

Aufgabe 12 – 1 (L)

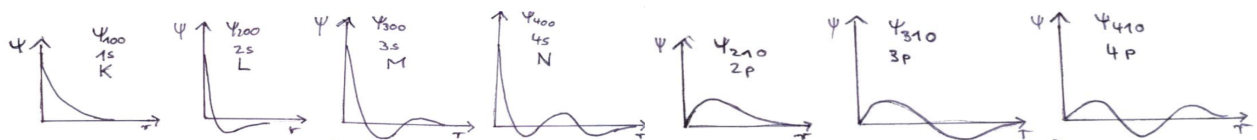
Zeichnen Sie schematisch für die Orbitale $1s$, $2s$, $3s$, $4s$, $2p_z$, $3p_z$ und $4p_z$ des H-Atoms

- die Wellenfunktion gegen den Kernabstand r ;
- die Wahrscheinlichkeitsdichte gegen den Kernabstand r ;
- die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte gegen den Kernabstand r .
- Zeichnen Sie für die Orbitale $2p_z$, $3p_z$ und $4p_z$ die Wellenfunktion und die Wahrscheinlichkeitsdichte gegen die z -Koordinate.

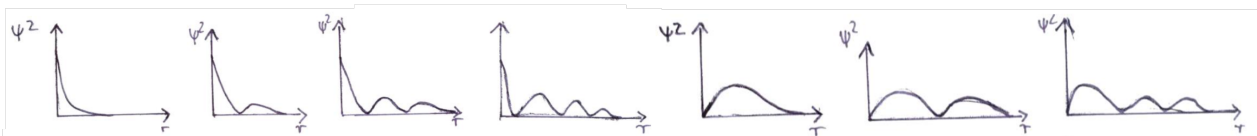
Lösung:

Ψ , Ψ^2 , und $4\pi r^2 \Psi^2$ gegen den Kernabstand r :

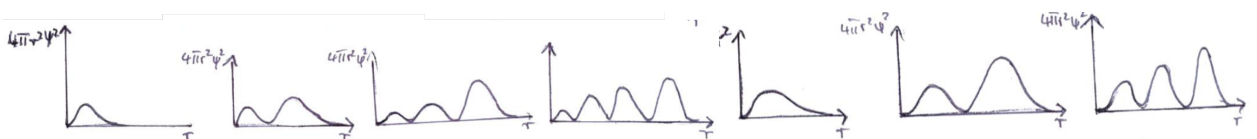
a)



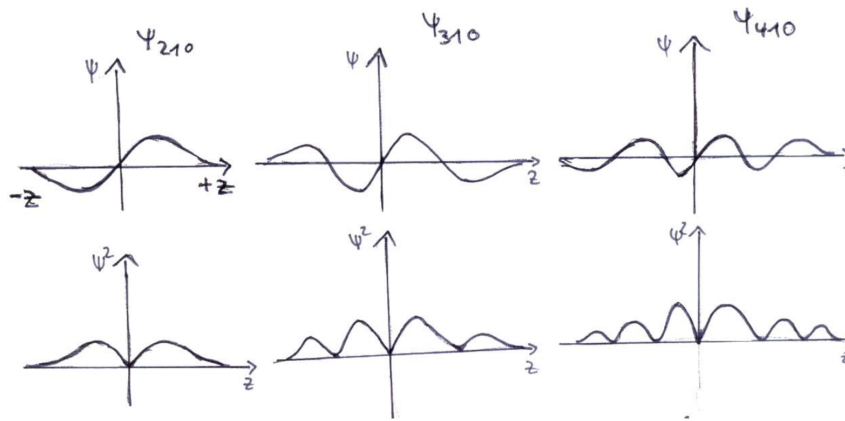
b)



c)



d) Ψ und Ψ^2 gegen die z-Koordinate:



Aufgabe 12 – 2 (M)

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

Hinweise:

a)

$$\int_0^R \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr = -\frac{a_0}{4} \left[\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) (2r^2 + 2a_0 r + a_0^2) \right]_0^R.$$

b) Die transzendente Gleichung

$$\left(1 + x + \frac{x^2}{2}\right) \exp(-x) = 0.1$$

hat die Lösung $x \approx 5.322$.

