Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
WS2008/2009

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II
Prof. Dr. E. Bartsch
(L = leicht, M = mittel, S = schwer)
13. Übungsblatt

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

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

a) Berechnen Sie den Erwartungswert der Energie für die Wasserstoff-wellenfunktion ψ_{100}!

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

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

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

13.2 M Ein wasserstoffähnliches 1s-Orbital in einem Atom mit der Ordnungszahl Z hat die Wellenfunktion $\psi_{1s} = \psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$.

a) Ermitteln Sie die radiale Verteilungsfunktion P(r) und leiten Sie einen Ausdruck für den wahrscheinlichsten Abstand des Elektrons vom Kern her!

b) Berechnen Sie den mittleren und den wahrscheinlichsten Abstand für Wasserstoff, Helium und Fluor!

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: $P(r) = \int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{100}^* \Psi_{100} r^2 \sin\vartheta \, d\varphi \, d\vartheta$

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

a) Zeigen Sie allgemein, dass eine Linearkombination zweier verschiedener Eigenfunktionen eines Operators zum selben Eigenwert ebenfalls eine Eigenfunktion ist!
b) 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.
c) Konstruieren Sie das normierte reelle $3\,d_{x^2-y^2}$ - 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	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\exp(\pm 2i\varphi)$