Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum Übungsblatt 13
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2008/09 Prof. E. Bartsch

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

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

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

Lösung:

a) Der Erwartungswert der Energie lautet, wenn die Wellenfunktion normiert ist:

$$\langle E \rangle = \int_{r=0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{100}^* \hat{H} \Psi_{100} \, r^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, dr$$

Der Hamiltonoperator ist:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d}{d\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{d^2}{d\varphi^2}\right] - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

mit $\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ erkennen wir, dass Ψ_{100} nicht von ϑ und φ abhängt, d. h. die Ableitungen nach diesen beiden Größen verschwinden. Wir erhalten also:

$$\hat{H}\Psi_{100} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Psi_{100}}{dr}\right)\right] - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi_{100}$$

Wir bilden zunächst die erste Ableitung:

$$\frac{d\Psi_{100}}{dr} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot \left(-\frac{1}{a_0}\right) = -\frac{\Psi_{100}}{a_0} \qquad (1)$$

und dann den Ausdruck:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\Psi_{100}}{dr}\right) = 2r\frac{d\Psi_{100}}{dr} + r^2 \frac{d^2\Psi_{100}}{dr^2} \qquad (2)$$

Die zweite Ableitung ist:

$$\frac{d^2\Psi_{100}}{dr^2} = \frac{d}{dr}\left(\frac{d\Psi_{100}}{dr}\right) = \frac{d}{dr}\left(-\frac{\Psi_{100}}{a_0}\right) = -\frac{1}{a_0}\frac{d\Psi_{100}}{dr} = -\frac{1}{a_0}\left(-\frac{\Psi_{100}}{a_0}\right) = \frac{1}{a_0^2}\Psi_{100} \qquad (3)$$

Wir setzen Gleichung 1 und 3 in Gleichung 2 ein und erhalten:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\Psi_{100}}{dr}\right) &= 2r\left(-\frac{\Psi_{100}}{a_0}\right) + r^2 \frac{1}{a_0^2}\Psi_{100} \\ &= \left(\frac{r^2}{a_0^2} - \frac{2r}{a_0}\right)\Psi_{100}\end{aligned}$$

Wir erhalten also:

$$\hat{H}\Psi_{100} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\cdot\left(\frac{r^2}{a_0^2} - \frac{2r}{a_0}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi_{100}$$

Wir setzen dies in unsere Ausgangsgleichung ein:

$$\langle E \rangle = \int_{r=0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{100}^{*}\hat{H}\Psi_{100}\, r^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, dr$$

$$\langle E \rangle = \underbrace{\int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin\vartheta \, d\vartheta}_{} \underbrace{\int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi}_{} \int_{r=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left(\frac{r^2}{a_0^2} - \frac{2r}{a_0}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\cdot \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) r^2 dr$$

siehe Üb 10.3

$$\langle E \rangle = 2 \cdot 2\pi \int_{r=0}^{\infty} \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{r^2}{a_0^2} - \frac{2r}{a_0}\right) - \frac{e^2 r}{4\pi\varepsilon_0}\right]\cdot dr$$

$$\langle E \rangle = \frac{4}{a_0^3}\left[\int_{r=0}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m}\frac{2r}{a_0} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\cdot dr - \int_{r=0}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m}\frac{r^2}{a_0^2} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\cdot dr - \int_{r=0}^{\infty} \frac{e^2 r}{4\pi\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\cdot dr\right]$$

$$= \frac{4}{a_0^3}\left[\frac{\hbar^2}{2m}\frac{2}{a_0}\left(\frac{a_0}{2}\right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{2}{a_0^2}\left(\frac{a_0}{2}\right)^3 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{a_0}{2}\right)^2\right]$$

$$= \frac{2\hbar^2}{2ma_0^2} - \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}$$

Wir ersetzen $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m}$ (= „Bohr'scher Radius")

und erhalten:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{e^2 m}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\right)^2 - \frac{e^2 \cdot e^2 m}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 4\pi\varepsilon_0\hbar^2}$$

$$= \frac{\hbar^2 e^4 m^2 - e^4 2m^2\hbar^2}{2m\left(4\pi\varepsilon_0\hbar^2\right)^2} = -\frac{e^4 m}{2\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^2}$$

In diesem Fall ist der Erwartungswert gleich dem Eigenwert der Wellenfunktion. Dies kann man folgendermaßen sehen:

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\tau$$

Es gilt die Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Wir setzen dies ein und berücksichtigen, dass E eine Konstante ist:

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* E \Psi \, d\tau = E \int \Psi^* \Psi \, d\tau = E$$

Falls die betrachtete Observable ein Eigenwert ist, können wir dieses Ergebnis auch direkt aus der Gleichung:

$$\hat{H}\Psi_{100} = E\Psi_{100} = \left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left(\frac{r^2}{a_0^2} - \frac{2r}{a_0}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi_{100}$$

erhalten.

