

# TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

## Praktikumsbetreuung:

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Madhava Niraghatam (niraghatam@chemie.uni-frankfurt.de)

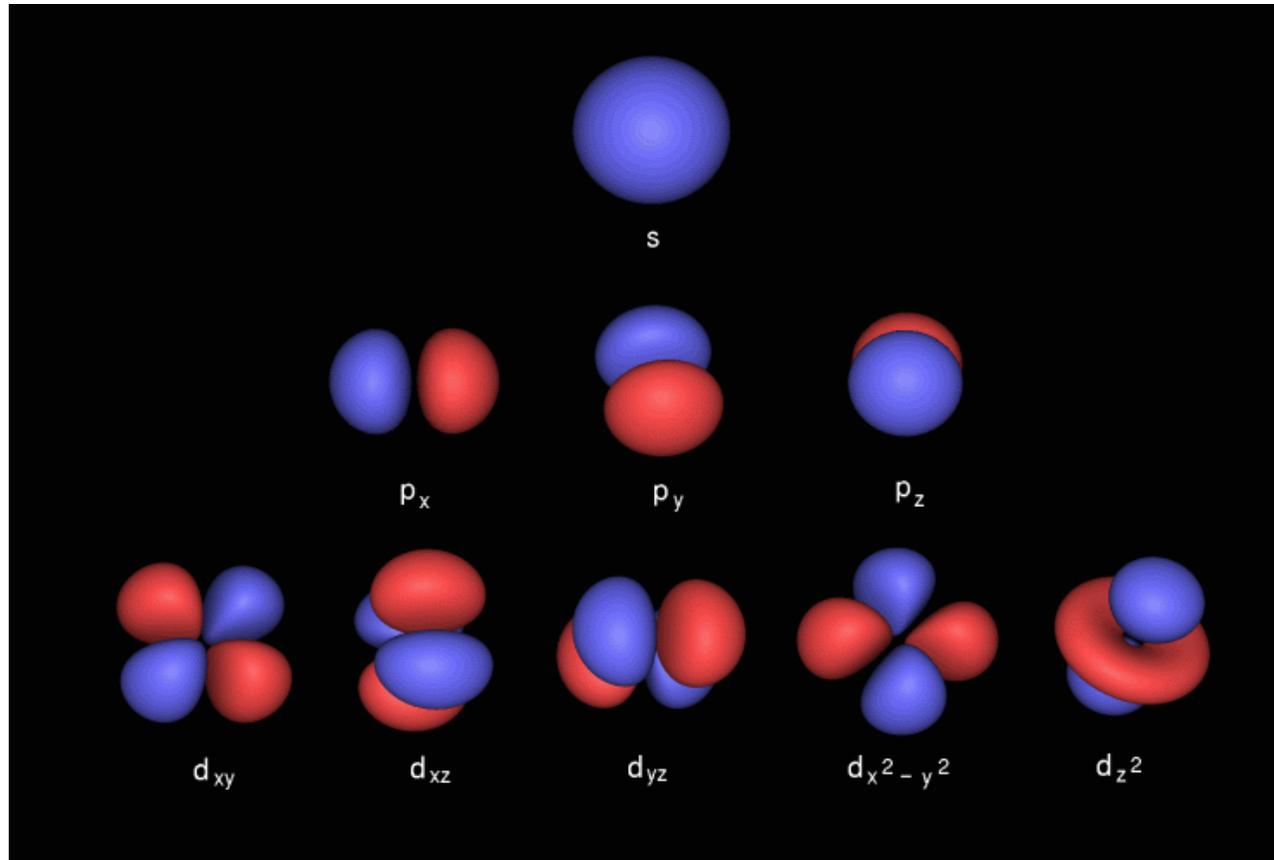
Wjatscheslaw Popp (wpopp@theochem.uni-frankfurt.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

