Lösungen des Übungsblattes 3 zur Vorlesung Theoretische Chemie I
WS 2018/19 – Übungsblatt 3

1. a) $\psi(x) = Ne^{-\mathrm{i}kx}$, $\hat{x} = x$.

$$\hat{x}\psi(x) = x \cdot Ne^{-\mathrm{i}kx} = \underbrace{Nxe^{-\mathrm{i}kx}}_{\neq\psi(x)} \tag{1}$$

Der Ortsoperator gibt nicht die gleiche Funktion zurück. Das gegebene $\psi(x)$ ist also nicht die Eigenfunktion des Ortoperators.

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

$$\hat{p} \cdot \phi(x) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}N\sin(kx) = -\mathrm{i}\hbar k\,\underbrace{N\cos(kx)}_{\neq\phi(x)} \tag{2}$$

Der Impulsoperator gibt nicht die gleiche Funktion zurück. Das gegebene $\phi(x)$ ist also nicht die Eigenfunktion des Impulsoperator.

c) $\phi(x) = N\sin(kx)$, $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$.

$$\begin{aligned}\hat{T}\phi(x) &= \frac{\hat{p}^2}{2m}\left[N\sin(kx)\right] = \frac{\mathrm{i}^2\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\left[N\sin(kx)\right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\frac{\mathrm{d}\left[N\sin(kx)\right]}{\mathrm{d}x}\right] = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}\left[Nk\cos(kx)\right]}{\mathrm{d}x} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}k^2\underbrace{N\sin(kx)}_{=\phi(x)}\end{aligned} \tag{3}$$

Der kinetische Energieoperator gibt die gleiche Funktion zurück. Daher ist das gegebene $\phi(x)$ die Eigenfunktion des Operators der kinetischen Energie.

Der Eigenwert $= \frac{\hbar^2k^2}{2m}$, wobei $k, m \in \mathbb{R}$.

2.

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

a) Die (komplexwertigen) Entwicklungskoeffizienten können durch Links-Mutiplikation mit dem Konjugat der Basisfunktion dersleben Wellenfunktion bestimmt werden.

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{N} c_j\,|\varphi_j\rangle \tag{4}$$

$$\langle\varphi_i|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle\varphi_i|c_j|\varphi_j\rangle \tag{5}$$

$$\langle \varphi_i | \psi \rangle = \sum_{j=1}^{N} c_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \tag{6}$$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{if } i = j \\ 0, & \text{if } i \neq j \end{cases} \tag{7}$$

$$\langle \varphi_i | \psi \rangle = \sum_{j=1}^{N} c_j \delta_{ij} = c_i \tag{8}$$

$$|\chi\rangle = \sum_{j=1}^{N} b_j |\varphi_j\rangle \tag{9}$$

$$\langle \varphi_i | \chi \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_i | b_j | \varphi_j \rangle \tag{10}$$

$$\langle \varphi_i | \chi \rangle = \sum_{j=1}^{N} b_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \tag{11}$$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{if } i = j \\ 0, & \text{if } i \neq j \end{cases} \tag{12}$$

$$\langle \varphi_i | \chi \rangle = \sum_{j=1}^{N} b_j \delta_{ij} = b_k \tag{13}$$

b)

$$\langle \chi | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle b_i \varphi_i | \sum_{j=1}^{N} c_j \varphi_j \rangle \tag{14}$$

$$\langle \chi | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} b_i^* \sum_{j=1}^{N} c_j \underbrace{\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}_{=\delta_{ij}} = \sum_{j=1}^{N} b_j^* c_j \tag{15}$$

$$\langle \psi | \chi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle c_i \varphi_i | \sum_{j=1}^{N} b_j \varphi_j \rangle \tag{16}$$

$$\langle \psi | \chi \rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i^* \sum_{j=1}^{N} b_j \underbrace{\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}_{=\delta_{ij}} = \sum_{j=1}^{N} c_j^* b_j \tag{17}$$

Die Beziehung zwischen den Skalarprodukten besteht darin, dass sie konjugiert sind.

$$\langle \chi | \psi \rangle = \langle \psi | \chi \rangle^*$$

c)

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle c_i\varphi_i| \sum_{j=1}^{N} c_j\varphi_j\rangle \tag{18}$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i^* \sum_{j=1}^{N} c_j \underbrace{\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle}_{=\delta_{ij}} \tag{19}$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{N} c_j^* c_j = \sum_{j=1}^{N} |c_j|^2 = 1 \tag{20}$$

Ähnlich

$$\langle\chi|\chi\rangle = \sum_{j=1}^{N} b_j^* b_j = \sum_{j=1}^{N} |b_j|^2 = 1 \tag{21}$$

d)

$$\begin{aligned}\sum_{j=1}^{N} |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\psi\rangle &= \sum_{j=1}^{N} |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| \sum_{k=1}^{N} c_k|\varphi_k\rangle \\ &= \sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} c_k\,|\varphi_j\rangle \underbrace{\langle\varphi_j|\varphi_k\rangle}_{=\delta_{jk}} \\ &= \sum_{j=1}^{N} c_j\,|\varphi_j\rangle = |\psi\rangle\end{aligned} \tag{22}$$

