

**Lösungen zum Übungsblatt 12**  
**Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II**  
**WS 2007/08 Prof. P. Gräber**

- 12.1 Eine Masse rotiert um ein Zentrum und hat einen Drehimpuls, der durch  $l = 1$  gegeben wird. Berechnen Sie den Betrag des Drehimpulses und die Komponente des Drehimpulses in der z-Achse.

**Lösung:**

Der Betrag des Drehimpulses ist gegeben durch

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$$

mit  $l = 1$  ergibt sich:

$$|\vec{l}| = \sqrt{2} \cdot \hbar \approx 1,4 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Der Wert der z-Komponente des Drehimpulses ist gegeben durch

$$l_z = m_l \hbar.$$

Da  $|m_l| \leq l$  ist, kann  $m_l$  im Fall  $l = 1$  die folgenden Werte annehmen  $m_l = -1, 0, 1$ . Es ergibt sich:

$$l_z = 0 \text{ und } l_z = \pm \hbar = \pm 1 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

- 12.2 Im Vektormodell des Drehimpulses wird ein Zustand mit den Quantenzahlen  $l$  und  $m_l$  (oder  $s$  und  $m_s$ ) durch einen Vektor mit der Länge  $\sqrt{l(l+1)}$  und der z-Komponente  $m_l$  dargestellt. Zeichnen Sie Diagramme für den Zustand eines Elektrons mit (a)  $s = \frac{1}{2}$ ,  $m_s = \frac{1}{2}$ , (b)  $l = 1$ ,  $m_l = +1$ , (c)  $l = 2$ ,  $m_l = 0$ .

**Lösung:**

- a) Der Betrag des Spins ist:

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$$

mit  $s = \frac{1}{2}$  ergibt sich

$$|\vec{s}| = \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \hbar = 0,866 \hbar$$

Die z-Komponente des Spins ist

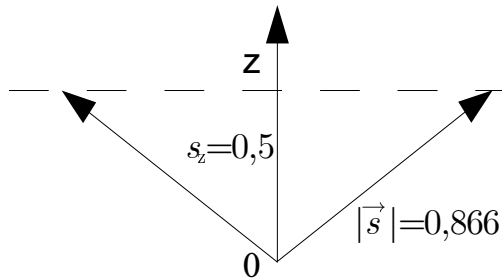
$$s_z = m_s \hbar, \quad m_s = \frac{1}{2} \\ = 0,5 \hbar$$

Zur Vereinfachung der graphischen Darstellung tragen wir die Größen in Einheiten von  $\hbar$  auf, d. h. wir bilden

$$\frac{|\vec{s}|}{\hbar} = 0,866 \quad \text{und} \quad \frac{s_z}{\hbar} = 0,5$$

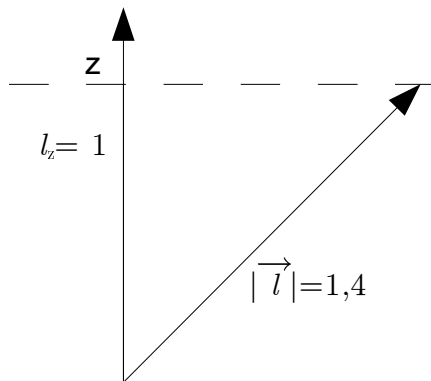
Wir wählen z-Richtung nach oben, tragen von einem beliebigen Nullpunkt aus  $\frac{s_z}{\hbar} = 0,5 = 2 \text{ cm}$  auf.

Der Vektor  $\vec{s}$  beginnt am gleichen Nullpunkt und hat die Länge  $\frac{|\vec{s}|}{\hbar} = 0,866 = 3,464 \text{ cm}$ .



