Lösungen des Übungsblattes 4 zur Vorlesung Theoretische Chemie I

WS 2018/19 – Übungsblatt 4

1. Hermitesche Operatoren (übernommen von Übungsblatt 4)

(Referenz: Abschnitt 1.8 "Hermitian Operators", Kapitel 1, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Peter Atkins und Ronald Friedman)

a) $\hat{A}$ ist ein hermitescher Operator. Das bedeutet, dass er selbst-adjungiert ist.

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (1)$$

Somit erfüllt der hermitescher Operator die folgende Beziehung für die gegebenen Wellenfunktionen $|\Phi\rangle$ und $|\Psi\rangle$

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{A}^\dagger | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle^* \quad (2)$$

b) Betrachten Sie die Eigenwertgleichung

$$\hat{A} |\Psi\rangle = \omega |\Psi\rangle \quad (3)$$

Das ket $|\Psi\rangle$ bezeichnet einen Eigenzustand des Operators $\hat{A}$ in dem Sinne, dass die entsprechende Funktion $\Psi(x)$ eine Eigenfunktion des Operators ist und wir die Eigenzustände mit dem Eigenwert ω des Operators $\hat{A}$ bezeichnen. Multiplikation von links mit $\langle \Psi |$ ergibt die Gleichung.

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \omega \langle \Psi | \Psi \rangle = \omega \quad (4)$$

wobei $|\Psi\rangle$ normiert werden soll. Nehmen Sie nun das komplexe Konjugat beider Seiten:

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle^* = \omega^* \quad (5)$$

Durch Hermitizität gilt jedoch $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle^* = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$. Daraus folgt, dass $\omega = \omega^*$, was bedeutet, dass der Eigenwert reell ist.

c) Angenommen, die beiden Eigenzustände $|\Phi\rangle$ und $|\Psi\rangle$ erfüllen die folgenden Beziehungen:

$$\hat{A} |\Phi\rangle = \omega |\Phi\rangle \quad \text{und} \quad \hat{A} |\Psi\rangle = \omega' |\Psi\rangle \quad (6)$$

Dann multipliziert man die erste Relation mit $\langle \Psi |$ und die zweite mit $\langle \Phi |$

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle = \langle \Psi | \omega | \Phi \rangle \quad \text{und} \quad \langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Phi | \omega' | \Psi \rangle \quad (7)$$

$$\implies \langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle = \omega \langle \Psi | \Phi \rangle \quad \text{und} \quad \langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle = \omega' \langle \Phi | \Psi \rangle \quad (8)$$

Nehmen Sie nun das komplexe Konjugat der zweiten Relation und subtrahieren Sie es von der ersten, während Sie die Eigenschaft von Aufgabe 5.(b) verwenden ($\omega = \omega^*$):

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle - \langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle^* = \omega \langle \Psi | \Phi \rangle - \omega' \langle \Phi | \Psi \rangle^* \quad (9)$$

Da $\hat{A}$ hermitischer ist, ist die linke Seite dieses Ausdrucks Null. Also (wenn wir feststellen, dass ω' reelle ist und $\langle \Phi | \Psi \rangle^* = \langle \Psi | \Phi \rangle$ verwenden), kommen wir an

$$(\omega - \omega') \langle \Psi | \Phi \rangle = 0 \quad (10)$$

Da die beiden Eigenwerte jedoch unterschiedlich sind, kann diese Beziehung nur für $\langle \Phi | \Psi \rangle = 0$ erfüllt werden, wie zu beweisen war.

d)

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

Die Demonstration der Hermitizität von $\frac{d}{dx}$ beinhaltet partielle Integration, und wir betrachten das bestimmte Integral über den gesamten Raum, um das Verschwinden eines der Begriffe zu zeigen:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \frac{d}{dx} | \Psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(x) \frac{d}{dx} \Psi(x) dx \\ &= \underbrace{\Phi^*(x) \Psi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \frac{d\Phi^*(x)}{dx} dx \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \frac{d}{dx} \Phi^*(x) dx \\ &= - \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \frac{d}{dx} \Phi(x) dx \right]^* \\ &= - \langle \Psi | \frac{d}{dx} | \Phi \rangle^* \\ &\neq \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \frac{d}{dx} \Phi(x) dx \\ &\therefore \langle \Phi | \frac{d}{dx} | \Psi \rangle \neq \langle \Psi | \frac{d}{dx} | \Phi \rangle^* \end{aligned} \quad (11)$$

