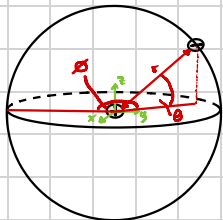


# ÜS 13 - Quantenmechanik III

Für die Chemie ist das Wasserstoffatom das wichtigste quantenmechanische System, da es genauso wie alle anderen Ein-Elektronen Systeme analytisch lösbar ist. Das  $H_2^+$  Molekül ist numerisch lösbar; kompliziertere Moleküle sind bisher nicht lösbar. Wir leiten das Wasserstoffatom her, indem wir nur die elektrostatische Interaktion zwischen Proton und Elektron im Potenzial betrachten.

$$\hat{H} = \hat{T}_{kin} + \hat{V}_{pot} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



Da das Problem hat eine sphärische Symmetrie, weswegen es nahe liegt Kugelkoordinaten statt kartesische Koordinaten zu verwenden.

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad \hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\theta)} \left[ \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Die Koordinatentransformation zu Kugelkoordinaten hat folgende Umrechnungen:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} r \\ \theta \\ \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \arctan \frac{y}{x} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} 0 \leq r < \infty \quad \text{Radius} \\ 0 \leq \theta \leq \pi \quad \text{Polwinkel} \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad \text{Azimutwinkel} \end{array}$$

$$dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad \Rightarrow \quad \iiint dx dy dz = \iiint r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$$

Die resultierende Schrödingergleichung ist separabel in einen Radialen Teil  $R(r)$  und einen winkelabhängigen Teil  $Y(\theta, \varphi)$ .

$$\Psi_{n, \ell, m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n, \ell}(r) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) \quad E_n = -\frac{\hbar c R Z^2}{n^2} \quad (\text{gleich wie bei Bohr})$$

Die Energie  $E_n$  der Zustände sind nur abhängig von der Hauptquantenzahl  $n$ , nicht aber von  $\ell$  oder  $m_\ell$  was bedeutet, dass im Wasserstoffatom theoretisch das  $3s$  und das  $3p$  Orbital entartet sein sollten. Die errechneten Energieeigenwerte stimmen auch mit denen des Bohr'schen Atommodells überein.

Jedes Elektron im Atom wird durch vier Quantenzahlen charakterisiert, wobei sich zwei Elektronen nicht in allen vier gleichen dürfen im selben Atom. Mathematisch wird der Spin über die relativistische Quantenmechanik hergeleitet (Dirac-Gleichung).

Symbol	Name	Bedeutung	Mögliche Werte
$n$	Hauptquantenzahl	Schale des Atoms.	$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$
$l$	Drehimpulsquantenzahl	Orbitalform (s, p, d, f, ...)	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
$m_l$	Magnetquantenzahl	Räumliche Orientierung	$m_l = -l, (-l+1), \dots, l-1, l$
$s$	Spinquantenzahl	Spinrichtung des e <sup>-</sup>	$s = \pm 1/2$

$n, l$  und  $m_l$  bestimmen das Orbital, welches maximal doppelt besetzt sein kann.

Die Wellenfunktion für ein Wasserstoffatom in den 1s- und 2s-Zuständen sind:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \quad (2.1)$$

$$\psi_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a}\right) \quad (2.2)$$

f) Überprüfen Sie, ob die Wellenfunktion des 2s Zustands normiert ist<sup>4</sup>.

4P

g) Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron im 1s-Zustand in einem Abstand von weniger als  $a$  vom Kern aufhält<sup>5</sup>.

4P

<sup>3</sup>Für Ihre Berechnungen können Sie diese trigonometrische Identität verwenden:  $\sin^2(\theta) = \frac{1 - \cos(2\theta)}{2}$ .

<sup>4</sup>Hinweis: Sie können die folgende Formel für die Integration verwenden:  $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$ .