Die Relation $\sum\limits_{j=1}^{N} |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| = 1$ wird als Vollständigkeitsrelation bezeichnet, weil sie garantiert, dass die Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion ψ in der Basis der φ_j's die Wellenfunktion exakt reproduziert.

e)

$$\hat{O}\,|\psi\rangle = |\chi\rangle \tag{23}$$

Der Operator $\hat{O}$ agiert auf den Zustand $|\psi\rangle$ und kontroviert diesen in den Zustand $|\chi\rangle$.

$$\hat{O}\sum_{j=1}^{N} c_j\,|\varphi_j\rangle = \sum_{k=1}^{N} b_k\,|\varphi_k\rangle \tag{24}$$

Links multiplizieren mit $\langle\varphi_i|$

$$\langle\varphi_i|\hat{O}\sum_{j=1}^{N} c_j|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_i|\sum_{k=1}^{N} b_k|\varphi_k\rangle \tag{25}$$

$$\sum_{j=1}^{N} c_j \underbrace{\langle\varphi_i|\hat{O}|\varphi_j\rangle}_{=O_{ij}} = \sum_{k=1}^{N} b_k \underbrace{\langle\varphi_i|\varphi_k\rangle}_{=\delta_{ik}} \tag{26}$$

$$\sum_{j=1}^{N} c_j O_{ij} = b_i \tag{27}$$

Diese Gleichung kann als Matrix dargestellt werden

$$\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & \dots & O_{1N} \\ O_{21} & O_{22} & \dots & O_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ O_{31} & O_{32} & \dots & O_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} \tag{28}$$

Somit sich die Matrix/Vektor-Gleichung $\mathbf{Oc} = \mathbf{b}$ resultiert.

3. $\{e_j\} = \begin{pmatrix} e_1(x) \\ e_2(x) \\ e_3(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ x \\ x^2 \end{pmatrix}$; $\hat{O} = 1 + (1+x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} = 1 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$

   a)

$$\hat{O}e_1(x) = \left(1 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)[1] = 1 = e_1 \tag{29}$$

$$\hat{O}e_2(x) = \left(1 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)[x] = 1 + 2x = e_1 + 2e_2 \tag{30}$$

$$\hat{O}e_3(x) = \left(1 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\left[x^2\right] = 2x + 3x^2 = 2e_2 + 3e_3 \tag{31}$$

$$\therefore \mathbf{O} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \tag{32}$$

   b) Die Eigenwerte von $\hat{O}$ sind die Diagonalelemente $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$ und $\mathbf{3}$. Um die Eigenfunktionen zu bestimmen, bestimmen wir zunächst die Eigenvektoren, indem wir das folgende charakteristische Polynom lösen.

$$(\mathbf{O} - \lambda\mathbf{I})\,\mathbf{V} = 0$$

Für $\lambda_1 = 1$,

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Angenommen, $v_1 = 0$, damit der Vektor normalisierbar ist. $v_2 = 0$, $2v_3 = 0 \implies v_3 = 0$

$$\therefore \mathbf{V_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{33}$$

Die Eigenfunktion von $\hat{O}$ ist $v_1(x) = 1 \cdot e_1(x) = 1$.
Für $\lambda_2 = 2$,

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{34}$$

$-v_1 + v_2 = 0 \implies v_1 = v_2,\ v_3 = 0$

$$\therefore \mathbf{V_2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{35}$$

Die Eigenfunktion von $\hat{O}$ ist $v_2(x) = 1 \cdot e_1(x) + 1 \cdot e_2(x) = 1 + x$
Für $\lambda_3 = 3$,

$$\begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{36}$$

$-2v_1 + v_2 = 0 \implies v_2 = 2v_1$ und $-v_2 + 2v_3 = 0 \implies v_2 = 2v_3$. Das gibt wiederum $v_1 = v_3$.

$$\mathbf{V_3} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{37}$$

Die Eigenfunktion von $\hat{O}$ ist $v_3(x) = 1 \cdot e_1(x) + 2 \cdot e_2(x) + 1 \cdot e_3(x) = 1 + 2x + x^2$.