# Wasserstoffatom – Atomorbitale



$$s : m_l = 0; \quad p : m_l = \pm 1, 0; \quad d : m_l = \pm 2, \pm 1, 0$$

# Atomorbitale = Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{“Atomorbitale”}$$

3 Quantenzahlen (Haupt-QZ, Neben-QZ, magnetische QZ):  $n, l, m$  :

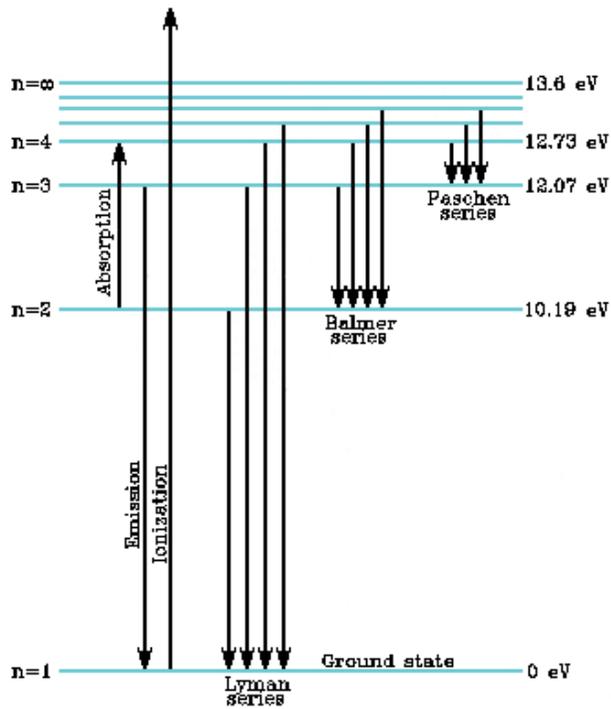
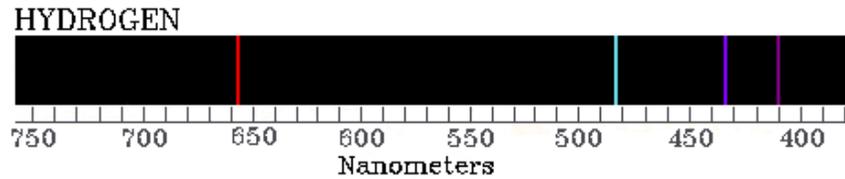
$$n = 1, 2, 3, \dots \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad ; \quad m_l = l, l - 1, l - 2, \dots - l$$

Energie:

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Entartung: Energie hängt nur von  $n$  ab!

# Spektren



Übergänge:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Rydberg-Konstante:

