

Klausur zur Vorlesung Theoretische Chemie I

Lösen Sie bitte jede Aufgabe auf einem separaten Blatt (erleichtert die *schnelle* Korrektur). Verwenden Sie nur das zur Verfügung gestellte Papier. Schreiben Sie auf jedes Ihrer Lösungsblätter oben rechts Name, Vorname und Matrikelnummer. Lösen Sie die Aufgaben nachvollziehbar auf Grundlage der in der Vorlesung und in den Übungen besprochenen Sätze und Definitionen. Hilfsmittel sind nicht erlaubt.

1. (2 Punkte)

Betrachten Sie den harmonischen Oszillator mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

mit der Federkonstante k und der Masse m . Geben Sie die Energieeigenwerte dieses Hamiltonoperators an.

2. (2 Punkte)

Der Grundzustand des Wasserstoffatoms hat den Energieeigenwert

$$E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}.$$

Welche Energieeigenwerte hat ein Wasserstoffatom in den Zuständen

- (a) 2s,
- (b) 4f?

3. (4 Punkte)

Ein Wasserstoffatom befinde sich im $3p_x$ -Zustand. Welche Messwerte erhält man mit welchen Wahrscheinlichkeiten, wenn man

- (a) L_z (den Drehimpuls um die z -Achse)
- (b) L_x (den Drehimpuls um die x -Achse)
- (c) L^2 (das Betragsquadrat des Gesamtdrehimpulses)

misst?

4. (4 Punkte)

Gegeben sei der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \alpha \hat{x}^4 \quad (\alpha \in \mathbb{R}).$$

Berechnen sie die Kommutatoren $[\hat{H}, \hat{x}]$ und $[\hat{H}, \hat{p}]$.

5. (5 Punkte)

Ein System befindet sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2),$$

wobei Ψ_1 und Ψ_2 normierte Eigenzustände zum Hamiltonoperator \hat{H} des Systems mit den Energieeigenwerten E_1 und E_2 sind ($E_1 \neq E_2$).

- Wenn Sie zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Energiemessung durchführen würden, welche Messwerte würden sich mit welchen Wahrscheinlichkeiten ergeben?
- Berechnen Sie den Energieerwartungswert zum Zeitpunkt $t = 0$.
- Geben Sie die Wellenfunktion $\Psi(t)$ für Zeiten $t > 0$ an.
- Berechnen Sie den Erwartungswert der Energie als Funktion der Zeit t .

6. (4 Punkte)

Wir betrachten einen harmonischen Oszillator mit der Masse m und der Frequenz ω . Die Eigenzustände sind $|\Psi_n\rangle$. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\hat{p} \\ \hat{a} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\hat{p}\end{aligned}$$

Die Wirkungen von \hat{a}^\dagger und \hat{a} auf einen Zustand $|\Psi_n\rangle$ sind:

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle &= \sqrt{n+1} |\Psi_{n+1}\rangle \\ \hat{a} |\Psi_n\rangle &= \sqrt{n} |\Psi_{n-1}\rangle\end{aligned}$$

- Drücken Sie den Impulsoperator \hat{p} durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren aus.
- Geben Sie die Matrixdarstellung des Impulsoperators \hat{p} bezüglich der Basis ($|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle$),

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_{00} & p_{01} & p_{02} \\ p_{10} & p_{11} & p_{12} \\ p_{20} & p_{21} & p_{22} \end{pmatrix}, \quad \text{mit } p_{nn'} = \langle \Psi_n | \hat{p} | \Psi_{n'} \rangle,$$

explizit (durch Berechnung der $p_{nn'}$) an.

7. (6 Punkte)

Betrachten Sie analog zur LCAO-Beschreibung des H_2^+ -Ions den Fall des HeH^{2+} -Ions.

- Geben Sie die Wellenfunktion in Rahmen des LCAO-Ansatzes an (nur die 1s-Orbitale Ψ_{H} und Ψ_{He^+} der beiden beteiligten Atome sollen berücksichtigt werden).
- Geben Sie die Matrixgleichung, die die optimale Lösung im Sinne des linearen Variationsprinzips ergibt, an. Nutzen Sie hierzu die Integralwerte:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \langle \Psi_{\text{He}^+} | \hat{H} | \Psi_{\text{He}^+} \rangle \\ \alpha_2 &= \langle \Psi_{\text{H}} | \hat{H} | \Psi_{\text{H}} \rangle \\ \beta &= \langle \Psi_{\text{H}} | \hat{H} | \Psi_{\text{He}^+} \rangle \\ S &= \langle \Psi_{\text{H}} | \Psi_{\text{He}^+} \rangle\end{aligned}$$

- Betrachten Sie die Näherung $S = 0$ und bestimmen Sie die Energieeigenwerte.

Viel Erfolg!