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:

$$\begin{aligned} W &= \int_0^R \Psi^* \Psi 4\pi r^2 dr \\ 0.9 &= \int_0^R \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) 4\pi r^2 dr \\ 0.9 &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^R \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr \end{aligned}$$

$$\text{mit Hinweis b)} \quad 0.9 = -\frac{4}{a_0^3} \frac{a_0}{4} \left[\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) (2r^2 + 2a_0 r + a_0^2) \right]_0^R$$

$$\begin{aligned}
0.9 &= - \left[\exp \left(-\frac{2R}{a_0} \right) \left(\frac{2R^2}{a_0^2} + \frac{2R}{a_0} + 1 \right) - 1 \cdot 1 \right] \\
0.9 &= 1 - \left(1 + \frac{2R}{a_0} + \frac{2R^2}{a_0^2} \right) \exp \left(-\frac{2R}{a_0} \right) \\
0.1 &= \left[1 + \frac{2R}{a_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{2R}{a_0} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{2R}{a_0} \right)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
x &= \frac{2R}{a_0} = 5.322 \\
R &= 2.66a_0 = 2.66 \cdot 52.9 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 140.7 \text{ pm}
\end{aligned}$$

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

Aufgabe 12 – 3 (L)

Der Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer Observablen A mit dem zugehörigen Operator $\hat{A}$ ist definiert als

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

In welchem Orbital des Wasserstoffatoms ist das Elektron im Mittel weiter vom Kern entfernt, im $2s$ oder im $2p$? Berechnen Sie dazu die Erwartungswerte des Abstandes r für die folgenden Orbitale des H-Atoms

- a) Ψ_{200}
- b) Ψ_{21-1}

Hinweise:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty r^n \exp(-r/\alpha) dr &= n! \alpha^{n+1} \quad \text{und} \quad \int_a^b \sin^3 \vartheta d\vartheta = -\cos \vartheta + \frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \Big|_a^b \\
\Psi_{200} &= \sqrt{\frac{1}{32\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{r}{2a_0} \right) \quad \Psi_{21-1} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp \left(-\frac{r}{2a_0} \right) \sin \vartheta \exp(-i\varphi)
\end{aligned}$$

Lösung:

a) Der Erwartungswert für den Abstand ist allgemein:

$$\begin{aligned}
 \langle r \rangle &= \int_0^\tau \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau \\
 \langle r \rangle_{200} &= \int_0^\tau \Psi_{200}^* \hat{r} \Psi_{200} d\tau \\
 &= \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{r=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cdot r \\
 &\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cdot r^2 dr \\
 &= 2 \cdot 2\pi \frac{1}{32\pi a_0^3} \int_{r=0}^{\infty} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot r^3 \cdot dr \\
 &= \frac{1}{8a_0^3} \int_{r=0}^{\infty} \left(4 - \frac{4r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot r^3 \cdot dr \\
 &= \frac{1}{8a_0^3} \left[\int_{r=0}^{\infty} 4r^3 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr - \int_{r=0}^{\infty} \frac{4r^4}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr + \int_{r=0}^{\infty} \frac{r^5}{a_0^2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr \right] \\
 &= \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \cdot 6a_0^4 - \frac{4}{a_0} 24a_0^5 + \frac{1}{a_0^2} 120a_0^6 \right] \\
 &= 6a_0
 \end{aligned}$$

Nebenrechnung:

$$\begin{aligned}
 \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta &= [-\cos \vartheta]_0^{\pi} = -\cos \pi - \cos 0 = -[-1 - 1] = 2 \\
 \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi &= [\varphi]_0^{2\pi} = 2\pi
 \end{aligned}$$

b) Entsprechend erhalten wir für Ψ_{211} :

$$\begin{aligned}
 \langle r \rangle_{211} &= \int_0^\tau \Psi_{211}^* \hat{r} \Psi_{211} d\tau \\
 &= \left(\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \right)^2 \cdot \int_{r=0}^\infty \int_{\vartheta=0}^\pi \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \vartheta \exp(i\varphi) \cdot r \\
 &\quad \cdot \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \vartheta \exp(-i\varphi) \cdot r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr \\
 &= \frac{3}{a_0^3 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot \pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\varphi) \exp(-i\varphi) d\varphi \int_{\vartheta=0}^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta \int_{r=0}^\infty \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \cdot r^3 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr
 \end{aligned}$$

