Übungen zur Vorlesung
Theoretische Chemie I
Sommersemester 2017
3. Übungsblatt

10.5.2017

1. Berechnen Sie für die folgenden *nichtnormierten Wellenfunktionen* im Definitionsbereich $[0; L]$ die Erwartungswerte $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p_x \rangle$ und $\langle {p_x}^2 \rangle$.
   (a) $\phi = \sin\left(\frac{2*\pi x}{L}\right)$
   (b) $\phi = \sin\left(\frac{4*\pi x}{L}\right)$
   (c) $\phi = x \cdot (L - x)$
   (d) Welche Wellenfunktion liefert den geringsten Erwartungswert der kinetischen Energie?

   Hinweis: Normieren Sie zunächst die Wellenfunktionen! Berechnen Sie dann die Erwartungswerte!

2. (a) Benutzen Sie den Impulsoperator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$, um den Operator der kinetischen Energy

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}\hat{p}\hat{p} = \frac{1}{2m}\hat{p^2}$$

   zu erzeugen. Zeigen Sie, dass dieser Operator gleich $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ist.
   (b) Die Wellenfunktion für eine freie ebene Welle lautet

$$\psi(x, t) = \exp[i(k \cdot x - E/\hbar \cdot t)]$$

   mit konstanten Werten k und E. Berechnen Sie $\hat{T}\psi(x, t)$ sowie $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t)$, und zeigen Sie so, dass die Wellenfunktion $\psi(x, t)$ gleichzeitig Eigenfunktion zu den beiden Operatoren $\hat{T}$ und $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ ist.
   (c) Setzen Sie beide Terme gleich und interpretieren Sie das Ergebnis. Können Sie einen 'Operator der Gesamtenergie' angeben?

Please turn page!!

3. Zusatzaufgabe für Interessierte:
   (a) Zeigen Sie, dass die Erwartungswerte eines hermitschen Operators zwangsläufig reell sind.
   (b) Zeigen Sie, dass zwei Eigenzustände eines hermitschen Operators zu unterschiedlichen Eigenwerten orthogonal sind.

   Benutzen Sie zum Beweis jeweils die kompakte Dirac-Schreibweise ($\langle f|\hat{A}|f\rangle \equiv \langle f|\hat{A}f\rangle$) samt der zugehörigen Rechenregeln. Denken Sie auch an die Eigenschaften hermitscher Operatoren.

Einige Integrale:

1. $\int\limits_0^\infty \mathrm{e}^{-a^2x^2}\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}$
2. $\int\limits_0^\infty x^2\mathrm{e}^{-a^2x^2}\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^3}$ (durch partielle Integration aus 1.)
3. $\int x\mathrm{e}^{ax}\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{e}^{ax}}{a^2}(ax-1)$ (durch partielle Integration)
4. $\int x^2\mathrm{e}^{ax}\mathrm{d}x = \mathrm{e}^{ax}\left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3}\right)$ (durch partielle Integration)
5. $\int x\mathrm{e}^{-a^2x^2}\mathrm{d}x = -\frac{1}{2a^2}\mathrm{e}^{-a^2x^2}$
6. $\int \sin^2(ax) = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a}\sin(2ax)$
7. $\int \cos^2(ax) = \frac{1}{2}x + \frac{1}{4a}\sin(2ax)$
8. $\int \sin(ax)\cos(ax) = \frac{1}{2a}\sin^2(ax)$
9. $\int\limits_0^L \sin^2(\frac{n\pi x}{L})\mathrm{d}x = \frac{L}{2},\ n = 2,4,6,\dots$
10. $\int\limits_0^L x\sin^2(\frac{n\pi x}{L})\mathrm{d}x = \frac{L^2}{4},\ n = 2,4,6,\dots$
11. $\int\limits_0^L x^2\sin^2(\frac{2\pi x}{L})\mathrm{d}x = \frac{1}{48}\frac{L^3\left(-3+8\,\pi^2\right)}{\pi^2}$
12. $\int\limits_0^L x^2\sin^2(\frac{4\pi x}{L})\mathrm{d}x = \frac{1}{192}\frac{L^3\left(-3+32\,\pi^2\right)}{\pi^2}$
13. $\int x\sin^2(ax) = \frac{x^2}{4} - \frac{x\sin(2ax)}{4a} - \frac{\cos(2ax)}{8a^2}$
14. $\int x^2\sin^2(ax)\mathrm{d}x =$
    $\frac{x^3}{6} - (\frac{x^2}{4a} - \frac{1}{8a^3})\sin(2ax) - \frac{x\cos(2ax)}{4a^2}$
15. $\int x^2\cos^2(ax)\mathrm{d}x =$
    $\frac{x^3}{6} + (\frac{x^2}{4a} - \frac{1}{8a^3})\sin(2ax) + \frac{x\cos(2ax)}{4a^2}$
16. $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^n\mathrm{e}^{-ax^2}\mathrm{d}x = I_n$
    Wobei $I_0 = \sqrt{\pi/a}$. Für die höheren I_n gilt rekursiv $I_{n+2} = \frac{n+1}{2a}I_n$, so dass z.B. $I_2 = \frac{1}{2a}I_0$ ist. Für *ungerades* n verschwinden die Integrale.
17. $\int\limits_0^\infty x^n\mathrm{e}^{-ax}\mathrm{d}x = \frac{n!}{a^{n+1}}$ (für $a > 0$, n positive ganze Zahl)