

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**

1. (2 Punkte)

Ein Wasserstoffatom befindet sich im $4s$ -Zustand. Welche Messwerte erhält man mit welchen Wahrscheinlichkeiten, wenn man folgendes misst?

- (a) \hat{L}_z (den Drehimpuls um die z -Achse)
- (b) \hat{L}_x (den Drehimpuls um die x -Achse)

2. (3 Punkte)

Ein sphärischer Kreisel wird in der Näherung des starren Rotators durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)$$

beschrieben, wobei I das Trägheitsmoment des Moleküls bezeichnet.

- (a) Geben Sie die Eigenwerte von \hat{H} an.
- (b) Geben Sie den Kommutator $[\hat{H}, \hat{L}_z]$ an.

3. (7 Punkte)

Betrachten Sie den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z \quad (e, m_e, B \in \mathbb{R})$$

mit der Elektronenladung e , der Elektronenmasse m_e , der Konstanten B und $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$.

- (a) Geben Sie die Eigenwerte von \hat{H} an.
- (b) Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird das System durch die Wellenfunktion

$$\Psi(\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$$

beschrieben. Zeigen Sie, dass

$$\Psi(\varphi, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{i\varphi} \cdot e^{i\alpha_1 t} + e^{-i\varphi} \cdot e^{i\alpha_2 t}) \quad (\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{R})$$

die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für $t > 0$ löst und bestimmen Sie α_1, α_2 .

- (c) Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird eine Energiemessung durchgeführt. Welche Messwerte erhalten Sie mit welcher Wahrscheinlichkeit?
4. (5 Punkte)

Gegeben sei der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} + eA)^2}{2m} \quad (e, A \in \mathbb{R}).$$

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

5. (8 Punkte)

Betrachten Sie im Folgenden das π -System des Cyclopropenyl-Kations.

- (a) Stellen Sie im Rahmen der Hückel-Näherung die Hamiltonmatrix auf.
(b) Geben Sie alle Orbitalenergien und die Bindungsenergie des Systems an.
(c) Geben Sie die Energieeigenfunktion zum niedrigsten Eigenwert an.

6. (12 Punkte)

Wir betrachten einen harmonischen Oszillator mit der Masse m und der Frequenz ω . Der Hamiltonoperator ist gegeben durch

$$\hat{H}_{HO} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2.$$

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) Drücken Sie den Operator \hat{x} durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren aus.

Betrachten Sie nun einen verschobenen harmonischen Oszillator der durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{shift} = \hat{H}_{HO} + \sqrt{\frac{3\hbar m\omega^3}{2}}\hat{x}.$$

gegeben ist, wobei \hat{H}_{HO} der Hamiltonoperator von oben ist.

- (b) Geben Sie die Matrixdarstellung von \hat{H}_{shift} in der Basis $(|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle)$ an, wobei Ψ_0 und Ψ_1 Eigenzustände zu \hat{H}_{HO} mit den Quantenzahlen $n = 0$ und $n = 1$ sind.

Bestimmen Sie näherungsweise Energieeigenwerte von \hat{H}_{shift} mittels Variationsrechnung.

- (c) Betrachten Sie den Wellenfunktionsansatz $|\Psi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_1|\Psi_1\rangle$, wobei Ψ_0 und Ψ_1 analog zu Aufgabe b) definiert sind. Berechnen Sie den Näherungswert für den untersten Energieeigenwert.

Bestimmen Sie alternativ näherungsweise Energieeigenwerte mittels Störungstheorie. Betrachten Sie \hat{H}_{HO} als ungestörten Hamiltonoperator.

- (d) Geben Sie den Störoperator an.
 (e) Geben Sie den Energieerwartungswert des Grundzustands in nullter Ordnung Störungstheorie an.
 (f) Geben Sie die Energiekorrektur des Grundzustands in 1. Ordnung an.

Viel Erfolg!