Daher ist der Ableitungsoperator kein hermitischer. Im Falle des Impulsoperator,

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{p} | \Psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(x) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \Psi(x) dx = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(x) \frac{d}{dx} \Psi(x) dx \\ &= \frac{\hbar}{i} \left\{ \underbrace{\Phi^*(x) \Psi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \frac{d\Phi^*(x)}{dx} dx \right\} \\ &= -\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \frac{d}{dx} \Phi^*(x) dx \\ &= \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \Phi(x) dx \right\}^* = \langle \Psi | \hat{p} | \Phi \rangle^* \end{aligned} \quad (12)$$

Daher ist der Impulsoperator hermitischer.

2.

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \hat{C} \rangle| \quad (13)$$

$$\Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}$$

a)

$$\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{x}, \hat{p}_x]$$

$$\begin{aligned} \hat{C}\phi(x) &= (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\phi(x) \\ &= \left[x \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) - \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) x \right] \phi(x) \\ &= -i\hbar x \frac{d}{dx} \phi(x) + i\hbar \frac{d}{dx} (x \cdot \phi(x)) \\ &= -i\hbar x \frac{d}{dx} \phi(x) + i\hbar x \frac{d}{dx} \phi(x) + i\hbar \phi(x) \frac{d}{dx} x \\ &= i\hbar \phi(x) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\therefore \hat{C} = [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (15)$$

b) Die Unschärferelation für $\hat{x}$ und $\hat{p}_x$,

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta p &\geq \frac{1}{2} |\langle \hat{C} \rangle| \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle| \\ &\geq \frac{1}{2} |\langle i\hbar \rangle| \\ &\geq \frac{1}{2} |i\hbar| \\ &\geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned} \quad (16)$$

c) $\hat{x}$ und $\hat{p}_x$ haben keine gemeinsamen Eigenfunktionen, da aus den Ergebnissen von a) und b) beobachtet werden kann, dass der Kommutator nicht auf Null verschwindet.

d)

$$\psi(x) = N e^{-\Gamma(x-x_0)^2}$$

Um N zu bestimmen, normalisieren wir die Wellenfunktion $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1 \quad (17)$$

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\Gamma(x-x_0)^2} dx = 1 \quad (18)$$

Integration durch Substitution verwenden, sei $x - x_0 = u$, dann $dx = du$.

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\Gamma u^2} du = 1$$

$$\begin{aligned}
N^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} &= 1 \\
N^2 &= \sqrt{\frac{2\Gamma}{\pi}}
\end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x}^2 \rangle &= \frac{\langle \psi | \hat{x}^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x^2 \psi(x) dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 N^2 e^{-2\Gamma(x-x_0)^2} dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\Gamma(x-x_0)^2} dx
\end{aligned}$$

Integration durch Substitution verwenden, sei $x - x_0 = u$, dann $dx = du$ und $x = u + x_0$.

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x}^2 \rangle &= N^2 \int_{-\infty}^{\infty} (u + x_0)^2 e^{-2\Gamma u^2} du = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} (u^2 + 2ux_0 + x_0^2) e^{-2\Gamma u^2} du \\
&= N^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-2\Gamma u^2} du + 2x_0 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} u e^{-2\Gamma u^2} du}_{=0} + x_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\Gamma u^2} du \right] \\
&= N^2 \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot (2\Gamma)^{\frac{3}{2}}} + x_0^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} \right] = \sqrt{\frac{2\Gamma}{\pi}} \left[\frac{1}{4\Gamma} \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} + x_0^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} \right] \\
&= \frac{1}{4\Gamma} + x_0^2
\end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x} \rangle &= \frac{\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \\
&= N^2 \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-2\Gamma(x-x_0)^2} dx
\end{aligned}$$

