Prof. D. Egorova

SS 2011
Blatt 2 (Teil II)
27.04.2011

Lösungen zur Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie, Teil I: Quantenmechanik

Aufgabe 7

(a) $\left[\hat{H}, \hat{A}\right] = 0$ (da gleichzeitig meßbar)

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle \hat{A} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \mathrm{const}\,(t)$$

(b)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}; \quad \left[\hat{T}, \hat{p}\right] = 0; \quad \left[\hat{V}, \hat{x}\right] = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \hat{x} \rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle \left[\hat{H}, \hat{x}\right] \right\rangle$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \hat{p} \rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle \left[\hat{H}, \hat{p}\right] \right\rangle$$

$$\left[\hat{H}, \hat{x}\right] = \left[\hat{T}, \hat{x}\right] = -\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial}{\partial x} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\hat{p}}{m}$$

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \hat{x} \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}$$

klassisch: $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = v = p/m$

$$\left[\hat{H}, \hat{p}\right] = \left[\hat{V}, \hat{p}\right]; \quad V\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}V\psi = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(V\frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial x}\psi - V\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right)\psi$$

$$\left[\hat{H}, \hat{p}\right] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right) = -\frac{\hbar}{\mathrm{i}}m\omega^2 x$$

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \hat{p} \rangle = -\left\langle \frac{\partial}{\partial x}V(x) \right\rangle = -m\omega^2\langle \hat{x} \rangle$$

klassisch: $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t = -\partial V/\partial x = -m\omega^2 x$

Aufgabe 8

$$\psi_n(\xi) = N_n H_n(\xi)\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2}$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$\psi_n(\xi, t) = \psi_n(\xi)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} N_n H_n(\xi)\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t(n+1/2)}$$

Aufgabe 9

(a)

$$\psi_0(\xi,t) = N_0 H_0(\xi)\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t/2} = \phi_0(\xi)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t/2}$$

$$\psi_1(\xi,t) = N_1 H_1(\xi)\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}3\omega t/2} = \phi_1(\xi)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}3\omega t/2}$$

$$\xi\phi_0(\xi) = \frac{N_0}{2N_1}\phi_1(\xi); \qquad \xi\phi_1(\xi) = \frac{N_1}{2}\left(\frac{2}{N_0}\phi_0(\xi) + \frac{1}{N_2}\phi_2(\xi)\right)$$

$$\begin{aligned}
\langle\xi\rangle &= \langle \Psi|\xi|\Psi\rangle \\
&= c_0^* c_0 \langle\psi_0|\xi|\psi_0\rangle + c_0^* c_1 \langle\psi_0|\xi|\psi_1\rangle \\
&\quad + c_1^* c_0 \langle\psi_1|\xi|\psi_0\rangle + c_1^* c_1 \langle\psi_1|\xi|\psi_1\rangle \\
&= c_0^2 \langle\phi_0|\xi|\phi_0\rangle + c_1^2 \langle\phi_1|\xi|\phi_1\rangle \\
&\quad + c_0^* c_1 \langle\phi_0|\xi|\phi_1\rangle\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + c_1^* c_0 \langle\phi_1|\xi|\phi_0\rangle\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \\
&= c_0^2 \frac{N_0}{2N_1}\langle\phi_0|\phi_1\rangle + c_1^2\left(\frac{N_1}{N_0}\langle\phi_1|\phi_0\rangle + \frac{N_1}{2N_2}\langle\phi_1|\phi_2\rangle\right) \\
&\quad + c_0^* c_1\left(\frac{N_1}{N_0}\langle\phi_0|\phi_0\rangle + \frac{N_1}{2N_2}\langle\phi_0|\phi_2\rangle\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \\
&\quad + c_1^* c_0 \frac{N_0}{2N_1}\langle\phi_1|\phi_1\rangle\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \\
&= c_0^* c_1 \frac{N_1}{N_0}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + c_1^* c_0 \frac{N_0}{2N_1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}
\end{aligned}$$

(b)

$$c_0^2$$

(c)

$$\langle 0|\xi|0\rangle = \langle 1|\xi|1\rangle = 0$$

In den stationären Zuständen gibt es keine Änderung von $\langle\xi\rangle$ mit t.