<sup>5</sup>Für die Integration können Sie dieses Integral verwenden:  $\int x^2 e^{-\alpha x} dx = -e^{-\alpha x} \left(\frac{x^2}{\alpha} + \frac{2x}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3}\right)$ .

f) Bedingung für die Normierung der Wellenfunktion:

$$\int_0^\pi \sin(\phi) d\phi \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\infty |\psi_{2s}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^\infty |\psi_{2s}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

Wir verwenden das gegebene Integral:  $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$  mit  $\alpha = 1/a$ :

$$\frac{1}{8a^3} \left( 4(2!)a^3 - \frac{4}{a}(3!)a^4 + \frac{1}{a^2}(4!)a^5 \right) = \frac{1}{8}(8 - 24 + 24) = 1$$

Die Wellenfunktion ist normiert.

g) For a spherically symmetric state such as the 1s, the probability that the electron will be found at  $r < a$  is:

$$P = \int_0^\pi \sin(\phi) d\phi \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^a |\Psi_{1s}|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^a |\Psi_{1s}|^2 r^2 dr$$

$$P = 4\pi \frac{1}{\pi a^3} \int_0^a \left| \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \right|^2 r^2 dr$$

$$I = \int r^2 e^{-\alpha r} dr = -e^{-\alpha r} \left( \frac{r^2}{\alpha} + \frac{2r}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \right)$$

mit  $\alpha = 2/a$

$$I = -e^{-2r/a} \left( \frac{ar^2}{2} + \frac{2ar}{4} + \frac{2}{8a^3} \right)$$

Dann ersetzen wir:

$$P = \frac{4\pi}{\pi a^3} \int_0^a e^{-\alpha r} r^2 dr = \frac{4}{a^3} \left( -e^{-2} \left( \frac{a^3}{2} + \frac{a^3}{2} + \frac{a^3}{4} \right) + e^0 \left( \frac{2}{8} a^3 \right) \right)$$

$$P = 4 \left( \frac{1}{4} - e^{-2} \frac{5}{4} \right) = 1 - 5e^{-2} \approx 0.3233$$

### 3.3 Mehrelektronensysteme

Im Gegensatz zum Wasserstoff sind die Orbitalenergien einer Hauptquantenzahl nicht mehr entartet, sondern  $n$  und  $l$  sind relevant für die Energie. Im feldfreien Raum sind Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  und Nebenquantenzahl  $l$  aber unterschiedlicher Magnetquantenzahlen  $m_l$  entartet. Jedes Elektron (als Fermion  $\Rightarrow$  halbganzzahliger Spin) muss nach dem Pauli-Prinzip

$n$	Hauptquantenzahl ( $n \in \mathbb{N}$ )	"Schale" $1s^2$
$l$	Nebenquantenzahl ( $l \in \mathbb{N}_0$ )	"Orbitalart" s, p, d, f, ...
$m_l$	Magnetquantenzahl ( $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$ )	"Orbitalausrichtung" $p_x, p_y, p_z$
$s$	Spin ( $s = \pm \frac{1}{2}$ )	"up/down" He: $1s^2 = \boxed{\uparrow\downarrow}$

durch die vier Quantenzahlen in einem Mehrelektronensystem eindeutig bestimmbar sein (Orbitale dürfen nur zweifach besetzt sein).

# Termsymbole

H	$1s^1$	$^2S_{1/2}$
He	$1s^2$	$^1S_0$
Li	$1s^2 2s^1$	$^2S_{1/2}$
Be	$1s^2 2s^2$	$^1S_0$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$^2P_{1/2}$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$^3P_0$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$^4S_{3/2}$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$^3P_2$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$^2P_{3/2}$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$^1S_0$