4.

$$|\psi_{\text{cat}}\rangle = c_{\text{alive}} |\varphi_{\text{alive}}\rangle + c_{\text{dead}} |\varphi_{\text{dead}}\rangle \tag{38}$$

a)

$$\begin{aligned} \langle\varphi_{\text{alive}}|\psi_{\text{cat}}\rangle &= \langle\varphi_{\text{alive}}| \left(c_{\text{alive}} |\varphi_{\text{alive}}\rangle + c_{\text{dead}} |\varphi_{\text{dead}}\rangle\right) \\ &= \langle\varphi_{\text{alive}}|c_{\text{alive}}|\varphi_{\text{alive}}\rangle + \langle\varphi_{\text{alive}}|c_{\text{dead}}|\varphi_{\text{dead}}\rangle \\ &= c_{\text{alive}} \underbrace{\langle\varphi_{\text{alive}}|\varphi_{\text{alive}}\rangle}_{=1} + c_{\text{dead}} \underbrace{\langle\varphi_{\text{alive}}|\varphi_{\text{dead}}\rangle}_{=0} \\ &= c_{\text{alive}} \end{aligned} \tag{39}$$

$$\begin{aligned} \langle\varphi_{\text{dead}}|\psi_{\text{cat}}\rangle &= \langle\varphi_{\text{dead}}| \left(c_{\text{alive}} |\varphi_{\text{alive}}\rangle + c_{\text{dead}} |\varphi_{\text{dead}}\rangle\right) \\ &= \langle\varphi_{\text{dead}}|c_{\text{alive}}|\varphi_{\text{alive}}\rangle + \langle\varphi_{\text{dead}}|c_{\text{dead}}|\varphi_{\text{dead}}\rangle \\ &= c_{\text{alive}} \underbrace{\langle\varphi_{\text{dead}}|\varphi_{\text{alive}}\rangle}_{=0} + c_{\text{dead}} \underbrace{\langle\varphi_{\text{dead}}|\varphi_{\text{dead}}\rangle}_{=1} \\ &= c_{\text{dead}} \end{aligned} \tag{40}$$

Diese Skalarprodukte bedeuten die Projektion des Basisvektors auf den vollständigen Vektor. Die Projektion ergibt den Koeffizienten in Richtung Basisvektor.

b)

$$|\langle\varphi_{\text{alive}}|\psi_{\text{cat}}\rangle|^2 = c^*_{\text{alive}} c_{\text{alive}} = |c_{\text{alive}}|^2 \tag{41}$$

$$|\langle\varphi_{\text{dead}}|\psi_{\text{cat}}\rangle|^2 = c^*_{\text{dead}} c_{\text{dead}} = |c_{\text{dead}}|^2 \tag{42}$$

Diese Größen geben die Wahrscheinlichkeit an, das System in seinen jeweiligen Zuständen zu finden. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten, d.h. $|c_{\text{alive}}|^2 + |c_{\text{dead}}|^2 = 1$.

c)

$$|c_{\text{alive}}|^2 + |c_{\text{dead}}|^2 = 1 \tag{43}$$

$$|c_{\text{dead}}|^2 = 1 - c^*_{\text{alive}} \cdot c_{\text{alive}} = 1 - (-0.5\mathrm{i}) \cdot 0.5\mathrm{i} = 1 - 0.25 = 0.75 = \frac{3}{4} \tag{44}$$

Ein zulässiger Wert für c_{dead} könnte sein $c_{\text{dead}} = \sqrt{\frac{3}{4}} = \frac{\sqrt{3}}{2}$. Es gibt jedoch unendlich viele Möglichkeiten wie $\frac{\sqrt{3}}{2}\mathrm{i}$, $-\frac{\sqrt{3}}{2}$, und $-\frac{\sqrt{3}}{2}\mathrm{i}$ zusammen mit unendlichen Kombinationen von reellen und imaginären Teilen komplexer Zahlen.
Die Katze lebt oder ist tot mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.25 bzw. 0.75.

6. a)

$$[\hat{x}, \hat{y}]\psi(x, y) = (xy - yx)\psi(x, y) = 0$$
$$\implies [\hat{x}, \hat{y}] = 0$$

b)

$$\begin{aligned}
[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x, y) &= \left[x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right) - \left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)x\right]\psi(x, y) \\
&= -\mathrm{i}\hbar\left[x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi(x, y) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x \cdot \psi(x, y))\right] \\
&= -\mathrm{i}\hbar\left[x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi(x, y) - x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi(x, y) - \psi(x, y)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}x\right] \\
&= \mathrm{i}\hbar\psi(x, y)
\end{aligned}$$
$$\implies [\hat{x}, \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$$

Wir können Impuls und Ort in der gleichen Richtung nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit erkennen.

c)

$$\begin{aligned}
[\hat{x}, \hat{p}_y]\psi(x, y) &= \left[x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\right) - \left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\right)x\right]\psi(x, y) \\
&= \mathrm{i}\hbar x\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\right]\psi(x, y) = 0
\end{aligned}$$
$$\implies [\hat{x}, \hat{p}_y] = 0$$

d)

$$\begin{aligned}
[\hat{p}_x, \hat{p}_y]\psi(x, y) &= \left\{\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\right) - \left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\right)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\right\}\psi(x, y) \\
&= \mathrm{i}^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x\mathrm{d}y} - \mathrm{i}^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y\mathrm{d}x} = 0
\end{aligned}$$
$$\implies [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0$$

Nur für die Messungen entlang derselben Achse ist der Kommutator ungleich Null. Die Vektorkomponenten des Operators in verschiedene Richtungen pendeln.