2. 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 4f-Zustand sei E_2. Geben Sie das Verhältnis E_2/E_1 an.

(b) Die Energie des Wasserstoffatoms im Zustand 4d sei E_3. Geben Sie E_3/E_1 an.

(c) Betrachten Sie den Vektorraum, der von allen 5g-Orbitalen (ohne Berücksichtigung des Elektronenspins) aufgespannt wird. Was ist seine Dimension ?

2. (7 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator eines harmonischen Oszillators mit Störung:

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

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 und V Konstanten, m die Teilchenmasse, e die Elementarladung und ω eine Frequenzkonstante sind.

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

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - \mathrm{i}\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\hat{p} \qquad , \qquad \hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + \mathrm{i}\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\hat{p}$$

Ihre Wirkung auf die Eigenfunktionen Ψ_n ist:

$$\hat{a}^\dagger\ \Psi_n = \sqrt{n+1}\ \Psi_{n+1}$$
$$\hat{a}\ \Psi_n = \sqrt{n}\ \Psi_{n-1}$$

(a) Bestimmen Sie den Störoperator H_S.

(b) Berechnen Sie $\langle \Psi_n \mid \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \mid \Psi_n\rangle$, wobei Ψ_n die Eigenfunktionen von $\hat{H}_0$ mit der Quantenzahl n sind.

(c) Bestimmen Sie die Energiekorrektur 1. Ordnung für einen Zustand Ψ_n.

3. (5 Punkte)

Die Wellenfunktion eines freien Teilchens mit der Masse m sei

$$\psi(x) = c \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha x}, \qquad c,\, \alpha \in \mathbb{R} \quad .$$

(a) Welche Messwerte erhalten Sie für gegebenes α, wenn Sie eine Impulsmessung durchführen?

(b) Welche Messwerte erhalten Sie für gegebenes α, wenn Sie eine Energiemessung durchführen?

(c) Geben Sie die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für das freie Teilchen an, wenn die Wellenfunktion $\Psi(x,t)$ zum Zeitpunkt $t = 0$

$$\Psi(x, t = 0) = \psi(x) = c \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha x}$$

ist.

4. (2 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator $\hat{H}$ des Wasserstoffatoms mit den Eigenzuständen $|\Psi_{nlm}\rangle$. Gegeben sei ein Operator $\hat{A}$. $\hat{A}$ kommutiert mit $\hat{H}$, dem Quadrat des Drehimpulsoperators $\hat{L}^2$ sowie der z-Komponente des Drehimpulsoperators, d.h.

$$[\hat{A}, \hat{H}] = [\hat{A}, \hat{L}^2] = [\hat{A}, \hat{L}_z] = 0 \quad .$$

Die zu den Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{H}$ korrespondierenden klassisch-mechanischen Größen hängen von den selben Variablen ab. Geben Sie die Eigenzustände des Operators $\hat{A}$ an und begründen Sie Ihre Antwort.

5. (9 Punkte)

Gegeben sei der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_\mathrm{e}} \left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hat{r}} \qquad \text{mit} \quad \hat{r} = \sqrt{\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2}$$

Berechnen Sie die folgenden Kommutatoren:

(a) $[\hat{H}, \hat{p}_x]$

(b) $[\hat{H}, \hat{x}\, p_x]$

6. (6 Punkte)

Betrachten Sie das Ion H_3^+. Die Atome sind im Grundzustand wie folgt angeordnet:

H

H **H**

(a) Stellen Sie im Rahmen der Hückel-Näherung die Hamiltonmatrix, die jeweils die 1s-Orbitale der H-Atome berücksichtigt, auf.

(b) Geben Sie die Energien aller Molekülorbitale in dieser Näherung an.

(c) Geben Sie die Grundzustandswellenfunktion an (ohne Normierung).

Viel Erfolg!