Klausur zur Vorlesung Theoretische Chemie I

Lösen Sie bitte jede Aufgabe auf einem separaten Blatt. 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. (3 Punkte)

   Die Energie des He^+-Ions im Grundzustand sei E_1.

   (a) Die Energie des He^+-Ions im 5g-Zustand sei E_2. Geben Sie das Verhältnis E_2/E_1 an.

   (b) Die Energie des Wasserstoffatoms im Zustand 2p sei E_3. Geben Sie E_3/E_1 an.

   (c) Betrachten Sie den Vektorraum, der von allen 4f-Orbitalen (ohne Berücksichtigung des Elektronenspins) aufgespannt wird. Was ist seine Dimension ?

2. (4 Punkte)

   Betrachten Sie den Hamiltonoperator

   $$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$$

   und geben Sie für folgende $V(x)$ alle Eigenwerte an:

   (a) $V(x) = c \cdot x^2$
   c ist ein reeller Parameter.

   (b) $V(x) = \begin{cases} E_0 & \text{für} \quad 0 < x < L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$

3. (7 Punkte)

   Betrachten Sie den Hamiltonoperator eines harmonischen Oszillators mit Störung:

   $$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_\mathrm{S} = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + eA\right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

   mit

   $$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

   wobei A eine Konstante, m die Teilchenmasse, e die Elementarladung und ω eine Frequenzkonstante ist.

   Hinweis: Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ für den harmonischen Oszillator sind wie folgt definiert:

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

Ihre Wirkung auf die Eigenfunktionen Ψ_n ist:

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

(a) Bestimmen Sie den Störoperator H_S.

(b) Drücken Sie $\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ durch $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ aus.

(c) Bestimmen Sie die Energiekorrektur 1. Ordnung für den Grundzustand

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} \mid \hat{H}_\mathrm{S} \mid \Psi_0^{(0)} \rangle$$

wobei $\Psi_0^{(0)}$ die Grundzustandsfunktion zu $\hat{H}_0$ ist.

4. (5 Punkte)

Zwischen den Drehimpulsoperatoren $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y$ und $\hat{L}_z$ gelten die folgenden Kommutatorrelationen:

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z \qquad \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] = i\hbar\hat{L}_x \qquad \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] = i\hbar\hat{L}_y$$

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x\right] = \left[\hat{L}^2, \hat{L}_y\right] = \left[\hat{L}^2, \hat{L}_z\right] = 0$$

Welche der folgenden Operatoren sind simultan diagonalisierbar ?

(a) $\hat{L}_z - \hat{L}_x$ und $\hat{L}_z$

(b) $\hat{L}_x^2$ und $\hat{L}_z$

(c) $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$ und $\hat{L}_z$

Begründen Sie Ihre Antwort durch eine Rechnung (die die oben genannten Relationen nutzen darf).

5. (8 Punkte)

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

$$\Psi = c_1\Psi_0 + c_2\Psi_\Delta$$

wobei Ψ_0 und Ψ_Δ normierte Eigenzustände zum Hamiltonoperator mit den Energieeigenwerten E_0 und $E_0 + \Delta$ sind.

(a) Wenn man zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Energiemessung durchführen würde, welche Meßwerte erhielte man mit welchen Wahrscheinlichkeiten?

(b) Betrachten Sie den Fall $c_1 = 1, c_2 = 0$. Geben Sie die Wellenfunktion für Zeiten $t > 0$ an.

Welche Eigenwerte würden Sie mit welchen Wahrscheinlichkeiten bei einer Energiemessung zu einem Zeitpunkt $t > 0$ erhalten?

(c) Betrachten Sie den Fall $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}\cdot i}$. Geben Sie die Wellenfunktion für Zeiten $t > 0$ an. Berechnen Sie den Energieerwartungswert für Zeiten $t > 0$.

6. (7 Punkte)

Betrachten Sie eine lineare, äquidistante Anordnung von 4 identischen Atomen (z.B. Butadien), im Rahmen der Hückel-Näherung.

(a) Stellen Sie den Modell-Hamiltonoperator auf.

(b) Bestimmen Sie die Energieeigenwerte im Rahmen dieses Modells.

Viel Erfolg!