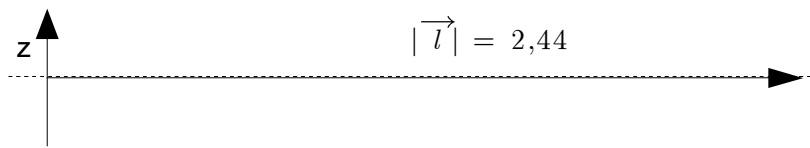
$s_z$  ist die Projektion von  $\vec{s}$  auf die z-Richtung. Wir errichten Senkrechte auf der z-Achse am Punkt 0,5 und ziehen einen Kreis um Nullpunkt mit Radius 3,464 cm, Schnittpunkte mit der Senkrechten auf der z-Achse sind Endpunkte des Vektors.

$$\begin{aligned} \text{b) } |\vec{l}| &= \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar, \quad \ell = 1 \\ &= \sqrt{2} \cdot \hbar \rightarrow \frac{|\vec{l}|}{\hbar} = \sqrt{2} = 1,41 \hat{=} 5,6 \text{ cm} \\ l_z = m_l \hbar = \hbar &\rightarrow \frac{l_z}{\hbar} = 1 \hat{=} 4 \text{ cm} \end{aligned}$$



Konstruktion wie in a)

$$\begin{aligned} \text{c) } |\vec{l}| &= \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar, \quad \ell = 2 \\ &= \sqrt{6} \cdot \hbar \rightarrow \frac{|\vec{l}|}{\hbar} = \sqrt{6} = 2,44 \hat{=} 9,76 \text{ cm} \\ l_z = m_l \hbar &= 0 \end{aligned}$$

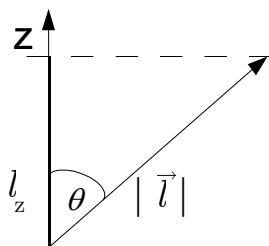


Konstruktion wie  
in a)

- 12.3 Zeichnen Sie die Kegel für ein Elektron mit  $l = 6$ . Wo ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für  $l = 6$  (a) mit  $m_l = 0$ , (b) mit  $m_l = +6$ , (c) mit  $m_l = -6$  am größten?

### Lösung:

Wir betrachten die z-Komponente und den Betrag des Drehimpulses und nennen den Winkel zwischen beiden Strecken  $\theta$ .



Aus der Zeichnung ergibt sich für den Bahndrehimpuls

$$\cos \theta = \frac{l_z}{|\vec{l}|} = \frac{m_l \hbar}{\sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

Entsprechend findet man für den Spin

$$\cos \theta = \frac{s_z}{|\vec{s}|} = \frac{m_s \hbar}{\sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar} = \frac{m_s}{\sqrt{s(s+1)}}$$

Für den Winkel ergibt sich

$$\theta = \arccos \left( \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \right)$$

bzw.

$$\theta = \arccos \left( \frac{m_s}{\sqrt{s(s+1)}} \right)$$

Wir erhalten für  $m_s = \frac{1}{2}$

$$\theta = \arccos \left( \frac{1}{2\sqrt{\frac{3}{4}}} \right) = \arccos \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 54,7^\circ$$

Die Öffnungswinkel  $\theta$  für die verschiedenen Quantenzahlen  $m_l$  sind:

$$\theta = \arccos\left(\frac{6}{\sqrt{6(6+1)}}\right) = \arccos 0,92 = 22,2^\circ$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{5}{\sqrt{6(6+1)}}\right) = \arccos 0,77 = 39,5^\circ$$

