

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: NUMMER

Im folgenden betrachten wir das NO-Radikal.

1. (11 Punkte)

Betrachten Sie zunächst die Bindungssituation im NO im Rahmen der Hückel-Näherung. Nehmen Sie an, dass die z-Achse die Bindungsachse ist. Betrachten Sie zuerst das π -Elektronen-System.

- (a) Stellen Sie die Hamiltonmatrix für das π -Elektronen-System auf.
- (b) Bestimmen Sie die sich ergebenden Orbitalenergien.

Nehmen Sie jetzt zur Vereinfachung an, dass die p-Orbitalenergien im O- und N-Atom identisch sind.

- (c) Bestimmen Sie die Bindungsenergie des π -Systems mit 5 Elektronen.

Betrachten Sie jetzt die σ -Bindung.

- (d) Geben Sie die sp-Hybridorbitale am O-Atom an.

2. (7 Punkte)

Im zweiten Schritt nähern wir die Schwerpunktsbewegung des NO als freies Teilchen an. Mit der Gesamtmasse M und der Schwerpunktskoordinate x ergibt sich folgender Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} \quad .$$

- (a) Zeigen Sie, dass für diesen Hamiltonoperator

$$\psi(x) = c \cdot e^{ikx}, \quad c, k \in \mathbb{R}$$

Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung sind.

- (b) Welche Messwerte erhalten Sie für gegebenes k , wenn Sie eine Impulsmessung durchführen?
- (c) Geben Sie für diesen Hamiltonoperator eine Lösung $\Psi(x, t)$ der zeitabhängigen Schrödingergleichung an, welche die Anfangsbedingung

$$\Psi(x, t = 0) = \psi(x) = c \cdot \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right), \quad c, \lambda \in \mathbb{R}$$

erfüllt.

3. (7 Punkte)

Anschließend lassen sich die Schwingungen des NO-Radikals in Abhängigkeit der Auslenkung x vom Gleichgewichtsabstand und der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_N m_O}{m_N + m_O}$ beschreiben. Der Hamiltonoperator für die Schwingungen kann als harmonischer Oszillator genähert werden:

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

Die Eigenzustände sind $|\Psi_n\rangle$. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} sind wie folgt definiert:

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

Die Wirkungen von \hat{a}^\dagger und \hat{a} auf einen Zustand $|\Psi_n\rangle$ sind:

$$\hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\Psi_{n+1}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{a} |\Psi_n\rangle = \sqrt{n} |\Psi_{n-1}\rangle$$

- Geben Sie die Energieeigenwerte des Schwingungsproblems an.
- Bestimmen Sie den Erwartungswert der Energie für den Zustand $|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_0\rangle + |\Psi_2\rangle)$.
- In der Infrarot-Schwingungsspektroskopie ist die Intensität eines Übergangs $|\Psi_m\rangle \rightarrow |\Psi_n\rangle$ näherungsweise durch den Ausdruck

$$I_{mn} = c |\langle \Psi_n | \hat{x} | \Psi_m \rangle|^2 \quad c \in \mathbb{R}$$

gegeben. Bestimmen Sie I_{mn} für den harmonischen Oszillator. Welche Matrixelemente sind ungleich Null?

4. (12 Punkte)

Zuletzt wollen wir die Rotationsbewegung des NO-Moleküls betrachten. Zur Vereinfachung vernachlässigen wir die Schwingungen und nehmen an, dass das N- und O-Atom einen festen Abstand r haben. In der Näherung des starren Rotators kann die Rotationsbewegung durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu r^2} \hat{\mathbf{L}}^2$$

beschrieben werden. Dabei sei μ die reduzierte Masse und $\hat{\mathbf{L}}$ der Drehimpulsoperator.

- Welche Energieeigenwerte treten auf?
- Berechnen Sie $[\hat{L}_+, \hat{L}_-]$, $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_+]$ und $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_-]$ mit $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$.
(Hinweis: $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$, $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$)
- Betrachten Sie den Hamiltonoperator :

$$\hat{H}_s = c \cdot (\hat{L}_+ \hat{L}_- - \hat{L}_- \hat{L}_+), \quad c \in \mathbb{R}.$$

Können \hat{H} und \hat{H}_s gleichzeitig diagonalisiert werden? Begründen Sie.

- Bestimmen Sie die Eigenwerte von \hat{H}_s .

Viel Erfolg!