Wir integrieren einzeln:

$$\begin{aligned}
 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\varphi) \exp(-i\varphi) d\varphi &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} 1 \cdot d\varphi = \varphi \Big|_0^{2\pi} = 2\pi \\
 \int_{\vartheta=0}^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta &= \left(-\cos \vartheta + \frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right) \Big|_0^\pi = \left(1 - \frac{1}{3} \right) - \left(-1 + \frac{1}{3} \right) = \frac{4}{3} \\
 \frac{1}{a_0^2} \int_{r=0}^\infty r^5 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr &= \frac{1}{a_0^2} 120 a_0^6
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle r \rangle_{211} &= \frac{3 \cdot 2\pi \cdot 4 \cdot 120 a_0^6}{a_0^3 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot \pi \cdot 3 \cdot a_0^2} \\
 &= 5a_0
 \end{aligned}$$

Das gleiche Ergebnis erhält man auch für Ψ_{21-1} und Ψ_{210} . Der Unterschied zwischen dem $2s$ - und $2p$ -Orbital ist verblüffend: Er bedeutet, dass im Mittel ein $2s$ -Elektron einen größeren Abstand vom Kern hat als ein $2p$ -Elektron, obwohl beide den gleichen Energieeigenwert haben.

Aufgabe 12 – 4 (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. Stellen Sie die Ergebnisse in einer Tabelle zusammen.

- c) 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:
$$P(r) = \frac{dW(r)}{dr} = \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{100}^* \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta$$

Lösung:

a)

$$\begin{aligned} P(r) &= \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{100}^* \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta \\ &= \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \cdot r^2 \\ &= 4\pi r^2 \Psi_{100}^* \Psi_{100} \\ &= \frac{Z^3 4\pi r^2}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \\ &= \frac{4Z^3 r^2}{a_0^3} \cdot \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \end{aligned}$$

Wir suchen den wahrscheinlichsten Abstand, d.h. wir leiten $P(r)$ ab (Produktregel).

$$\begin{aligned} \frac{P(r)}{dr} &= \frac{4Z^3}{a_0^3} 2r \cdot \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) + \frac{4Z^3 r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \cdot \left(-\frac{2Z}{a_0}\right) \\ &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \end{aligned}$$

Bei einem Maximum (und Minimum) ist die erste Ableitung gleich Null. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \\ 0 &= \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \end{aligned}$$

Die Exponentialfunktion hat den Wert 1 für $r = 0$ und nähert sich für $r \rightarrow \infty$ asymptotisch dem Wert Null. Daher muss der Klammerausdruck Null werden, d.h.:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(2r_w - \frac{2Zr_w^2}{a_0} \right) \\ &= 1 - \frac{Zr_w}{a_0} \\ r_w &= \frac{a_0}{Z} \end{aligned}$$

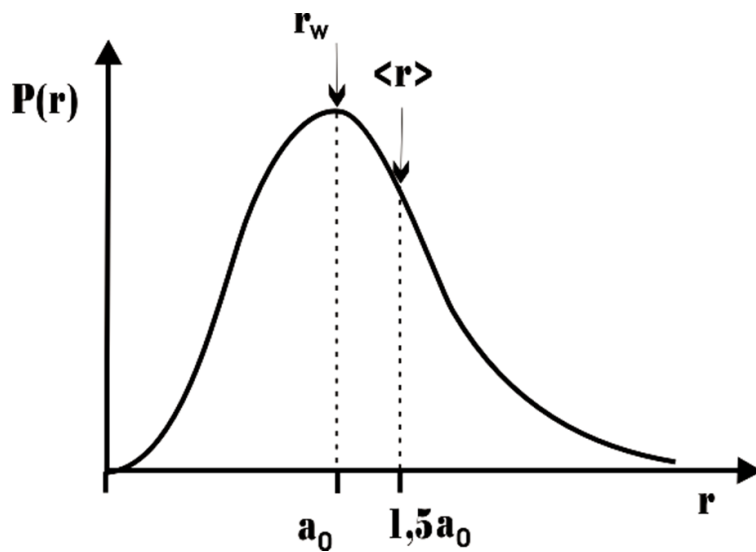
b) Der mittlere Abstand ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{100} &= \int_0^\tau \Psi^* r \Psi d\tau \\ &= \int_{\vartheta=0}^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{r=0}^\infty \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^3 dr \\ &= 2 \cdot 2\pi \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \cdot 6 \cdot \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^4 \\ &= \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z} \end{aligned}$$

Tabelle der Abstände: $Z(H) = 1$, $Z(He) = 2$ und $Z(F) = 9$:

	H	He	F
r [pm]	52.9	26.5	5.88
$\langle r \rangle_{100}$ [pm]	79.3	39.7	8.82

c) Skizze:



$$\frac{dW}{dr} = P(r) = 4\pi r^2 |\Psi|^2$$