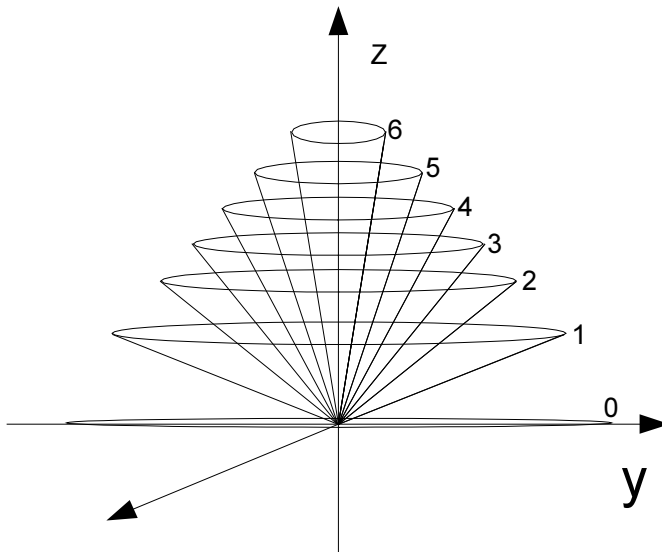
$$\theta = \arccos\left(\frac{4}{\sqrt{6(6+1)}}\right) = \arccos 0,62 = 51,8^\circ$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{3}{\sqrt{6(6+1)}}\right) = \arccos 0,46 = 62,4^\circ$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{2}{\sqrt{6(6+1)}}\right) = \arccos 0,31 = 72,0^\circ$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{6(6+1)}}\right) = \arccos 0,15 = 81,1^\circ$$

$$\theta = \arccos 0 = 90^\circ$$



Für  $m = 6$  ist die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der äquatorialen Region. Das gleiche gilt für  $m = -6$ , nur umgekehrte Rotationsrichtung des Elektrons. Für  $m = 0$  ist die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Polen.

12.4 Ein Elektron des Li-Atoms befinde sich in dem angeregten Zustand 4d.

- Wie groß sind für dieses Elektron die Beträge des Spins ( $\vec{s}$ ), des Bahndrehimpulses ( $\vec{l}$ ) und der möglichen Gesamtdrehimpulse ( $\vec{j}$ )?
- Geben Sie die möglichen Termsymbole des Atoms für den angegebenen Zustand an.
- Skizzieren Sie die vektorielle Zusammensetzung des Bahndrehimpulses und des Spins zu den möglichen Gesamtdrehimpulsen.

- d) Geben Sie die Termsymbole derjenigen Zustände des Li-Atoms an, die nach der Emission eines Photons eingenommen werden können.

### Lösung:

- a) Das Elektron ist im Zustand 4d, d.h.  $l = 2$ ,  $s = \frac{1}{2}$ .

Damit ergibt sich:

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar$$

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar = \sqrt{6} \hbar$$

$$|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar$$

Mit  $j = l + s$ ,  $l + s - 1$ , ...  $|l - s|$  ergibt sich  $j = \frac{5}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$

$$|\vec{j}_1| = \sqrt{\frac{35}{4}} \cdot \hbar$$

$$|\vec{j}_2| = \sqrt{\frac{15}{4}} \cdot \hbar$$

- b) Die beiden inneren Elektronen bilden eine abgeschlossene Schale und tragen daher nicht zum Gesamtdrehimpuls und zum Gesamtspin bei. Für das Atom gilt dann

$$L = l = 2, \quad S = s = \frac{1}{2}, \quad J = j = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

Die Termsymbole lauten:

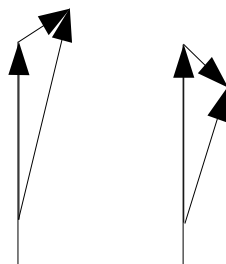
$$\text{Multiplizität: } M = 2S + 1 = 2$$

$$\text{Gesamtbahndrehimpuls: } L = 2 \rightarrow D$$

$$\text{Gesamtdrehimpuls: } J = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}.$$

$$\text{Symbol: } {}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}$$

- c) Skizze: Wir geben dem Vektor  $\vec{L}$  eine willkürliche Richtung. Die Länge (Betrag) in Einheiten von  $\hbar$  ist  $\sqrt{6} \approx 2,4 \text{ cm}$ . Kreis am Anfang von  $L$  mit Radius des Betrages von  $\vec{J}$ , d. h.  $J = \sqrt{\frac{35}{4}} = 2,95 \text{ cm}$  (bzw.  $J = \sqrt{\frac{15}{4}} = 1,93 \text{ cm}$ ). Kreis am Ende von  $L$  mit Radius des Betrages von  $\vec{S} = \sqrt{\frac{3}{4}} = 0,86 \text{ cm}$ .



