Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I
WS 2018/19 – Übungsblatt 3

Ausgabe: Freitag 2. November, Besprechung: Freitag 9. November

1. Prüfen Sie, ob

   a) $\psi(x) = N \exp(-\mathrm{i}kx)$ Eigenfunktion des Ortsoperators $\hat{x} = x$ ist.

   b) $\phi(x) = N \sin(kx)$ Eigenfunktion des Impulsoperators $\hat{p} = -\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ ist.

   c) $\phi(x) = N \sin(kx)$ Eigenfunktion des Operators der kinetischen Energie $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ ist.

   Wie lauten gegebenenfalls die Eigenwerte? Es gelte $N \in \mathbb{C}$ und $k, m \in \mathbb{R}$.

2. Gegeben seien die Wellenfunktionen $|\psi\rangle$ und $|\chi\rangle$, dargestellt in einer vollständigen Orthonormalbasis $\{|\varphi_j\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{N} c_j \, |\varphi_j\rangle \qquad , \qquad |\chi\rangle = \sum_{j=1}^{N} b_j \, |\varphi_j\rangle$$

   a) Wie werden die (komplexwertigen) Entwicklungskoeffizienten $\{c_j\}$ und $\{b_j\}$ bestimmt?

   b) Wie lauten die Skalarprodukte $\langle\chi|\psi\rangle$ und $\langle\psi|\chi\rangle$ und welche Beziehung besteht zwischen ihnen?

   c) Normieren Sie die beiden Wellenfunktionen, so dass $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ bzw. $\langle\chi|\chi\rangle = 1$. Welche Bedingung ergibt sich für die Entwicklungskoeffizienten $\{c_j\}$ bzw. $\{b_j\}$?

   d) Zeigen Sie, dass

$$\sum_{j=1}^{N} |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\psi\rangle = |\psi\rangle$$

   gilt. Erklären Sie, warum man die Relation $\sum_{j=1}^{N} |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| = 1$ als Vollständigkeitsrelation bezeichnet.

   e) Verwenden Sie die Vollständigkeitsrelation, um die Wirkung des Operators $\hat{O}$ auf die Wellenfunktion

$$\hat{O} \, |\psi\rangle = |\chi\rangle$$

   in der Basis $\{|\varphi_j\rangle\}$ darzustellen. Zeigen Sie, dass die Matrix/Vektor-Gleichung $\mathbf{Oc} = \mathbf{b}$ resultiert.

Fortsetzung auf der nächsten Seite!

3. Sei $\mathcal{V}$ der Raum der Polynome zweiter Ordnung mit Basis $\{e_j\}$,

$$e_1(x) = 1 \qquad , \qquad e_2(x) = x \qquad , \qquad e_3(x) = x^2$$

Weiterhin sei $\hat{O}$ ein Operator von $\mathcal{V}$ nach $\mathcal{V}$ gemäß

$$\hat{O} = 1 + (1 + x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$$

   a) Bestimmen Sie die Matrix $\mathbf{O}$, die $\hat{O}$ bzgl. der Basis $\{e_j\}$ darstellt.

   b) Bestimmen Sie die Eigenwerte und Eigenfunktionen von $\hat{O}$.

4. Lassen Sie uns Schrödingers Katze mittels einer Wellenfunktion $|\psi_{\text{cat}}\rangle$ beschreiben, die sich in der vollständigen Orthonormalbasis $\{|\varphi_{\text{alive}}\rangle, |\varphi_{\text{dead}}\rangle\}$ darstellen lässt. Betrachten Sie nun insbesondere die Wellenfunktion

$$|\psi_{\text{cat}}\rangle = c_{\text{alive}} |\varphi_{\text{alive}}\rangle + c_{\text{dead}} |\varphi_{\text{dead}}\rangle$$

mit $c_{\text{alive}}, c_{\text{dead}} \in \mathbb{C}$, die die Katze als kohärente Überlagerung der Zustände $|\varphi_{\text{alive}}\rangle$ und $|\varphi_{\text{dead}}\rangle$ beschreibt. Die Wellenfunktion $|\psi_{\text{cat}}\rangle$ sei ferner normiert. (Rufen Sie sich die Bedingung, die dann für die Wellenfunktionskoeffizienten gilt, aus Aufgabe 2 in Erinnerung!)

   a) Bestimmen Sie die Skalarprodukte $\langle\varphi_{\text{alive}}|\psi_{\text{cat}}\rangle$ und $\langle\varphi_{\text{dead}}|\psi_{\text{cat}}\rangle$. Welche Bedeutung haben diese Skalarprodukte?

   b) Bestimmen Sie nun die Betragsquadrate $|\langle\varphi_{\text{alive}}|\psi_{\text{cat}}\rangle|^2$ und $|\langle\varphi_{\text{dead}}|\psi_{\text{cat}}\rangle|^2$. Welche Bedeutung haben diese Größen?

   c) Sei nun $c_{\text{alive}} = 0.5\mathrm{i}$. Geben Sie – unter Berücksichtigung der Normierung der Wellenfunktion – einen erlaubten Wert für c_{dead} an. Mit welcher Wahrscheinlichkeit ist die Katze lebendig bzw. tot?

5. Hermitesche Operatoren

   a) Sei $\hat{A}$ ein hermitescher Operator sowie $|\Phi\rangle$ und $|\Psi\rangle$ zwei beliebige Wellenfunktionen. Welcher Zusammenhang besteht dann zwischen $\langle\Phi|\hat{A}|\Psi\rangle$ und $\langle\Psi|\hat{A}|\Phi\rangle$?

   b) Zeigen Sie, dass ein hermitescher Operator $\hat{A}$ stets reelle Eigenwerte besitzt.

   c) Zeigen Sie, dass die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators stets orthogonal sind.

   d) Prüfen Sie, ob der Ableitungsoperator $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ hermitesch ist. Sie können hierbei verwenden, dass

$$\lim_{x\to\pm\infty} \Phi(x) = \lim_{x\to\pm\infty} \Psi(x) = 0$$

   (Dies ist eine Voraussetzung für die Normierbarkeit der beiden Wellenfunktionen.) Vergleichen Sie mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$.

Fortsetzung auf der nächsten Seite!

6. Berechnen Sie die folgenden Kommutatoren unter Zuhilfenahme einer allgemeinen, zweidimensionalen Testwellenfunktion $\psi(x, y)$.

   a) $[\hat{x}, \hat{y}]$

   b) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$

   c) $[\hat{x}, \hat{p}_y]$

   d) $[\hat{p}_x, \hat{p}_y]$

   Was sagen Ihre Resultate bezüglich der gleichzeitigen, beliebig genauen Messbarkeit der Größen x, y, p_x und p_y aus?