

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. (3 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator eines eindimensionalen Systems,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + m\hat{x}^2 + V_1,$$

mit der Masse m und der reellen Konstanten V_1 .

Geben Sie die Energieeigenwerte dieses Hamiltonoperators an.

2. (4 Punkte)

Ein zweiatomiges Molekül wird in der Näherung des starren Rotators durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{1}{2I}\hat{L}^2$$

beschrieben, wobei I das Trägheitsmoment des Moleküls bezeichnet.

(a) Geben Sie die Eigenwerte von \hat{H} und den Grad der Entartung an.

(b) Geben Sie die Koordinatenabhängigkeit der Grundzustandswellenfunktion und ihre Normierung an.

3. (5 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) Geben Sie die Wirkung von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ auf einen Zustand $|\Psi_n\rangle$ an.

(b) Geben Sie die Matrixdarstellung von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ bezüglich der Basis $(|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle)$ explizit an.

(c) Geben Sie $[\hat{H}, \hat{a}^\dagger\hat{a}]$ an.

4. (8 Punkte)

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

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + i \cdot \Psi_2).$$

Ψ_1 und Ψ_2 sind normierte Eigenzustände zum Hamiltonoperator \hat{H} des Systems mit $\hat{H}\Psi_1 = 0$ und $\hat{H}\Psi_2 = \Delta\Psi_2$.

- (a) Wenn Sie zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Energiemessung durchführen würden, welche Messwerte würden sich mit welchen Wahrscheinlichkeiten ergeben?
- (b) Berechnen Sie den Energieerwartungswert zum Zeitpunkt $t = 0$.
- (c) Geben Sie die Wellenfunktion $\Psi(t)$ für Zeiten $t > 0$ an.
- (d) Geben Sie den Erwartungswert der Energie als Funktion der Zeit t an.

5. (5 Punkte)

Gegeben sei der Hamiltonoperator

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

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

6. (11 Punkte)

Betrachten Sie das H_3^+ -Kation bei zwei verschiedenen Geometrien, der linearen und der zyklischen Anordnung. Die Abstände zwischen benachbarten Atomkernen seien jeweils identisch.

- (a) Stellen Sie **für beide Geometrien** im Rahmen der Hückel-Näherung die Hamiltonmatrix, die jeweils die 1s-Orbitale der H-Atome berücksichtigt, auf.
- (b) Bestimmen Sie die Orbitalenergien **für beide Geometrien** und geben Sie die jeweiligen Bindungsenergien an.

7. (6 Punkte)

Betrachten Sie das BeH_2 -Molekül. In lokalierter Darstellung können Sie die Bindung mittels sp -Hybridorbitalen am Be und den s -Orbitalen des Wasserstoffs beschreiben. Die bindenden lokalisierten Molekülorbitale haben die Form

$$\Psi_1 = c_1\Psi_{\text{H}_1} + c_2\Psi_{\text{Be}(sp),1}, \quad \Psi_2 = c_1\Psi_{\text{H}_2} + c_2\Psi_{\text{Be}(sp),2}, \quad \text{wobei } |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

- (a) Geben Sie die sp -Hybridorbitale als Linearkombination von geeigten s - und p -Atomorbitalen des Be an.
- (b) Geben Sie die unitäre Transformationsmatrix an, welche die Hybridorbitale am Be auf Atomorbitale transformiert.
- (c) Geben Sie delokalisierte Molekülorbitale an, die jeweils nur s - oder p -Atomorbitale des Be enthalten.

Viel Erfolg!