Wir erhalten also:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} + \frac{\hbar^2 2}{2ma_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}$$

Wir ersetzen $a_0 = \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m}$

$$E = -\frac{\hbar^2 e^4 m^2}{2m\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^4} + \frac{\hbar^2 2(e^2 m)^2}{2m(4\pi\varepsilon_0\hbar^2)^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2 m}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}$$

$$E = -\frac{e^4 m}{2\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^2}$$

das gleiche Ergebnis wie bei der Berechnung des Erwartungswertes.

b) Der Erwartungswert ist allgemein:

$$\langle r\rangle = \int_0^{\tau}\Psi^*\,\hat{r}\,\Psi\,d\tau$$

$$\langle r\rangle_{200} = \int_0^{\tau}\Psi^*_{200}\hat{r}\Psi_{200}\,d\tau$$

$$\langle r\rangle_{200} = \underbrace{\int_{\vartheta=0}^{\pi}\sin\vartheta d\vartheta}\underbrace{\int_{\varphi=0}^{2\pi}d\varphi}\int_{r=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cdot r\cdot\frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cdot r^2 dr$$

$$\langle r\rangle_{200} = 2\cdot 2\pi\frac{1}{32\pi a_0^3}\int_{r=0}^{\infty}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\cdot r^3\cdot dr$$

$$\langle r\rangle_{200} = \frac{1}{8a_0^3}\int_{r=0}^{\infty}\left(4-\frac{4r}{a_0}+\frac{r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\cdot r^3\cdot dr$$

$$= \frac{1}{8a_0^3}\left[\int_{r=0}^{\infty}4r^3\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\cdot dr - \int_{r=0}^{\infty}\frac{4r^4}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\cdot dr + \int_{r=0}^{\infty}\frac{r^5}{a_0^2}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\cdot dr\right]$$

$$= \frac{1}{8a_0^3}\left[4\cdot 6a_0^4 - \frac{4}{a_0}24a_0^5 + \frac{1}{a_0^2}120a_0^6\right] = 6a_0$$

Entsprechend erhalten wir für Ψ_{211}

$$\langle r \rangle_{211} = \int_0^\tau \Psi^*_{211}\,\hat{r}\,\Psi_{211}\,d\tau$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \right)^2 \cdot$$

$$\int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\vartheta \exp(i\varphi) \cdot r \cdot \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\vartheta \exp(-i\varphi) \cdot r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dr$$

$$= \frac{3}{a_0^3 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot \pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\varphi)\exp(-i\varphi)d\varphi \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin^3\vartheta\, d\vartheta \int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \cdot r^3 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr$$

Wir integrieren einzeln:

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\varphi)\exp(-i\varphi)d\varphi = \int_{\varphi=0}^{2\pi} 1 \cdot d\varphi = \varphi\Big|_0^{2\pi} = 2\pi$$

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin^3\vartheta\, d\vartheta = \left(-\cos\vartheta + \frac{1}{3}\cos^3\vartheta\right)\Bigg|_0^{\pi} = \left(1 - \frac{1}{3}\right) - \left(-1 + \frac{1}{3}\right) = \frac{4}{3}$$

$$\frac{1}{a_0^2} \int_{r=0}^{\infty} r^5 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr = \frac{1}{a_0^2} 120\, a_0^6$$

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

Das gleiche Ergebnis erhalten wir 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.

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

Lösung

a) $$P(r) = \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{100}^{*} \Psi_{100} r^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = 4\pi r^2 \Psi_{100}^{*} \Psi_{100}$$

$$= \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \cdot r^2$$

$$= \frac{Z^3 4\pi r^2}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

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

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

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} 2r \cdot \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) + \frac{4Z^3 r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \cdot \left(-\frac{2Z}{a_0}\right)$$

$$= \frac{4Z^3}{a_0^3} \cdot \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

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

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

$$\left(2r-\frac{2Zr^2}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)=0$$

