Übungen zur Vorlesung Fortgeschrittene Theoretische Chemie A

13. Eine Zufallsgröße heißt poissonverteilt, wenn sie die abzählbar unendlich vielen möglichen Werte 0, 1, 2, ... mit den Wahrscheinlichkeiten

$$w_n = \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad (n = 0, 1, \dots)$$

annimmt. S heißt Parameter der Verteilung.

Zeigen Sie, dass die Poisson-Veteilung normiert ist, d.h. $\sum\limits_{n=0}^{\infty} w_n = 1$.

14. Eine wichtige Größe bei der Beschreibung von UV/Vis-Spektren sind die Franck-Condon-Faktoren $|\langle \Psi_{f,n} \mid \Psi_{i,0} \rangle|^2$. In der einfachsten harmonischen Modellierung ist der Anfangszustand $|\Psi_{i,0}\rangle$ der Grundzustand in einem harmonischen Oszillator mit der Frequenz ω und der Endzustand $|\Psi_{f,n}\rangle$ der n-te Eigenzustand $|n\rangle$ in einem harmonischen Oszillator mit derselben Frequenz ω und einer um Δq verschobenen Gleichgewichtslage. Für die Berechnungen werden die mit Masse und Frequenz gewichteten Orts- und Impulskoordinaten q und p verwendet, sowie die Konvention $\hbar = 1$.

(a) Überlegen Sie sich, warum die folgenden Umformungen gelten:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{f,n} \mid \Psi_{i,0} \rangle &= \langle n \mid e^{-i\hat{p}\,\Delta q} \mid 0 \rangle \\ &= \left\langle 0 \left| \frac{a^n}{\sqrt{n!}} \, e^{-\frac{1}{\sqrt{2}}(a-a^\dagger)\,\Delta q} \right| 0 \right\rangle, \end{aligned}$$

wobei $a^\dagger$ und a die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren bezeichnen.

(b) Berechnen Sie den Kommutator $\left[(a - a^\dagger)^j, a\right]$.

Hinweis: $\left[A^k, B\right] = \sum\limits_{i=0}^{k-1} A^{k-1-i} \, [A, B] \, A^i$

(c) Berechnen sie mit Hilfe des obigen Ergebnisses den Kommutator

$$\left[e^{-\frac{1}{\sqrt{2}}(a-a^\dagger)\,\Delta q}, a \right]$$

(d) Zeigen sie mit Hilfe der Ergebnisse aus a) und c), dass

$$\langle \Psi_{f,n} \mid \Psi_{i,0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{\Delta q}{\sqrt{2}} \right)^n \left\langle 0 \left| e^{-\frac{1}{\sqrt{2}}(a-a^\dagger)\,\Delta q} \right| 0 \right\rangle.$$

(e) Vergleichen Sie die Werte von $|\langle \Psi_{f,n} \mid \Psi_{i,0} \rangle|^2$ mit den Wahrscheinlichkeiten w_n der Poisson-Verteilung. Was bedeutet die Normiertheit der Poisson-Verteilung in diesem Zusammenhang? Nutzen Sie diese Überlegung, um den Wert von $\left\langle 0 \left| e^{-\frac{1}{\sqrt{2}}(a-a^\dagger)\,\Delta q} \right| 0 \right\rangle$ ohne explizite Rechnung zu bestimmen.