

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

$$\hat{H} = A\hat{L}^2 + B(\hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) \quad ,$$

wobei A, B reelle Konstanten, $\hat{L}_x^2, \hat{L}_y^2, \hat{L}_z^2$ die Komponenten des Drehimpulsoperators und $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ das Quadrat des Drehimpulsoperators ist. Geben Sie die möglichen Eigenwerte von \hat{H} an.

3. (5 Punkte)

Zeigen Sie, dass folgende Kommutatorrelation gilt:

$$[\hat{A}^2, \hat{B}] = \hat{A} [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{B}] \hat{A}.$$

Gegeben sei der Hamiltonoperator

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

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

4. (6 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator eines harmonischen Oszillators mit Störung:

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

mit

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

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:

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

Ihre Wirkung auf die Eigenfunktionen Ψ_n ist:

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

- Bestimmen Sie den Störoperator H_S .
- Berechnen Sie $\langle \Psi_n | \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} | \Psi_n \rangle$, wobei Ψ_n die Eigenfunktionen von \hat{H}_0 mit der Quantenzahl n sind.
- Bestimmen Sie die Energiekorrektur in 1. Ordnung Störungstheorie für einen Zustand Ψ_n .

5. (7 Punkte) Betrachtet wird das π -Elektronensystem des Oxirens (C_2H_2O).



Strukturformel von Oxiren.

- Stellen Sie im Rahmen der Hückel-Näherung die Hamiltonmatrix des Systems auf.
- Zeigen Sie, dass ein Molekülorbital durch die Wellenfunktion $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{C_1} - \Psi_{C_2})$ gegeben ist, wobei Ψ_{C_1} und Ψ_{C_2} p-Orbitale der beiden Kohlenstoffatome sind. Bestimmen Sie die zugehörige Orbitalenergie.

6. (8 Punkte)

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

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3$$

Die Wellenfunktionen erfüllen die Gleichungen

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_1 &= (E - \Delta) \Psi_1 \\ \hat{H} \Psi_2 &= E \Psi_2 \\ \hat{H} \Psi_3 &= (E + \Delta) \Psi_3, \end{aligned}$$

wobei \hat{H} der Hamiltonoperator des Systems und E, Δ Energiewerte sind.

- Betrachten Sie den Fall $c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Geben Sie die Wellenfunktion für Zeiten $t > 0$ an.
- Betrachten Sie den Fall $c_1 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $c_2 = 0$. Berechnen Sie den Energieerwartungswert und die Standardabweichung $\Delta E = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}$ für den Zeitpunkt $t = 0$.

Viel Erfolg!