$$R_H = m_e e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^3 c$$

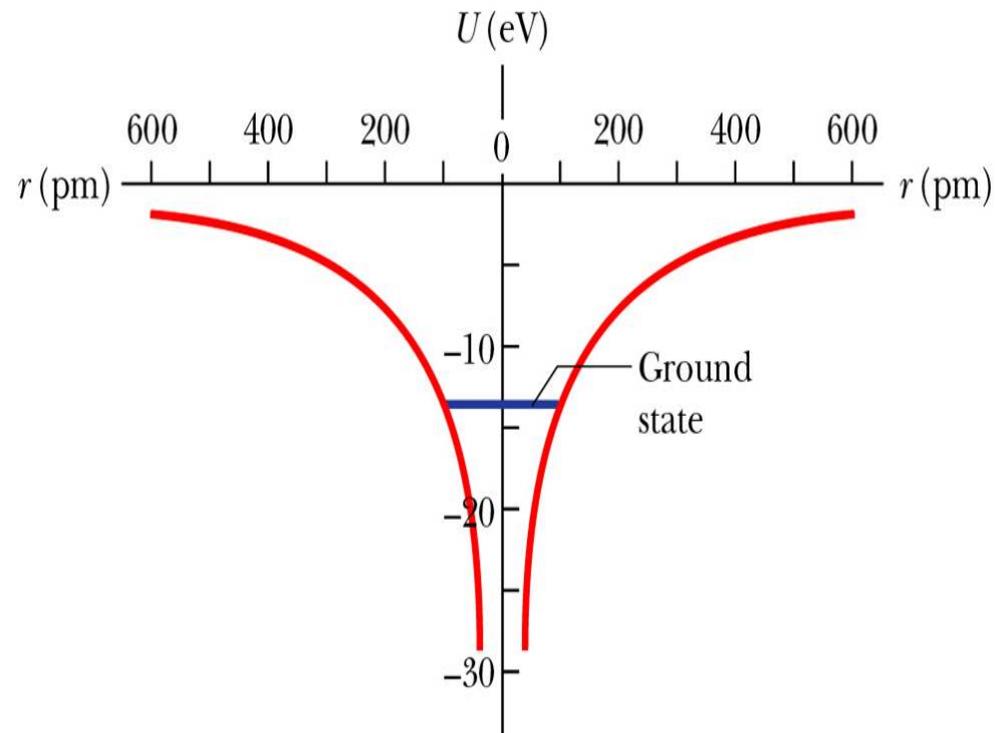
# Vorgehensweise

1. Hamiltonoperator in geeigneten Koordinaten (hier: sphärische Polarkoordinaten)
2. Lösung der Schrödingergleichung (hier: analytisch *via* Variablen-separation)

## Vorarbeiten:

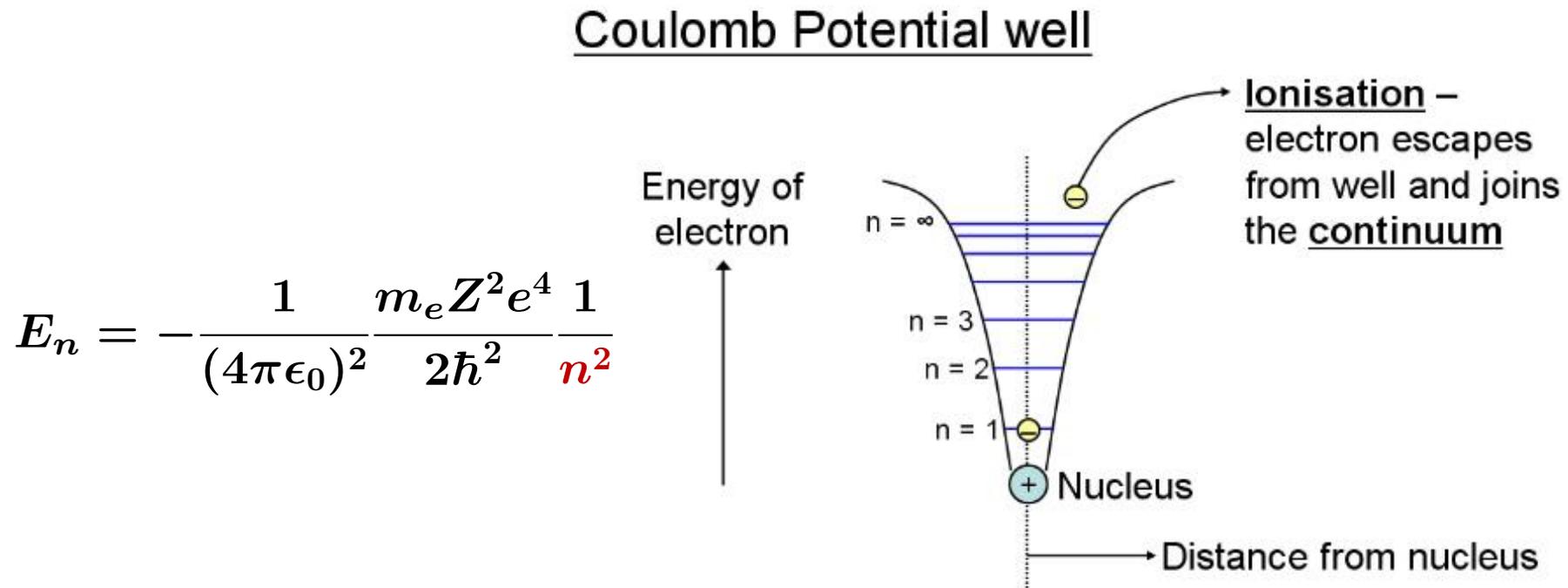
- sphärische Polarkoordinaten
- Drehimpuls
- Quantenteilchen auf einem Ring
- Quantenteilchen auf einer Kugel

# Wasserstoff(-artige) Atome: Coulomb-Potential



- Wechselwirkung der Ladungen  $-e$  und  $Ze$ :  $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$   
 $\epsilon_0 = 8.85410^{-12}$  As/Vm (elektrische Feldkonstante)
- NB: Problem früher Atommodelle: Elektron kollabiert in den Kern . . .