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

$$\left(2r_w-\frac{2Zr_w^2}{a_0}\right)=0$$

und wir erhalten:

$$1-\frac{Zr_w}{a_0}=0$$

$$r_w=\frac{a_0}{Z}$$

b) Der mittlere Abstand ist gegeben durch

$$\langle r\rangle_{100} = \int_0^\tau \Psi^* r\,\Psi\, d\tau$$

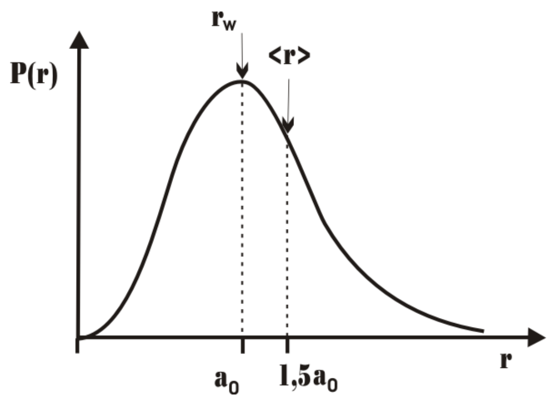
$$= \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{r=0}^{\infty} \frac{Z^3}{\pi a_0^3}\exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^3 dr$$

$$= 2\cdot 2\pi\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\cdot 6\cdot\left(\frac{a_0}{2Z}\right)^4=\frac{3}{2}\frac{a_0}{Z}$$

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

	H	He	F
r_w / pm	52,9	26,5	5,88
$\langle r\rangle_{100}$ / pm	79,3	39,7	8,82

c) Skizze



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

13.3 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	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\exp(\pm 2i\varphi)$

Lösung

a) Ein Operator $\hat{A}$ hat die beiden Eigenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2, die den gleichen Eigenwert a ergeben, d. h.

$$\hat{A}\Psi_1 = a\Psi_1 \quad , \ \hat{A}\Psi_2 = a\Psi_2$$

Wir bilden eine Linearkombination von Ψ_1 und Ψ_2:

$$\Psi(LK) = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

Wir wenden den Operator $\hat{A}$ auf die Linearkombination an:

$$\hat{A}\Psi(LK) = \hat{A}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{A}\Psi_1 + c_2\hat{A}\Psi_2$$

Da c_1 und c_2 Konstanten sind, dürfen sie vor den Operator gezogen werden.
Wir setzen die beiden Ausgangsgleichungen ein und erhalten:

$$\hat{A}\Psi(LK) = c_1 a\Psi_1 + c_2 a\Psi_2 = a(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = a\Psi(LK)$$

d. h. jede beliebige Linearkombination der beiden Funktionen ergibt den gleichen Eigenwert.

b) Wenn wir eine Linearkombination aus den normierten Orbitalen Ψ_{211} und Ψ_{21-1} bilden, müssen wir zunächst den Normierungsfaktor neu bestimmen.

$$\Psi(LK) = c_1\Psi_{211} \pm c_2\Psi_{21-1}$$

Wir nehmen an, dass beide Orbitale zu gleichen Anteilen zum neuen Orbital beitragen, d. h.:
$c_1 = c_2 = N$
Damit erhalten wir:

$$\Psi(LK) = N(\Psi_{211} \pm \Psi_{21-1})$$

Zur Bestimmung von N über die Normierung quadrieren wir und erhalten:

$$\int \Psi^*(LK)\Psi(LK)d\tau = N^2\int(\Psi_{211} \pm \Psi_{21-1})^*(\Psi_{211} \pm \Psi_{21-1})d\tau$$

$$= N^2\Big[\underbrace{\int \Psi^*_{211}\Psi_{211}d\tau}_{=1\,\text{(Normierung)}} \pm \underbrace{\int \Psi^*_{21-1}\Psi_{211}d\tau}_{=0\,\text{(orthogonal)}} \pm \underbrace{\int \Psi^*_{211}\Psi_{21-1}d\tau}_{=0\,\text{(orthogonal)}} + \underbrace{\int \Psi^*_{21-1}\Psi_{21-1}d\tau}_{=1\,\text{(Normierung)}}\Big]$$

$$\int_0^\infty \Psi^*(LK)\Psi(LK)\,d\tau = 2N^2 = 1$$

$$N = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}$$

Wir setzen die Wellenfunktionen ein und erhalten:

$$\Psi(\mathrm{LK}) = \sqrt{\frac{1}{2}}\left(\Psi_{211} + \Psi_{21-1}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{a_0^3}}\frac{1}{2\sqrt{6}}\frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cdot\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\vartheta\left(\exp(i\varphi)+\exp(-i\varphi)\right)\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{3}{a_0^3\cdot 4\cdot 6\cdot 8\pi}}\frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cdot\sin\vartheta\underbrace{\left(\cos\varphi+i\sin\varphi+\cos\varphi-i\sin\varphi\right)}_{2\cos\varphi}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{16\cdot a_0^3\cdot\pi}}\frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cdot\sin\vartheta\cos\varphi$$

Wir erinnern uns, dass für die Transformation der kartesischen Koordinaten in Kugelkoordinaten gilt:

$$x = r\cdot\sin\vartheta\cos\varphi.$$

Setzen wir dies noch ein, erhalten wir:

$$\Psi(2p_x) = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{16\cdot a_0^3\cdot\pi}}\frac{x}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

Da in dieser Gleichung die x-Koordinate auftaucht, ist dieses Orbital längs der x-Achse lokalisiert und es wird daher $2p_x$-Orbital genannt.