L	Gesamtbahndrehimpulsvektor	Summe aller $m_l$ -Quantenzahlen															
	$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$	$2p \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \rightarrow L = 2 \cdot 1 + 0 + (-1) = 1 = P$															
		$L \quad   0 \quad   1 \quad   2 \quad   3 \quad   4 \quad   5$ $S \quad   P \quad   D \quad   F \quad   G \quad   H$															
S	Gesamtdrehimpulsvektor	Alle Elektronenspins zusammen (Spinmultiplizität = $2S + 1$ )															
	$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$	$2p \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \rightarrow S = 3 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1$															
		<table border="1"> <tr> <th>S</th> <th><math>2S + 1</math></th> <th>Zustand</th> </tr> <tr> <td>0</td> <td>1</td> <td>Singulett-Zustand</td> </tr> <tr> <td>1/2</td> <td>2</td> <td>Dublett-Zustand</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>3</td> <td>Triplet-Zustand</td> </tr> <tr> <td>3/2</td> <td>4</td> <td>Quartett-Zustand</td> </tr> </table>	S	$2S + 1$	Zustand	0	1	Singulett-Zustand	1/2	2	Dublett-Zustand	1	3	Triplet-Zustand	3/2	4	Quartett-Zustand
S	$2S + 1$	Zustand															
0	1	Singulett-Zustand															
1/2	2	Dublett-Zustand															
1	3	Triplet-Zustand															
3/2	4	Quartett-Zustand															
J	Gesamtdrehimpulsvektor																
	$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$	$J = \begin{cases} L + S & \text{für mehr als halb gefüllte Schalen} \\  L - S  & \text{für weniger als halb gefüllte Schalen} \end{cases}$															
		$2p \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \rightarrow S = 1 \quad L = 1 \Rightarrow J = L + S = 2$															
	Termsymbol	$2p \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \rightarrow \begin{cases} S = 1 \\ L = 1 \Rightarrow O: [^3P_2] \\ J = 2 \end{cases}$															

## PERIODIC TABLE

### Atomic Properties of the Elements

FREQUENTLY USED FUNDAMENTAL PHYSICAL CONSTANTS<sup>1</sup>

1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of <sup>133</sup>Cs

speed of light in vacuum	$c$	299 792 458 m s <sup>-1</sup>	(exact)
Planck constant	$h$	6.626 070 15 × 10 <sup>-34</sup> J s	(exact)
elementary charge	$e$	1.602 176 634 × 10 <sup>-19</sup> C	(exact)
Avogadro constant	$N_A$	6.022 140 76 × 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>	(exact)
Boltzmann constant	$k$	1.380 649 × 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup>	(exact)
electron volt	$eV$	1.602 176 634 × 10 <sup>-19</sup> J	(exact)
electron mass	$m_e$	9.109 383 71 × 10 <sup>-31</sup> kg	(exact)
energy equivalent proton mass	$m_p c^2$	0.510 998 951 MeV	(exact)
energy equivalent neutron mass	$m_n c^2$	1.674 927 293 × 10 <sup>-10</sup> J	(exact)
energy equivalent fine-structure constant	$m_e c^2 \alpha^2$	938.272 089 MeV	(exact)
Rydberg energy	$R_\infty hc$	1/137.035 999	(exact)
Newellian constant of gravitation	$G$	13.805 693 1230 × 10 <sup>-11</sup> m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>	(exact)

<sup>1</sup>For the most accurate values of these and other constants, visit [www.nist.gov/constants](http://www.nist.gov/constants).

■ Solids  
■ Liquids  
■ Gases  
■ Artificially Prepared

18  
VIIA

Physical Measurement Laboratory [www.nist.gov/ml](http://www.nist.gov/ml)  
Standard Reference Data [www.nist.gov/srd](http://www.nist.gov/srd)

13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
5 <sup>13</sup> B	6 <sup>12</sup> C	7 <sup>14</sup> N	8 <sup>16</sup> O	9 <sup>18</sup> F	10 <sup>18</sup> Ne
Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine	Neon
10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180
2.8280	14.5341	14.5341	13.8181	17.4228	21.5645
13 <sup>27</sup> Al	14 <sup>28</sup> Si	15 <sup>31</sup> P	16 <sup>32</sup> S	17 <sup>35.5</sup> Cl	18 <sup>39.9</sup> Ar
Aluminum	Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Argon
26.982	28.085	30.974	32.06	35.45	39.95
10.8117	10.8117	10.4867	10.3600	12.9676	15.7596
13 <sup>27</sup> Al	14 <sup>28</sup> Si	15 <sup>31</sup> P	16 <sup>32</sup> S	17 <sup>35.5</sup> Cl	18 <sup>39.9</sup> Ar
Aluminum	Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Argon
26.9815386	28.0858309	30.97376199	32.0650300	35.4530000	39.9480000
10.8117	10.8117	10.4867	10.3600	12.9676	15.7596

<sup>1</sup>Based upon <sup>12</sup>C. ( ) indicates the mass number of the longest-lived isotope.

For the most precise values and uncertainties visit [ciaw.org](http://ciaw.org) and [pmi.nist.gov/data](http://pmi.nist.gov/data).  
NIST SP 966 (June 2024)