Aufgabe 10

(a)

$$\frac{\mathrm{d}H_n}{\mathrm{d}\xi} = 2nH_{n-1}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 H_n}{\mathrm{d}\xi^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\frac{\mathrm{d}H_n}{\mathrm{d}\xi}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}(2nH_{n-1}) = 2n\cdot 2(n-1)H_{n-2}$$

$$\Rightarrow \cdots \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^n H_n}{\mathrm{d}\xi^n} = 2^n n! H_0 = 2^n n!$$

(b)

$$\frac{1}{N_n^2} = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\xi\frac{\mathrm{d}^n H_n}{\mathrm{d}\xi^n} = 2^n n!\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\xi\mathrm{e}^{-\xi^2}$$

(i)

$$\frac{N_n}{N_{n+1}} = \left(\frac{N_n^2}{N_{n+1}^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{2^{n+1}(n+1)!}{2^n n!}\right)^{1/2} = \sqrt{2(n+1)}$$

$$\frac{N_n}{N_{n-1}} = \left(\frac{N_n^2}{N_{n-1}^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{2^{n-1}(n-1)!}{2^n n!}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2n}}$$

(ii)

$$\begin{aligned}\langle\xi\rangle &= C_0^* C_1 \frac{N_1}{N_0} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + C_1^* C_0 \frac{N_0}{2N_1} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\omega t \left(C_0^* C_1 + C_1^* C_0\right) + \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} \sin\omega t \left(C_0^* C_1 - C_1^* C_0\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(A\cos\omega t + B \sin\omega t\right)\end{aligned}$$

mit

$$A = C_0^* C_1 + C_1^* C_0 \quad \text{reel}$$

und

$$B = \mathrm{i}\left(C_0^* C_1 - C_1^* C_0\right) \quad \text{reel}$$

(c)

$$\langle\phi_n(\xi)|\phi_n(\xi)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(\xi)\phi_n(\xi) d\xi = 1; \qquad \phi_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}; \qquad H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2};$$

$$\Rightarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(\xi)\phi_n(\xi) d\xi = N_n^2 (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{N_n^2} = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi = [\ n \text{ mal partiell integrieren }\ ] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} H_n(\xi)$$

Aufgabe 11

(a)

$$\begin{aligned}\phi_n &= N_n H_n \mathrm{e}^{-\xi^2/2} \\ \phi_{n-1} &= N_{n-1} H_{n-1} \mathrm{e}^{-\xi^2/2} \\ \phi_{n+1} &= N_{n+1} H_{n+1} \mathrm{e}^{-\xi^2/2}\end{aligned}$$

$$\xi\phi_n = N_n \xi H_n \mathrm{e}^{-\xi^2/2}$$

$$\begin{aligned}\xi H_n &= \frac{H_{n+1}}{2} + n H_{n-1} \\ \xi\phi_n &= N_n \left(\frac{H_{n+1}}{2} + n H_{n-1}\right) \mathrm{e}^{-\xi^2/2} \\ &= \frac{N_n}{2} H_{n+1} \mathrm{e}^{-\xi^2/2} + N_n n H_{n-1} \mathrm{e}^{-\xi^2/2} \\ &= \frac{N_n}{2N_{n+1}} \phi_{n+1} + \frac{n N_n}{N_{n-1}} \phi_{n-1} \\ &= \sqrt{\frac{n+1}{2}} \phi_{n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \phi_{n-1}\end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned}\langle\phi_n\,|\xi|\,\phi_m\rangle &= \sqrt{\frac{m+1}{2}} \langle\phi_n \mid \phi_{m+1}\rangle + \sqrt{\frac{m}{2}} \langle\phi_n \mid \phi_{m-1}\rangle \\ &= \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{nm+1} + \sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{nm-1}\end{aligned}$$

(c)

$$\hat{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right)$$

Aufgabe 12

$I_{mn} \neq 0$ falls $\langle \phi_n | \hat{x} | \phi_m \rangle \neq 0$ oder $\langle \phi_n | \xi | \phi_m \rangle \neq 0$;
von Aufgabe 11(b): $\langle \phi_n | \xi | \phi_m \rangle = \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{nm+1} + \sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{nm-1}$
$\Rightarrow$ erlaubt sind die Übergänge zwischen Zustände m und n für die $n = m \pm 1$ gilt.