d) Das Elektron kann auf Grund der Auswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  aus dem d-Zustand nur in einen p-Zustand übergehen, d.h. entweder in 3p oder 2p.  
Für beide p-Zustände gilt:

$$l = 1, \quad s = \frac{1}{2}, \quad j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

Die möglichen Termsymbole sind daher:  $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$

Zusätzlich zu der Auswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  gilt  $\Delta j = 0, \pm 1$ :

Daher sind nur folgende Übergänge erlaubt:

$$^2D_{5/2} \rightarrow ^2P_{3/2} \quad (\Delta j = -1)$$

$$^2D_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2} \quad (\Delta j = 0)$$

$$^2D_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2} \quad (\Delta j = -1)$$

12.5 Berechnen Sie den Radius der Kugel, die ein Gebiet umschließt, das eine 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das 1 s Elektrons des Wasserstoffs hat.

Hinweis: Die transzendente Gleichung  $\left(1 + x + \frac{x^2}{2}\right)\exp(-x) = 0,1$  hat die Lösung  $x \approx 5,322$ .

Hinweis:

Das Integral  $\int_0^R \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr$  hat die Lösung:  $-\frac{a_0}{4} \left[ \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) (2r^2 + 2a_0r + a_0^2) \right]_0^R$

**Lösung:**

Um den Radius dieser Kugel zu bestimmen, verwenden wir die Gleichung für die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, integrieren diese von 0 bis zum gesuchten Radius R. Die obere Grenze des Integrals ist also die unbekannte Größe, die wir ermitteln wollen. Das Ergebnis der Integration kennen wir aber. Es ist 0,9. Wir erhalten also:

$$\begin{aligned} W(90\%) &= \int_0^R \psi^* \psi 4\pi r^2 dr \\ 0,9 &= \int_0^R \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) 4\pi r^2 dr \\ 0,9 &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^R \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr \\ 0,9 &= -\frac{4}{a_0^3} \frac{a_0}{4} \left[ \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) (2r^2 + 2a_0r + a_0^2) \right]_0^R \\ &= -\left[ \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right) \left( \frac{2R^2}{a_0^2} + \frac{2R}{a_0} + 1 \right) - 1 \cdot 1 \right] \\ &= 1 - \left( 1 + \frac{2R}{a_0} + \frac{2R^2}{a_0^2} \right) \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right) \end{aligned}$$

$$0,1 = \left[ 1 + \frac{2R}{a_0} + \frac{1}{2} \left( \frac{2R}{a_0} \right)^2 \right] \exp \left( -\frac{2R}{a_0} \right)$$

Wir haben die Gleichung bereits so geschrieben, dass sie der gegebenen Lösung entspricht, d. h.  $x = \frac{2R}{a_0}$ .

Wir erhalten also:

$$x = \frac{2R}{a_0} = 5,322$$

$$R = 2,66 a_0 = 2,66 \cdot 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 140,7 \text{ pm}$$

d. h. eine Kugel mit diesem Radius schließt 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein.

Für die graphische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsamplitude kann man absolute Größen oder dimensionslose Größen auftragen.

$$\text{Beispiel: } \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp \left( -\frac{r}{a_0} \right) \quad a_0 = \text{Bohr'scher Radius} = 52,9 \text{ pm}$$

Absolute Größen:

$$r = 0 \rightarrow \psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} = \frac{1}{\sqrt{\pi (52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3}} = 1,46 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-\frac{3}{2}}$$

$$r = R = 2,66 a_0 = 140,7 \text{ pm}$$

$$\rightarrow \psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp \left( -\frac{R}{a_0} \right) = 1,46 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{2,66 a_0}{a_0} \right) = 0,102 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-\frac{3}{2}}$$

Dimensionslose Größen:

$$\frac{\psi_{100}}{\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}} = \psi_{100} \sqrt{\pi a_0^3} = \exp \left( -\frac{r}{a_0} \right)$$

$$r = R = 2,66 a_0 \rightarrow \psi_{100} \sqrt{\pi a_0^3} = 0,07$$

