

**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
WS2007/2008**

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II
Prof. Dr. P. Gräber
(L = leicht, M = mittel, S = schwer)
11. Übungsblatt

11.1 S Der Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer Observablen A mit dem zugehörigen Operator

\hat{A} ist definiert als

$$\langle A \rangle = \int_V \psi^* \hat{A} \psi dV$$

- Berechnen Sie den Erwartungswert der Energie für die Wasserstoffwellenfunktion ψ_{100} !
- In welchem Orbital des Wasserstoffatoms ist das Elektron im Mittel weiter vom Kern entfernt, 2s oder 2p? Berechnen Sie die Erwartungswerte des Abstandes $\langle r \rangle$.

Hinweis: $\int_0^\infty r^n \exp\{-r/\alpha\} = n! \alpha^{n+1}$

$$\Psi_{200} = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right), \quad \Psi_{21-1} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \vartheta \exp(-i\varphi)$$

$$\Psi_{210} = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \vartheta, \quad \Psi_{211} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \vartheta \exp(i\varphi)$$

11.2 M Ein wasserstoffähnliches 1s-Orbital in einem Atom mit der Ordnungszahl Z

hat die Wellenfunktion $\psi_{1s} = \psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$.

- Ermitteln Sie die radiale Verteilungsfunktion $P(r)$ und leiten Sie einen Ausdruck für den wahrscheinlichsten Abstand des Elektrons vom Kern her!
- Berechnen Sie den mittleren und den wahrscheinlichsten Abstand für Wasserstoff, Helium und Fluor!
- Skizzieren Sie die Wellenfunktion und die radiale Verteilungsfunktion für den Fall des Wasserstoffatoms in Abhängigkeit vom Radius (Abstand) r , tragen Sie in die Skizze den wahrscheinlichsten und den mittleren Abstand ein!

Hinweis: $P(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{100}^* \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$

11.3 S Statt der komplexen Eigenfunktionen verwendet man für das Wasserstoffatom oft reelle Eigenfunktionen.

- Zeigen Sie allgemein, dass eine Linearkombination zweier verschiedener Eigenfunktionen eines Operators zum selben Eigenwert ebenfalls eine Eigenfunktion ist!
- Konstruieren Sie die normierten reellen $2p_x$ und $2p_y$ - Orbitale aus den komplexen Orbitalen und zeigen Sie, dass diese orthogonal zu einander sind! Sie können dabei, soweit möglich, ausnutzen, dass die komplexen Eigenfunktionen normiert und orthogonal sind.
- Konstruieren Sie das normierte reelle $3d_{x^2-y^2}$ - Orbital aus den entsprechenden komplexen Eigenfunktionen!

Hinweis: Benutzen Sie die Eigenfunktionen aus folgender Tabelle:

| n | l | $R_{nl}(r)$ |
|---|---|---|
| 1 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} 2 \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$ |
| 2 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$ |
| 2 | 1 | $\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$ |
| 3 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$ |
| 3 | 1 | $\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(6\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$ |
| 3 | 2 | $\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$ |

| l | m | $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ |
|---|---------|---|
| 0 | 0 | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ |
| 1 | 0 | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$ |
| 1 | ± 1 | $\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi)$ |
| 2 | 0 | $\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \vartheta - 1)$ |
| 2 | ± 1 | $\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \exp(\pm i\varphi)$ |
| 2 | ± 2 | $\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \exp(\pm 2i\varphi)$ |