langle \psi_{e^-_j} \psi_{N_{ji}} | \psi_{e^-_k} \psi_{N_{ki}} \rangle$$

$$\hat{H} \psi_i(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_k \Big\{ -\sum_A \frac{1}{2M_A} (\underline{\nabla}_A^2 \psi_{N_{ki}}) \psi_{e^-_k} + \hat{B} \psi_{N_{ki}} \psi_{e^-_k}$$

$$+ U_k(\underline{R}) \psi_{e^-_k} \psi_{N_{ki}} \Big\} = E_i \sum_k \psi_{e^-_k} \psi_{N_{ki}}$$

$\int d\underline{r}\, \psi_{e^-_j}$ /

$$-\sum_A \frac{1}{2M_A} \underline{\nabla}_A^2 \psi_{N_{ji}} + \underbrace{\sum_k \langle \psi_{e^-_j} | \hat{B} | \psi_{e^-_k} \rangle \psi_{N_{ki}}}_{\text{csatolás a PES-ek között}}$$

$$+ U_j(\underline{R}) \psi_{N_j} = E \psi_{N_i}$$

↳ csatolt egyenletrendszer a $\psi_{N_{ji}}$ fv.-ek megoldásához

~ csatolást elhagyjuk ⟹ B.O.

~ a csatolás diagonális részét tartjuk meg!

⟹ adiabatikus köz.

~ a $\hat{B}_2$ diagonális része 0, de az off-diagonálisok adnak járulékot:

$$\frac{\partial}{\partial x_A}\langle \Psi_{e_i^-}|\Psi_{e_k^-}\rangle = \langle \partial_{x_A}\Psi_{e_i^-}|\Psi_{e_k^-}\rangle + \langle \Psi_{e_i^-}|\partial_{x_A}\Psi_{e_k^-}\rangle = 0$$

ez ált. nem nulla

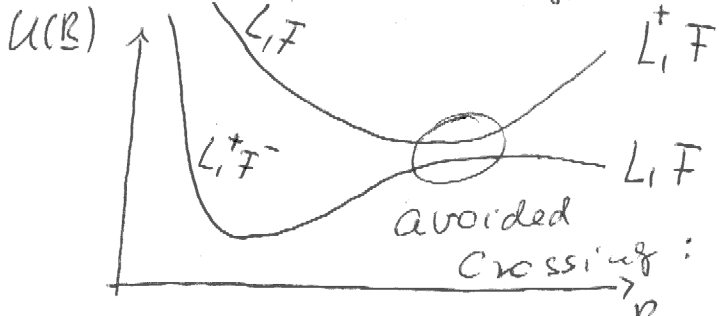
megj.: – a $\hat{B}$ összecsatolja a kül. PES-eket ⟹ a B.O. közelítésen túllépve olyan fogalmak, mint geometria v. kötéstávolság elmosódnak

– a B.O. közelítés általában kielégítő

– fontos lehet a pontosabb leírás:

a, könnyű atomok (H atom)

b, az e^- állapotok a PES-ek mentén (közel) degeneráltak

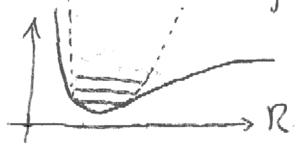


avoided crossing: aszimmetria miatt a PES-ek nem metszik egymást

– gyakorlatban sokszor a magproblémát csak kvadratikus közelítésben tárgyaljuk: lineáris oszcillátor

$$E_{tot} \doteq E_{e^-}(\underline{R}_e) + E(\underline{R}_e)_{mag\,tan.} + E_{DBOC}(\underline{R}_e) + E_{mag\,lin.osz.}$$

egyensúlyi geom.



$\sim V_{l.o.} = \frac{1}{2}\overset{m\omega^2}{k}(x-x_0)^2$

$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \Longrightarrow E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right),\ n=0,1,2,\ldots$