Bilden wir die Differenz $\Psi_{211} - \Psi_{21-1}$ so erhalten wir in analoger Rechnung:

$$\Psi(\mathrm{LK}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{3}{a_0^3\cdot 4\cdot 6\cdot 8\pi}}\frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cdot\sin\vartheta\underbrace{\left(\cos\varphi+i\sin\varphi-\cos\varphi+i\sin\varphi\right)}_{2i\sin\varphi}\right)$$

$$= \frac{i}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{16\cdot a_0^3\cdot\pi}}\frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cdot\sin\vartheta\sin\varphi$$

Wir erinnern uns an $y = r\cdot\sin\vartheta\sin\varphi$ und setzen dies ein:

$$= \frac{i}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{16\cdot a_0^3\cdot\pi}}\frac{y}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

Dieses Orbital ist längs der y-Achse lokalisiert, ist aber noch imaginär. Wir definieren daher das y-Orbital folgendermaßen:

$$\Psi(2p_y) = \frac{-i}{\sqrt{2}}\left(\Psi_{211} - \Psi_{21-1}\right) = -i\Psi(LK)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{16 \cdot a_0^3 \cdot \pi}} \frac{y}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

Wir prüfen, ob $\Psi(2p_x)$ und $\Psi(2p_y)$ orthogonal sind.

$$\int \Psi^*(2p_x)\Psi(2p_y)\,d\tau = -\frac{i}{2}\int \left(\Psi_{211} + \Psi_{21-1}\right)^* \left(\Psi_{211} - \Psi_{21-1}\right) d\tau$$

$$= -\frac{i}{2}\left[\underbrace{\int\left(\Psi^*_{211}\Psi_{211}\right)d\tau}_{1(\text{Norm})} + \underbrace{\int\left(\Psi^*_{21-1}\Psi_{211}\right)d\tau}_{0(\text{orth})} - \underbrace{\int\left(\Psi^*_{211}\Psi_{21-1}\right)d\tau}_{0(\text{orth})} - \underbrace{\int\left(\Psi^*_{21-1}\Psi_{21-1}\right)d\tau}_{1(\text{Norm})}\right]$$
$$= 0$$

d. h. auch $\Psi(2p_x)$ und $\Psi(2p_y)$ sind orthogonal.

c) Wir überlegen zunächst, welche Funktionen wir kombinieren.

1. Ψ_{320} (entspricht $3d_0$) ist bereits reell, d.h. wir müssen m=±1 oder m=±2 kombinieren.
2. Ψ_{321} und Ψ_{32-1} enthalten den Ausdruck $r\cos\vartheta = z$, d.h. die z-Koordinate.
3. Wir wählen daher zur Linearkombination: Ψ_{322} und Ψ_{32-2}.

Für den Normierungsfaktor gelten die gleichen Überlegungen wie in b und wir erhalten $(\Psi = RY)$:

$$\Psi(LK) = \sqrt{\frac{1}{2}}\left(\Psi_{322} + \Psi_{32-2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{32}\left(Y_{22} + Y_{2-2}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{32}\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\left[\exp(2i\varphi) + \exp(-2i\varphi)\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{32}\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\,\underbrace{\left(\cos 2\varphi + i\sin 2\varphi + \cos 2\varphi - i\sin 2\varphi\right)}_{2\cos 2\varphi}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{2}} R_{32}\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta \cdot \cos 2\varphi$$

Wir wandeln dies noch in die x- und y- Koordinaten um. Hierzu verwenden wir:

$$\cos 2\varphi = \cos^2\varphi - \sin^2\varphi$$

$$\sin^2\vartheta\cos 2\varphi \ = \sin^2\vartheta\left(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi\right) = \sin^2\vartheta\cos^2\varphi - \sin^2\vartheta\sin^2\varphi$$

$$y = r\cdot\sin\vartheta\sin\varphi \ \rightarrow \ \sin^2\vartheta\sin^2\varphi = \frac{y^2}{r^2}$$

$$x = r\cdot\sin\vartheta\cos\varphi \ \rightarrow \ \sin^2\vartheta\cos^2\varphi = \frac{x^2}{r^2}$$

und erhalten:

$$\sin^2\vartheta\cos 2\varphi = \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

$$\Psi(d_{x^2-y^2}) = \frac{2}{\sqrt{2}}R_{32}\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{a_0^3}}\frac{4}{81\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^2}\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{a_0^3}}\frac{1}{81}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\frac{x^2-y^2}{a_0^2}\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

Dieses Orbital ist auf den x- und y- Achsen lokalisiert.