Erneut die Integration durch Substitution, sei $x - x_0 = u$, dann $dx = du$ und

$$x = u + x_0.$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= N^2 \int_{-\infty}^{\infty} (u + x_0) e^{-2\Gamma u^2} du \\ &= N^2 \left\{ \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} u e^{-2\Gamma u^2} du}_{=0} + x_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\Gamma u^2} du \right\} \\ &= \sqrt{\frac{2\Gamma}{\pi}} x_0 \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} \\ &= x_0 \end{aligned}$$

$$\langle \hat{x} \rangle^2 = x_0^2 \quad (21)$$

$$\therefore \Delta x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2} = \sqrt{\frac{1}{4\Gamma} + x_0^2 - x_0^2} = \frac{1}{2\sqrt{\Gamma}} \quad (22)$$

$$\hat{p}_x^2 = -i\hbar \frac{d}{dx} \cdot -i\hbar \frac{d}{dx} = i^2 \hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_x^2 \rangle &= \frac{\langle \psi | \hat{p}_x^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{p}_x^2 \psi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} N e^{-\Gamma(x-x_0)^2} (-\hbar^2) \frac{d^2}{dx^2} N e^{-\Gamma(x-x_0)^2} dx \\ &= -\hbar^2 N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Gamma(x-x_0)^2} (-2\Gamma) \frac{d}{dx} (x-x_0) e^{-\Gamma(x-x_0)^2} dx \\ &= 2\Gamma \hbar^2 N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Gamma(x-x_0)^2} \left[(x-x_0) \frac{d}{dx} e^{-\Gamma(x-x_0)^2} + e^{-\Gamma(x-x_0)^2} \frac{d}{dx} (x-x_0) \right] dx \\ &= 2\Gamma \hbar^2 N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Gamma(x-x_0)^2} \left[(-2\Gamma) (x-x_0)^2 e^{-\Gamma(x-x_0)^2} + e^{-\Gamma(x-x_0)^2} \right] dx \\ &= 2\hbar^2 N^2 \Gamma \left[(-2\Gamma) \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0)^2 e^{-2\Gamma(x-x_0)^2} dx + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\Gamma(x-x_0)^2} dx \right] \end{aligned}$$

Integration durch Substitution verwenden, sei $x - x_0 = u$, dann $dx = du$.

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}_x^2 \rangle &= 2\hbar^2 N^2 \Gamma \left[(-2\Gamma) \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-2\Gamma u^2} du + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\Gamma u^2} du \right] \\
&= 2\hbar^2 \sqrt{\frac{2\Gamma}{\pi}} \Gamma \left[(-2\Gamma) \sqrt{\frac{\pi}{4(2\Gamma)^3}} + \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} \right] \\
&= -4\hbar^2 \cdot \sqrt{\frac{2\Gamma}{\pi}} \cdot \Gamma^2 \cdot \frac{1}{4\Gamma} \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} + 2\hbar^2 \cdot \sqrt{\frac{2\Gamma}{\pi}} \cdot \Gamma \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} \\
&= -\hbar^2 \Gamma + 2\hbar^2 \Gamma = \hbar^2 \Gamma
\end{aligned} \tag{23}$$

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}_x \rangle &= \frac{\langle \psi | \hat{p}_x | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) p_x \psi(x) dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} N e^{-\Gamma(x-x_0)^2} \cdot -i\hbar \frac{d}{dx} e^{-\Gamma(x-x_0)^2} dx \\
&= -i\hbar N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{\Gamma(x-x_0)^2} \cdot -2\Gamma(x-x_0) e^{-\Gamma(x-x_0)^2} dx \\
&= 2i\hbar \Gamma N^2 \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0) e^{-2\Gamma(x-x_0)^2} dx
\end{aligned}$$

Erneut die Integration durch Substitution, sei $x - x_0 = u$, dann $dx = du$.

$$\langle \hat{p}_x \rangle = 2i\hbar \Gamma N^2 \int_{-\infty}^{\infty} u e^{-2\Gamma u^2} du = 0 \tag{24}$$

So $\langle \hat{p}_x \rangle^2 = 0$.

$$\therefore \Delta p = \sqrt{\langle \hat{p}_x^2 \rangle - \langle \hat{p}_x \rangle^2} = \sqrt{\hbar^2 \Gamma - 0} = \hbar \sqrt{\Gamma} \tag{25}$$

Daher ist das Unschärfeprodukt

$$\begin{aligned}
\Delta x \Delta p &= \frac{1}{2\sqrt{\Gamma}} \cdot \hbar \sqrt{\Gamma} \\
\Delta x \Delta p &= \frac{\hbar}{2}
\end{aligned} \tag{26}$$

$\frac{\hbar}{2}$ ist der niedrigste gebundene Wert des Unschärfeprodukts, der mit der Ungleichung in Gl.(14) übereinstimmt.