# Wasserstoff(-artige) Atome: Coulomb-Potential



- $E = -\infty$  nur in der klassischen Mechanik möglich
- gebundene Zustände  $E < 0$
- ungebundene Zustände  $E > 0$  (oberhalb der Ionisierungsenergie)

# Wasserstoffatom (oder H-artige Atome)

Startpunkt: Schrödingergleichung für Elektron und Kern:

$$\hat{H}\Psi(x_e, y_e, z_e, x_N, y_N, z_N) = E\Psi(x_e, y_e, z_e, x_N, y_N, z_N)$$

mit den Koordinaten  $\vec{r}_e = (x_e, y_e, z_e)$  und  $\vec{r}_N = (x_N, y_N, z_N)$  und dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

wobei  $r = [(x_N - x_e)^2 + (y_N - y_e)^2 + (z_N - z_e)^2]^{1/2}$  der Abstand zwischen Elektron und Kern ist.

- Transformation auf Schwerpunkts- und Abstandskoordinaten:

$$\vec{R} = \left(\frac{m_e}{m}\right)\vec{r}_e + \left(\frac{m_N}{m}\right)\vec{r}_N \quad ; \quad \vec{r} = \vec{r}_N - \vec{r}_e$$

# Schwerpunktsbewegung + Relativbewegung

- durch einen Separationsansatz –  $\Psi(R, r) = \Phi(R)\psi(r)$  – erhält man **zwei** Schrödingergleichungen:
- Schrödingergleichung für die **Schwerpunktsbewegung**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2\Phi(R) = E_{\text{Sp}}\Phi(R)$$

- Schrödingergleichung für die **Relativbewegung**

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(r) = E_{\text{rel}}\psi(r)$$

- dabei ist  $m$  die Gesamtmasse  $m = m_e + m_N$  und  $\mu$  die sog. reduzierte Masse:  $1/\mu = 1/m_e + 1/m_N$ .

# H-Atom – Relativbewegung

Schrödingergleichung:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

wobei  $\vec{r} = (x, y, z)$ ,  $r = |\vec{r}|$ , und  $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$

