

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.

Klausurnummer: 1

1. (2 Punkte)

Ein zweiatomiges Molekül wird in der Näherung des starren Rotators durch den Hamiltonoperator $\hat{H} = \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2$ beschrieben, wobei μ die reduzierte Masse, r die Bindungslänge und \hat{L} der Drehimpulsoperator ist. Welche Energieeigenwerte treten auf?

2. (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) $V(x) = \begin{cases} \beta & \text{für } 0 < x < L, \beta \in \mathbb{R} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$

3. (8 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + kx^4$, $m, k > 0$.

Im Rahmen des Variationsprinzips wird die bestmögliche Lösung für den Ansatz

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

mit dem Variationsparameter $\alpha > 0$ gesucht.

(a) Bestimmen Sie den Energieerwartungswert für gegebenes α .

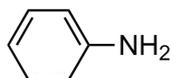
Hilfreiche Integrale:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} x^4 dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$$

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

4. (3 Punkte)

Betrachten Sie das π -Elektronensystem des Moleküls 1-Amino-1,3-Cyclohexadien (C_6H_9N)



im Rahmen der Hückel-Näherung. Nehmen Sie dabei an, dass alle CC-Bindungslängen identisch sind. Stellen Sie die Hückelmatrix für das π -Elektronensystem auf.

5. (5 Punkte)

Gegeben sei der Hamiltonoperator $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \beta \hat{x}^4 + \gamma \hat{x}$ ($\beta, \gamma \in \mathbb{R}$).
Berechnen Sie die Kommutatoren $[\hat{H}, \hat{x}]$ und $[\hat{H}, \hat{p}]$.

6. (6 Punkte)

Betrachten Sie das π -Elektronensystem des Benzol-Moleküls im Rahmen der Hückel-Theorie. Orbitale, die die zeitunabhängige Schrödingergleichung lösen, können in der folgenden Form angegeben werden.

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{2\pi i/6} \\ e^{4\pi i/6} \\ -1 \\ e^{-4\pi i/6} \\ e^{-2\pi i/6} \end{pmatrix}, \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{4\pi i/6} \\ e^{-4\pi i/6} \\ 1 \\ e^{4\pi i/6} \\ e^{-4\pi i/6} \end{pmatrix}, \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \phi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{-4\pi i/6} \\ e^{4\pi i/6} \\ 1 \\ e^{-4\pi i/6} \\ e^{4\pi i/6} \end{pmatrix}, \phi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{-2\pi i/6} \\ e^{-4\pi i/6} \\ -1 \\ e^{4\pi i/6} \\ e^{2\pi i/6} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- (a) Geben Sie die Energiewerte, die zu den Orbitalen ϕ_0 , ϕ_1 und ϕ_5 gehören, explizit an.
(b) Geben Sie eine Basis aus normierten reellen Orbitalen an, die den gleichen Raum wie die Basis aus ϕ_1 und ϕ_5 aufspannt.

7. (17 Punkte)

Betrachtet wird die Bewegung eines quantenmechanischen Teilchens mit Gesamtdrehimpulsquantenzahl $l = \frac{1}{2}$. Der Hamiltonoperator des Systems sei gegeben durch

$$\hat{H} = c_1 \hat{L}^2 + c_2 \hat{L}_z^2 + c_3 \hat{L}_z, \quad c_1, c_2, c_3 \in \mathbb{R}.$$

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind wie folgt definiert: $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$ und $\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$.
 $|l, m\rangle$ seien Eigenzustände zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z , wobei l die Quantenzahl zum Gesamtdrehimpuls und m Quantenzahl zur z -Komponente des Drehimpulses ist. Die Wirkung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auf diese Eigenfunktionen ist gegeben durch:

$$\hat{L}_\pm |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle$$

- (a) Berechnen Sie das Matrixelement $\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \hat{L}_y | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$.
(b) Zeigen Sie, dass $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ und $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ Eigenzustände des Hamiltonoperators sind und berechnen Sie die zugehörigen Energieeigenwerte.

Das System sei nachfolgend präpariert im Zustand $|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle - |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$.

- (c) Es wird der Drehimpuls um die z -Achse gemessen. Welche Messwerte werden mit welchen Wahrscheinlichkeiten erhalten?
(d) Berechnen Sie den \hat{L}_y -Erwartungswert im Zustand $|\Phi\rangle$.
(e) Bestimmen Sie die Zustandsfunktion als Funktion der Zeit t für $t \geq 0$, wenn sich das System zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand $|\Phi\rangle$ befindet.
(f) Berechnen Sie den \hat{L}_y -Erwartungswert im Zustand $|\Phi\rangle$ zur Zeit t .

Viel Erfolg!