

## 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.** (4 Punkte)

Der Grundzustand des Wasserstoffatoms hat den Energieeigenwert

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

Ein Wasserstoffatom befindet sich im  $4f_{z(x^2-y^2)}$ -Zustand.

- Welchen Energieeigenwert hat es?
- Welche Messwerte erhält man mit welcher Wahrscheinlichkeit, wenn man  $L^2$  (das Betragsquadrat des Gesamtdrehimpulses) misst?
- Betrachten Sie den Vektorraum, der von allen  $4f$ -Orbitalen (ohne Berücksichtigung des Elektronenspins) aufgespannt wird. Was ist seine Dimension ?

**2.** (5 Punkte)

Gegeben sei folgende Kugelflächenfunktion  $Y_{l,m}(\varphi, \vartheta)$ :

$$Y_{5,-2}(\varphi, \vartheta) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{1155}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \vartheta \cdot (3 \cos^3 \vartheta - \cos \vartheta).$$

Ist diese Funktion Eigenfunktion zu folgenden Operatoren

- $\hat{L}_z$
- $\hat{L}_x^2$
- $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$

Wenn ja, was ist der zugehörige Eigenwert?

**3.** (5 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad m, \omega > 0.$$

Im Rahmen des Variationsprinzips wird die bestmögliche Lösung für den Ansatz

$$\Psi(x) = (c_0 + c_1 x) \cdot e^{-\alpha x^2}$$

mit den Variationsparametern  $\alpha$ ,  $c_0$  und  $c_1$ .

- (a) Welchen Energieerwartungswert erhalten Sie für die optimale Lösung im Sinne des Variationsprinzips?
- (b) Welche wichtige Aussage können sie bezüglich der erhaltenen Wellenfunktion treffen?
- (c) Betrachten Sie nun den Spezialfall  $c_0 = 0$ . Welchen Energieerwartungswert erhalten Sie für die optimale Lösung im Sinne des Variationsprinzips für diesen Ansatz?

4. (7 Punkte)

Gegeben sei der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \beta \hat{x}^4 + \gamma \hat{x}^3 + \delta \hat{x}^2 \quad (\beta, \gamma, \delta \in \mathbb{R}).$$

- (a) Berechnen sie die Kommutatoren  $[\hat{H}, \hat{x}]$  und  $[\hat{H}, \hat{p}]$ .
- (b) Wenn  $\beta$  und  $\gamma$  klein sind, kann die Energie des Systems durch einen störungstheoretischen Ansatz abgeschätzt werden. Bestimmen sie die Energiekorrektur 1. Ordnung für den Grundzustand.

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

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

wobei  $\hat{x}$  der Ortsoperator und  $\hat{p}$  der Impulsoperator sind. Ihre Wirkung auf die Eigenfunktionen  $\Psi_n$  ist:

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

5. (5 Punkte)

Betrachten Sie das  $\pi$ -Elektronensystem des cyclischen Moleküls aus zwei  $C$  und einem  $B$  Atomen im Rahmen der Hückel-Näherung.

- (a) Stellen Sie den Modell-Hamiltonoperator auf.
- (b) Vernachlässigen Sie den Unterschied zwischen den  $C$ - und  $B$ -Atomen und geben Sie die Grundzustandsenergie und die Grundzustandswellenfunktion dieser Näherung an.

6. (6 Punkte)

Betrachten Sie ein Teilchen in einem Kasten, dessen Hamiltonoperator durch

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

gegeben ist. Die Energie des Grundzustandes ist gegeben als  $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MD^2}$ . Zum Zeitpunkt  $t = 0$  befindet sich das Teilchen im Zustand mit der Wellenfunktion

$$\psi(x) = c_1 \sqrt{\frac{2}{D}} \sin\left(\frac{\pi x}{D}\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{D}} \sin\left(\frac{3\pi x}{D}\right).$$

Wobei gilt:

$$\int_0^D dx \frac{2}{D} \sin^2\left(\frac{\pi x}{D}\right) = \int_0^D dx \frac{2}{D} \sin^2\left(\frac{3\pi x}{D}\right) = 1.$$

Betrachten Sie den Fall  $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ . Geben Sie die Wellenfunktion für Zeiten  $t > 0$  an. Welche Energiewerte misst man zum Zeitpunkt  $t$  mit welchen Wahrscheinlichkeiten? Berechnen Sie den Energieerwartungswert als Funktion von  $t$ .

Viel Erfolg!