3.

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L'}} \sin\left(\frac{\pi x}{L'}\right) & 0 \leq x \leq L' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{27}$$

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (28)$$

a) Um die Koeffizienten c_n zu bestimmen, berechnen wir das Skalarprodukt der beiden Funktionen

$$c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle = \int_0^L \varphi_n^*(x) \psi(x) dx = \int_0^{\frac{L}{2}} \varphi_n^*(x) \psi(x) dx + \int_{\frac{L}{2}}^L \varphi_n^*(x) \underbrace{\psi(x)}_{=0} dx$$

aus Gl.(24).

$$\begin{aligned} c_n &= \int_0^{\frac{L}{2}} \varphi_n^*(x) \psi(x) dx \\ &= \int_0^{\frac{L}{2}} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sqrt{\frac{2}{L'}} \sin\left(\frac{\pi x}{L'}\right) dx \\ &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sqrt{\frac{2}{\frac{L}{2}}} \int_0^{\frac{L}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x}{\frac{L}{2}}\right) dx \\ &= \frac{2\sqrt{2}}{L} \int_0^{\frac{L}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{2\sqrt{2}}{L} \int_0^{\frac{L}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{2\sqrt{2}}{L} \left[\frac{\frac{2\pi}{L} \sin\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{2\pi}{L}\right) - \frac{\pi}{L} \cos\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{\pi}{L}\right) \sin\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{2\pi}{L}\right)}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 - \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} \right] \\ &= \frac{2\sqrt{2}}{L} \left[\frac{\frac{2\pi}{L} \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \cos \pi - \frac{\pi}{L} \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \sin \pi}{\frac{\pi^2 - 4\pi^2}{L^2}} \right] \\ &= \frac{2\sqrt{2}}{L} \cdot \frac{L^2}{-3\pi^2} \left(\frac{2\pi}{L} 1 \cdot (-1) - \frac{\pi}{L} \cdot 0 \cdot 0 \right) = \frac{2\sqrt{2}}{-3\pi^2} \cdot \frac{-2\pi}{L} \\ &= \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_2 &= \frac{2\sqrt{2}}{L} \int_0^{\frac{L}{2}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx = \frac{2\sqrt{2}}{L} \int_0^{\frac{L}{2}} \sin^2\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx \\
&= \frac{2\sqrt{2}}{L} \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin\left(2 \cdot \frac{x}{2} \cdot \frac{2\pi}{L}\right)}{4 \cdot \frac{2\pi}{L}} \right] = \frac{2\sqrt{2}}{L} \left[\frac{L}{4} - \frac{\sin 2\pi}{\frac{8\pi}{L}} \right] \\
&= \frac{2\sqrt{2}}{L} \left(\frac{L}{4} - 0 \right) = \frac{2\sqrt{2}}{L} \cdot \frac{L}{4} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_3 &= \frac{2\sqrt{2}}{L} \int_0^{\frac{L}{2}} \sin\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx \\
&= \frac{2\sqrt{2}}{L} \left[\frac{\frac{2\pi}{L} \sin\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{3\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{2\pi}{L}\right) - \frac{3\pi}{L} \cos\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{3\pi}{L}\right) \sin\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{2\pi}{L}\right)}{\left(\frac{3\pi}{L}\right)^2 - \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} \right] \\
&= \frac{2\sqrt{2}}{L} \left[\frac{\frac{2\pi}{L} \sin\left(\frac{3\pi}{2}\right) \cos \pi - \frac{3\pi}{L} \cos\left(\frac{3\pi}{2}\right) \sin \pi}{\frac{9\pi^2 - 4\pi^2}{L^2}} \right] \\
&= \frac{2\sqrt{2}}{L} \cdot \frac{L^2}{5\pi^2} \left(\frac{2\pi}{L} (-1)(-1) - \frac{3\pi}{L} \cdot 0 \cdot 0 \right) = \frac{2\sqrt{2}L}{5\pi^2} \cdot \frac{2\pi}{L} \\
&= \frac{4\sqrt{2}}{5\pi}
\end{aligned}$$

- b) $|\varphi_n\rangle$ in Dirac-Notation repräsentiert den von der Funktion $\varphi_n(x)$ im Raum beschrieben wird.
- c) Die Koeffizienten c_n können in Dirac-Notation als dargestellt werden

$$c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle \quad (30)$$