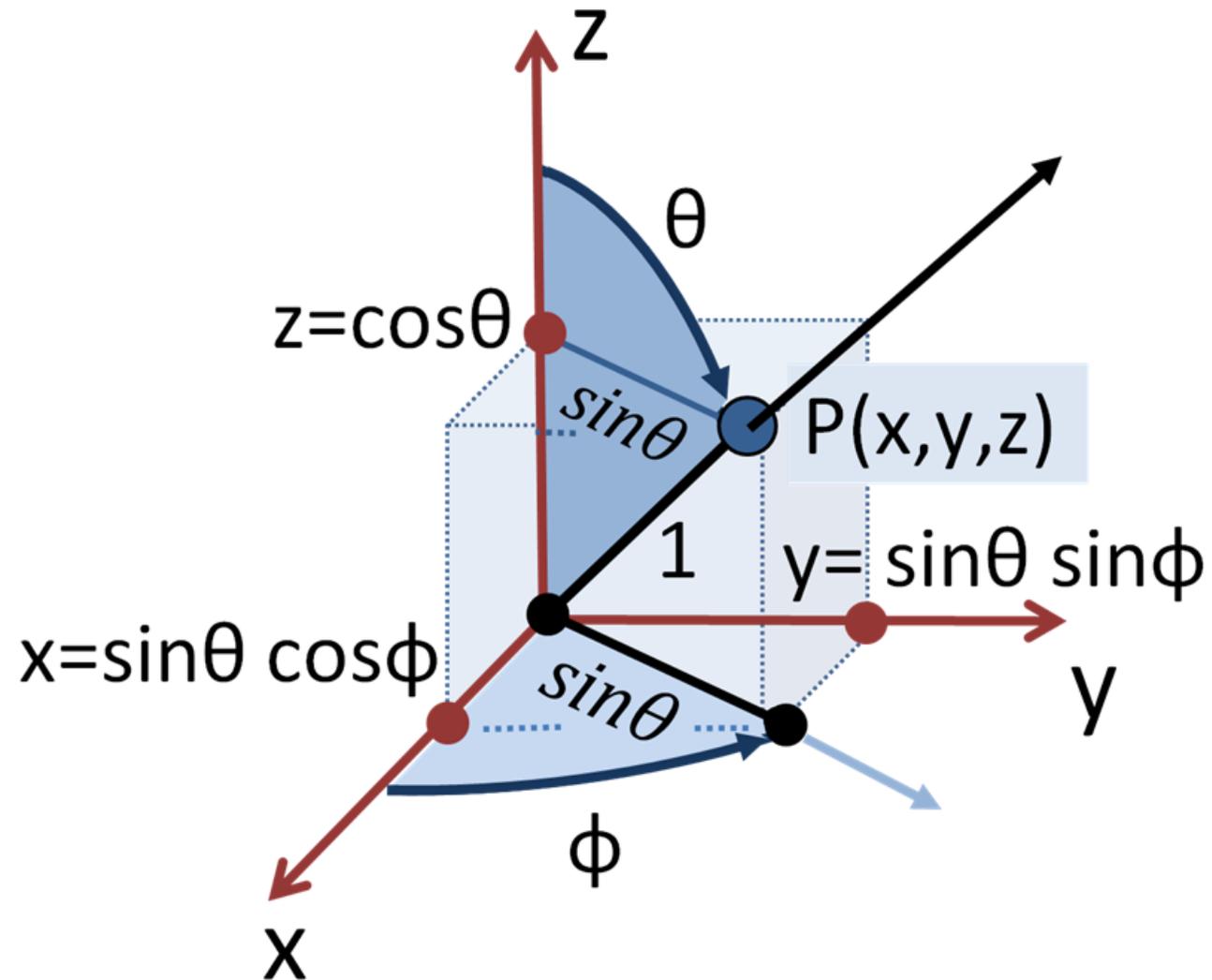
kartesische Koordinaten:

$$\left( \frac{1}{2\mu} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

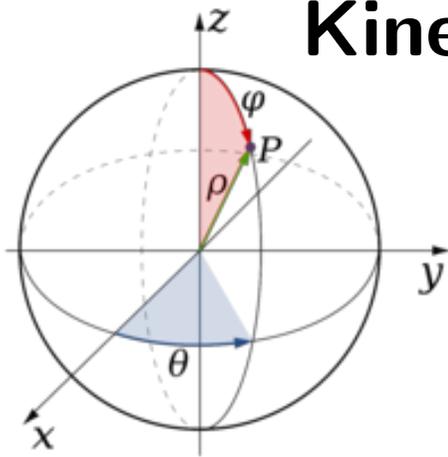
Polarkoordinaten, mit  $\hat{p}_r = \hbar/i(\partial/\partial r + 1/r)$  sowie  $\hat{l} = \text{Drehimpuls}$ :

$$\left( \frac{1}{2\mu} \hat{p}_r^2 + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{l}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

# Sphärische Polarkoordinaten



# Kinetische Energie in Polarkoordinaten



sphärische Polarkoordinaten:

$$x = r \sin \theta \cos \phi ; \quad y = r \sin \theta \sin \phi ; \quad z = r \cos \theta$$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{2}{r} \left( \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right\} + V(r) \\ &= \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \end{aligned}$$

# Relativbewegung in Polarkoordinaten

Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(r, \theta, \phi) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{2}{r} \left( \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \\ &\equiv \left[ \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)\end{aligned}$$

$r$  = Distanz Kern-Elektron

$\mu$  = reduzierte Masse  $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$

$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 =$  Betragsquadrat des Drehimpulsoperators

$V(r) = -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r =$  Coulomb-Potential Elektron-Kern

