

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. (2 Punkte)

Das He^+ -Ion hat für die Hauptquantenzahl $n = 2$ den Energieeigenwert

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

Welchen Energieeigenwert hat

- (a) das C^{5+} -Ion im 3s-Zustand,
- (b) das Be^{3+} -Ion im 3d-Zustand?

2. (4 Punkte)

Gegeben sei der Hamiltonoperator

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

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

3. (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:

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

- (a) Drücken Sie den Ortsoperator \hat{x} durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren aus.

(b) Geben Sie die Matrixdarstellung des Ortsoperators \hat{x} bezüglich der Basis $(|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle)$,

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

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

4. (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) $V(x) = \gamma \cdot x^2$
 $\gamma > 0$ ist ein reeller Parameter.
- (b) $V(x) = \begin{cases} \beta & \text{für } 0 < x < L, \beta \in \mathbb{R} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$

5. (8 Punkte)

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

$$\Psi = \alpha_1 \Phi_0 + c_2 \Phi_\Delta$$

wobei Φ_0 und Φ_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 $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = 0$. 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 $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Geben Sie die Wellenfunktion für Zeiten $t > 0$ an. Berechnen Sie den Energieerwartungswert für Zeiten $t > 0$.

6. (10 Punkte)

Betrachten Sie ein System, in dem vier Wasserstoffatome linear angeordnet sind. Die Abstände zwischen benachbarten Atomkernen seien jeweils identisch.

- (a) Stellen Sie im Rahmen der Hückel-Näherung die Hamiltonmatrix, die jeweils die 1s-Orbitale der H-Atome berücksichtigt, auf.
- (b) Berechnen Sie die Energien aller Molekülorbitale in dieser Näherung.

Viel Erfolg!