Theoretische Chemie — Sommersemester 2008
Prof. Dr. U. Manthe — 1. Oktober 2008

Nachklausur zur Vorlesung Theoretische Chemie I

---

1. Aufgabe (3 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(0) + \frac{1}{2}V''(0)\,x^2$$

wobei $V(x)$ eine Potentialfunktion ist.

Geben Sie die Eigenwerte von $\hat{H}$ für bekanntes $V(0)$ und $V''(0)$ an:

(a) falls $V(0) = 0$
(b) falls $V(0) \neq 0$

---

2. Aufgabe (5 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator eines Moleküls in der Näherung des starren Rotators. Geben Sie die möglichen Energieeigenwerte für die folgenden Fälle an. $I, I_{\|}, I_{\perp}$ sind jeweils gegebene Trägheitsmomente, $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ die Drehimpulsoperatoren und $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$.

(a) $\hat{H} = \frac{1}{2I}\hat{L}^2$
(b) $\hat{H} = \frac{1}{2I_{\perp}}\hat{L}_x^2 + \frac{1}{2I_{\perp}}\hat{L}_y^2 + \frac{1}{2I_{\|}}\hat{L}_z^2$

---

3. Aufgabe (6 Punkte)

Wir betrachten einen harmonischen Oszillator mit dem Hamiltonoperator $\hat{H} = \frac{\hat{p}}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Die Eigenzustände sind $|\Psi_n\rangle$. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ sind wie folgt definiert:

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

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

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

(a) Drücken Sie die Operatoren $\hat{x}$ und $\hat{x}^2$ durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren aus.

(b) Berechnen Sie den Erwartungswert der potentiellen Energie für den Grundzustand $\langle \Psi_0 | V(x) | \Psi_0 \rangle$.

---

4. Aufgabe (4 Punkte)

Betrachten Sie ein Teilchen in einem Kasten, dessen Hamiltonoperator durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \quad , \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad 0 < x < L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

gegeben ist. Zum Zeitpunkt $t = 0$ befindet sich das Teilchen im Zustand mit der Wellenfunktion

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left(\sin(\frac{\pi x}{L}) + \sin(\frac{2\pi x}{L}) \right) \ .$$

Geben Sie die Wellenfunktion $\psi(x,t)$ für Zeiten $t > 0$ an.

---

5. Aufgabe (6 Punkte)

Betrachten Sie den Operator

$$\hat{L} = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

(a) Berechnen Sie die Kommutatoren $\left[\hat{x}, \hat{L}\right]$, $\left[\hat{x}^2, \hat{L}\right]$ und $\left[y^2, \hat{L}\right]$.

(b) Gegeben sei der Hamiltonoperator eines zweidimensionalen harmonischen Oszillators mit entarteten Schwingungsfrequenzen

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2) \ .$$

Berechnen Sie den Kommutator von $\hat{H}$ mit dem Operator $\hat{L}$.

Hinweis: Es gilt $\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \hat{L} \right] = 0$.

Welche Bedeutung hat das Ergebnis für die möglichen Eigenfunktionen von $\hat{H}$?

---

6. Aufgabe (7 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + kx^4 \quad , \quad m, k > 0 \ .$$

Im Rahmen des Variationsprinzips wird die bestmögliche Lösung für den Ansatz

$$\psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$$

mit dem Variationsparameter α gesucht.

(a) Bestimmen Sie den Energieerwartungswert für gegebenes α.
Hilfreiche Integrale:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ax^2}\,\mathrm{d}x &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ax^2} x^2\,\mathrm{d}x &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ax^2} x^4\,\mathrm{d}x &= \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^5}} \end{aligned}$$

(b) Berechnen Sie den im Sinne des Variationsprinzips optimalen Näherungswert für die Grundzustandsenergie.

---

7. Aufgabe (4 Punkte)

Ein Wasserstoffatom befinde sich im $2\mathrm{p}_y$-Zustand. Welche Messwerte erhält man mit welchen Wahrscheinlichkeiten, wenn man

(a) L_y (den Drehimpuls um die y-Achse)

(b) L_x (den Drehimpuls um die x-Achse)

(c) L^2 (das Betragsquadrat des Drehimpulses)

misst?