$\epsilon_0 =$  Permittivität des Vakuums

# Lösungsansatz = Radialteil $\times$ Winkelanteil

Separation der Variablen:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

Lösung des Winkelanteils bekannt:

$$\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Einsetzen liefert:

$$\begin{aligned} \hat{H} R Y &= \left[ \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R Y \\ &= E R Y \end{aligned}$$

→ Dividieren durch  $Y$  liefert Gleichung für den Radialteil ( $R$ )

# Radialteil

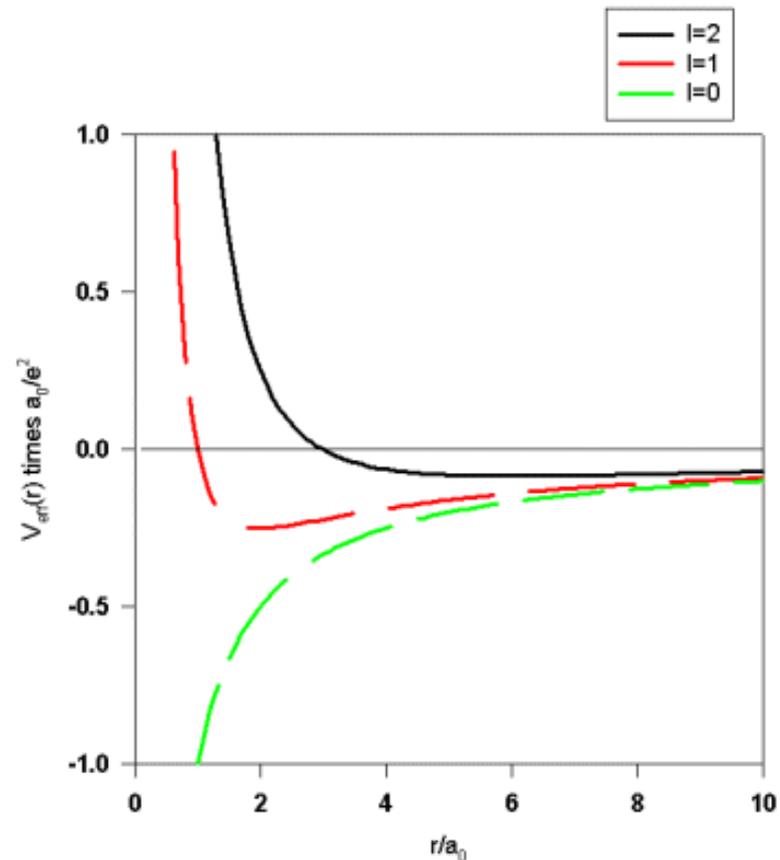
$$\left( \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R(r) = ER(r)$$

oder:

$$\left( \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + V_{\text{eff}}(r) \right) R(r) = ER(r)$$

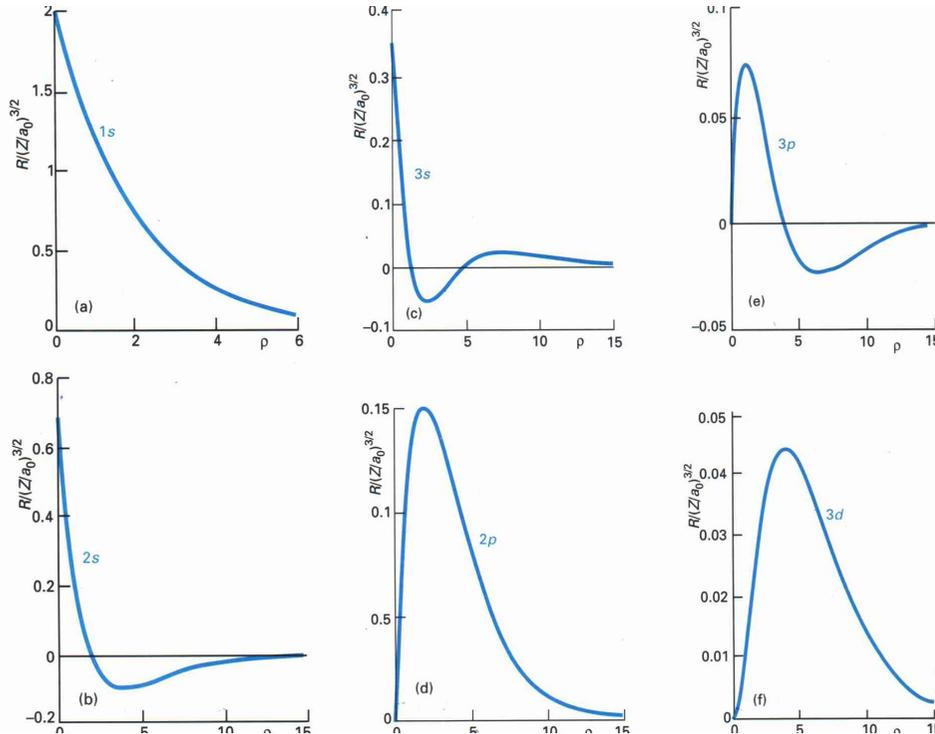
**effektives Potential = Coulomb-Potential + Zentrifugalpotential**

