Übungen zur Vorlesung
Fortgeschrittene Theoretische Chemie A

10. Betrachten sie ein System aus zwei Zuständen, das die Energieeigenwerte E_1 und E_2, $E_1 < E_2$, besitzt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ befindet sich das System im Energieeigenzustand mit Eigenwert E_1 und eine zeitabhängige Wechselwirkung $V_{WW}(t)$ (z.B. durch ein zeitabhängiges elektrisches Feld) wird eingeschaltet. Die Wechselwirkungsmatrixelemente sind für $t \geq 0$ gegeben durch:

$$\langle E_1 \mid V_{WW}(t) \mid E_1 \rangle = \langle E_2 \mid V_{WW}(t) \mid E_2 \rangle = 0$$
$$\langle E_1 \mid V_{WW}(t) \mid E_2 \rangle = \langle E_2 \mid V_{WW}(t) \mid E_1 \rangle^\star = \hbar\gamma e^{-i\omega t}$$

Die Wellenfunktion ist gegeben als

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle = &\left(c_1 e^{i\beta t} + (1 - c_1)\, e^{-i\beta t}\right) e^{i\alpha t} e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} \,|E_1\rangle \\ &+ c_2 \left(e^{i\beta t} - e^{-i\beta t}\right) e^{-i\alpha t} e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \,|E_2\rangle \quad . \end{aligned}$$

Mit den Parametern

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{E_1 - E_2}{\hbar} - \omega\right) \qquad \beta = \sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}$$
$$c_1 = \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{2\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}} \qquad c_2 = \frac{-\gamma}{2\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}$$

(a) Geben Sie den Hamiltonoperator für $t \geq 0$ in der Basis $\{|E_1\rangle, |E_2\rangle\}$ an.

(b) Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand $|E_2\rangle$ zu finden, als Funktion der Zeit t für $t \geq 0$.

(c) Bestimmen Sie den Maximalwert für die in Teilaufgabe (b) betrachtete Besetzungswahrscheinlichkeit und diskutieren Sie dessen Abhängigkeit von ω. (*Hinweis:* Drücken Sie die maximale Besetzungswahrscheinlichkeit durch die Lorentzkurve $L(x, s, t) = \frac{1}{s\pi} \frac{s^2}{(x-t)^2+s^2}$ aus.

(d) Berechnen Sie den Erwartungswert der Energie im System $\langle E_S \rangle$ als Funktion der Zeit und diskutieren Sie die Abhängigkeit des Maximalwertes von ω.

$$\langle E_S \rangle = \langle \Psi(t) \mid H_S \mid \Psi(t) \rangle \,, H_S = |E_1\rangle\, E_1 \,\langle E_1| + |E_2\rangle\, E_2 \,\langle E_2|$$

(*Hinweis:* Drücken Sie den Maximalwert durch die Lorentzkurve aus.

(e) Verifizieren Sie, dass die gegebene Wellenfunktion die zeitabhängige Schrödingergleichung löst.