Prof. D. Egorova

WS 2011/12
Blatt 2
ab 15.11.2011

Übungen zur Vorlesung
Theoretische Chemie: Quantenmechanik

Operatoren

1. Ein linearer Operator $\hat{A}^\dagger$ heißt adjungierter Operator zum linearen Operator $\hat{A}$ im Vekorraum $\mathbb{V}$, wenn gilt:

$$\langle \hat{A}x|y\rangle = \langle x|\hat{A}^\dagger y\rangle = \langle \hat{A}^\dagger y|x\rangle^* \qquad \forall\, x, y \in \mathcal{V}$$

Zeigen Sie die folgenden, wichtigen Eigenschaften adjungierter Operatoren:

(a) $(\hat{A}+\hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger$

(b) $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$ (Reihenfolge!)

(c) $(\alpha\hat{A})^\dagger = \alpha^*\hat{A}^\dagger$

(d) $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$

2. Ein linearer Operator $\hat{E}$ in einem unitären Raum heißt hermitesch, wenn $\hat{E}$ selbstadjungiert ist, d. h. $\hat{E}^\dagger = \hat{E}$. Zeigen Sie mit Hilfe der allgemeinen Eigenschaften adjungierter Operatoren, dass für zwei hermitesche Operatoren $\hat{E}$ und $\hat{F}$ gilt:

(a) $\hat{E}+\hat{F}$ ist hermitesch;

(b) $\hat{E}\hat{E} = \hat{E}^2$ ist hermitesch;

(c) $\hat{E}\hat{F}$ ist im Allgemeinen *nicht* hermitesch.

(d) Unter welcher Bedingung ist $\hat{E}\hat{F}$ doch hermitesch?

3. Die Wellenfunktion $\Psi(x) = \sum_{i=1}^{3} c_i f_i(x)$ sei ein Element des komplexen Vektorraums $\mathbb{V}$, der durch die Basis $\{f_i\}$ mit Basisfunktionen

$$f_1(x) = \sqrt{\frac{1}{2}} \qquad f_2(x) = \sqrt{\frac{3}{2}}x \qquad f_3(x) = \sqrt{\frac{5}{8}}(3x^2-1)$$

aufgespannt wird. In $\mathbb{V}$ ist ein inneres Produkt definiert als

$$\langle g|h\rangle = \int_{-1}^{1} g(x)^* h(x)\, dx; \qquad g, h \in \mathbb{V}.$$

Wir wollen den Erwartungswert $\langle\hat{A}\rangle$ des Differentialoperators $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ bezüglich unserer Wellenfunktion Ψ berechnen.

(a) Bestimmen Sie den Erwartungswert $\langle\hat{A}\rangle = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$ für allgemeine, komplexe Koeffizienten $c_1, c_2, c_3 \in \mathbb{C}$.

(b) Stellen Sie den Operator $\hat{A}$ in der Basis $\{f_i\}$ als Matrix $\mathbf{A}$ dar und zeigen Sie, daß

$$\mathbf{c}^\dagger\mathbf{A}\mathbf{c} = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle,$$

wenn $\mathbf{c}$ die Vektordarstellung (n-Tupel) von Ψ und $\mathbf{A}$ die Matrixdarstellung von $\hat{A}$ in der Basis $\{f_i\}$ sind.

(c) Berechnen Sie $\langle\hat{A}\rangle$ für Ψ mit Koeffizienten $c_1 = 2e^{i\pi}$, $c_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}e^{i\pi}$, und $c_3 = \frac{1}{\sqrt{5}}e^{\frac{i\pi}{2}}$.

(d) Ist $\hat{A}$ ein hermitescher Operator in $\mathbb{V}$? (Begründung)

Teilchen im Kasten

4. Wir betrachten ein Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge L (unendlich hohe Wände), das sich im Grundzustand (der niedrigste erlaubte Zustand) befindet.
   (a) Schreiben Sie die Wellenfunktion $\Psi(x)$ auf.
   (b) Berechnen Sie den Erwartungwert des Ortes $\langle\hat{x}\rangle = \langle\Psi|\hat{x}|\Psi\rangle$ im Zustand $|\Psi\rangle$.
   (c) Berechnen Sie $\langle\hat{x}^2\rangle$ und die Varianz des Ortes $\Delta x = \sqrt{\langle\hat{x}^2\rangle - \langle\hat{x}\rangle^2}$ im Zustand $|\Psi\rangle$.
   (d) Berechnen Sie den Erwartungwert des Impulses $\langle\hat{p}\rangle$ im Zustand $|\Psi\rangle$.
   (e) Berechnen Sie $\langle\hat{p}^2\rangle$ und die Varianz des Impulses Δp im Zustand $|\Psi\rangle$.
   (f) Berechnen Sie schließlich $\Delta x\Delta p$ und verifizieren Sie die Heisenbergsche Unschärferelation.

   Hinweis:

$$\int_0^\pi dy\, y\sin^2(y) \;=\; \frac{\pi^2}{4}, \qquad \int_0^\pi dy\, y^2\sin^2(y) = \frac{\pi^3}{6} - \frac{\pi}{4} \qquad \int_0^\pi dy\, \sin^2(y) = \frac{\pi}{2}$$

5. Wir betrachten wieder das Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge L. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung das Teilchen im Bereich $0 \le x \le \frac{L}{4}$ zu finden wenn
   (a) das Teilchen im Grundzustand ist,
   (b) das Teilchen im ersten angeregten Zustand ist ($n = 2$),
   (c) der Zustand des Teilchens durch die Wellenfunktion
   $\Psi(x) = c_1\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) + c_2\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + c_3\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{3\pi x}{L}\right), \qquad c_1, c_2, c_3 \in \mathbb{C}$
   beschrieben wird,
   (d) das Teilchen im n-ten Zustand ist.