# Effektives Potential für Radialteil



- infolge des Zentrifugalpotentials ist zu erwarten, dass nur die  $l = 0$  Lösung eine hohe Dichte am Kern zulässt!

# Radialteil: Eigenfunktionen

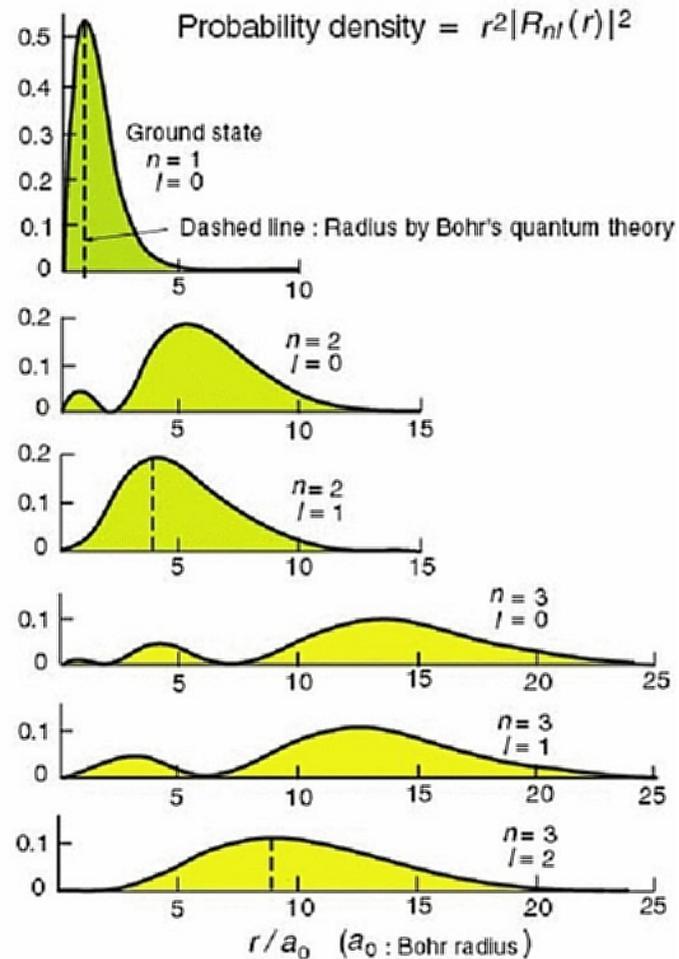


**Table 3.2 Hydrogenic radial wavefunctions**

$n$	$l$	$R_{nl}(r)$
1	0 (1s)	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$
2	0 (2s)	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$
	1 (2p)	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$
3	0 (3s)	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} (6 - 6\rho + \rho^2)e^{-\rho/2}$
	1 (3p)	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} (4 - \rho)\rho e^{-\rho/2}$
	2 (3d)	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/2}$

- infolge des Zentrifugalterms nehmen nur die  $l = 0$  (*s*)-Orbitale am Ursprung einen nichtverschwindenden Wert an
- die Anzahl der Knoten nimmt als Funktion von  $n$  zu