   Diskutieren Sie das Ergebnis.

6. Nehmen wir ein weiteres Kastenpotential an, welches unendlich hohe Wände bei 0 und $L/2$ aufweist. Welche der Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ $(n = 1 - 4)$ vom Teilchen der Aufgabe 2 sind auch Eigenfunktionen für dieses Potential?

Harmonischer Oszillator

7. (a) In der Vorlesung wurde gezeigt dass für einen nicht explizit zeitabhängigen Operator $\hat{A}$ gilt:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{A}]\rangle$$

   Der Operator $\hat{A}$ beschreibe eine physikalische Größe, die mit der Energie gleichzeitig messbar ist. Was folgt dann für $\langle\hat{A}\rangle$?

   (b) Wir betrachten den eindimensionalen harmonischen Oszillator mit dem Hamiltonoperator

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

   (dabei bezeichnet m die Masse und ω die Frequenz des Oszillators).

   Bestimmen Sie die Bewegungsgleichungen für die zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte $\langle\hat{x}\rangle$ und $\langle\hat{p}\rangle$ (d.h. $\frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle, \frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle$). Vergleichen Sie diese mit den Bewegungsgleichungen für den Ort $x(t)$ und den Impuls $p(t) = m\frac{d}{dt}x(t)$ eines klassischen Teilchens im Potential $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$.

8. Geben Sie die zeitabhängige Wellenfunktion für den eindimensionalen harmonischen Oszillator an, wobei sich das System in einem stationären Zustand mit der Quantenzahl n befindet. Verwenden Sie die expliziten Ausdrücke für die Energie.

9. Der Zustand des eindimensionalen harmonischen Oszillators sei mittels der Wellenfunktion

$$\Psi(\xi,t) = c_0\Psi_0(\xi,t) + c_1\Psi_1(\xi,t), \quad c_0, c_1 \in \mathbb{C}$$

beschrieben, wobei $\Psi_0(\xi,t)$ und $\Psi_1(\xi,t)$ die Ergebnisse von Aufgabe 8 für $n = 0$ und $n = 1$ darstellen, und ξ die dimensionslose Koordinate ist.

(a) Wie entwickelt sich in diesem Zustand der Erwartungswert $\langle\xi\rangle$ mit t? Verwenden Sie, dass $\xi\phi_0 = \frac{N_0}{2N_1}\phi_1$ und $\xi\phi_1 = \frac{N_1}{2}(\frac{2}{N_0}\phi_0 + \frac{1}{N_2}\phi_2)$, wobei ϕ_n $(n = 0, 1)$ die stationäre Schrödingergleichung ($\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$) für den Oszillator erfüllen, und N_n die Normierungsfaktoren von ϕ_n sind ($\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm}$).

(b) Wie hoch ist in diesem Zustand die Wahrscheinlichkeit, die Energie E_0 zu messen?

(c) Rechnen Sie $\langle\xi\rangle$ für das System im Grundzustand ($c_1 = 0$) und im ersten angeregten Zustand ($c_0 = 0$) aus. Vergleichen Sie es mit dem Ergebnis von 9a.

10. (a) Die erste Ableitung des Hermite-Polynoms n-tes Grades nach der dimensionslosen Koordinate ξ lautet

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}.$$

Leiten Sie daraus einen Ausdruck für $\frac{d^nH_n}{d\xi^n}$ her. Beachten Sie dabei, dass $H_0 = 1$ ist.

(b) Die Normierungskoeffizienten N_n der Eigenfunktionen $\phi_n(\xi)$ des harmonischen Oszillators können mittels

$$\frac{1}{N_n^2} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2}\frac{d^nH_n}{d\xi^n}d\xi \qquad (1)$$

berechnet werden.

i. Rechnen Sie $\frac{N_n}{N_{n+1}}$ und $\frac{N_n}{N_{n-1}}$ aus.

ii. Benutzen Sie die in 10(b)i erhaltenen Ausdrücke um das Ergebnis von Aufgabe 9a weiter zu vereinfachen. Diskutieren Sie das Endergebnis.

(c) Wo kommt Gleichung (1) her?

11. (a) Die Hermite-Polynome $H_n(\xi)$ erfüllen die Rekursionsrelation

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n - 2nH_{n-1}.$$

Benutzen Sie diese und das Ergebnis von Präsenzaufgabe 10(b)i um zu zeigen, dass

$$\xi\phi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n}{2}}\phi_{n-1}(\xi) + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\phi_{n+1}(\xi),$$

worbei $\phi_n(\xi), n = 0, 1, 2, 3, ...$ die Lösungen der stationären Schrödingergleichung für den eindimensionalen harmonischen Oszillator darstellen, und ξ die dimensionslose Koordinate bezeichnet.

(b) Rechnen Sie $\langle\phi_n|\hat{\xi}|\phi_m\rangle$ aus.

(c) Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ sind durch

$$\hat{a}^\dagger\phi_n = \sqrt{n+1}\phi_{n+1}$$

und

$$\hat{a}\phi_n = \sqrt{n}\phi_{n-1}$$

definiert. Drücken Sie der Operator $\hat{\xi}$ durch $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ aus.

12. Molekülschwingungen können näherungsweise durch harmonische Oszillatoren beschrieben werden. In der Infrarot-Schwingungsspektroskopie kann man die Intensität des Übergangs zwischen Eigenzuständen $|\phi_n\rangle \leftarrow |\phi_m\rangle$ durch $I_{mn} = \beta|\langle\phi_n|\hat{x}|\phi_m\rangle|^2$ abschätzen, wobei β konstant ist. Welche Übergänge sind in dieser Näherung erlaubt (d. h.$I_{mn} \neq 0$)?