# Radialteil: Lösungen, Forts.



$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left( \frac{\rho}{n} \right)^l L_{nl}(\rho) e^{-\rho/2n}$$

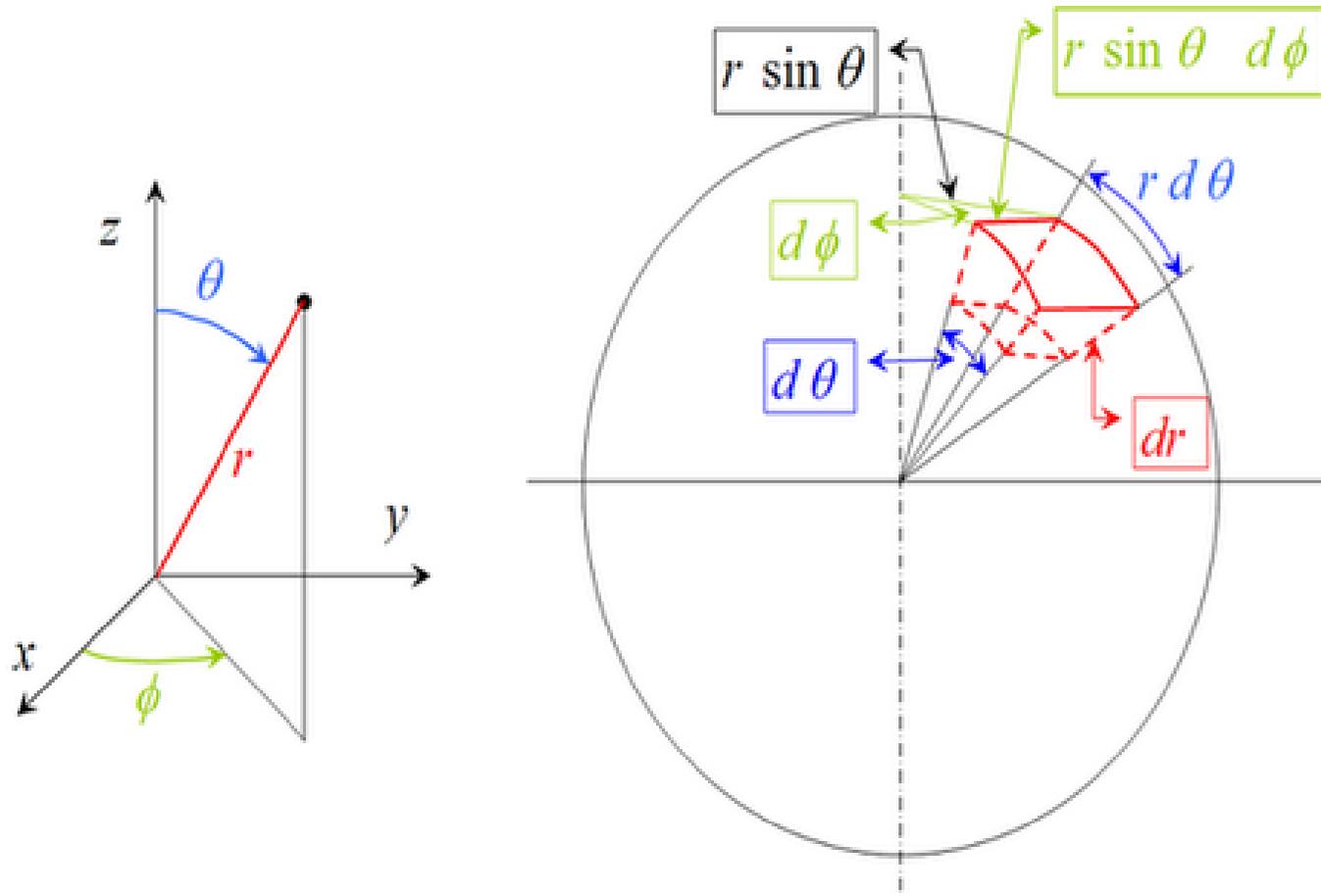
zugeordnete Laguerre-Polynome

$$\rho = 2Zr / (na_0)$$

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / (m_e e^2) = 0.529 \text{ \AA}$$

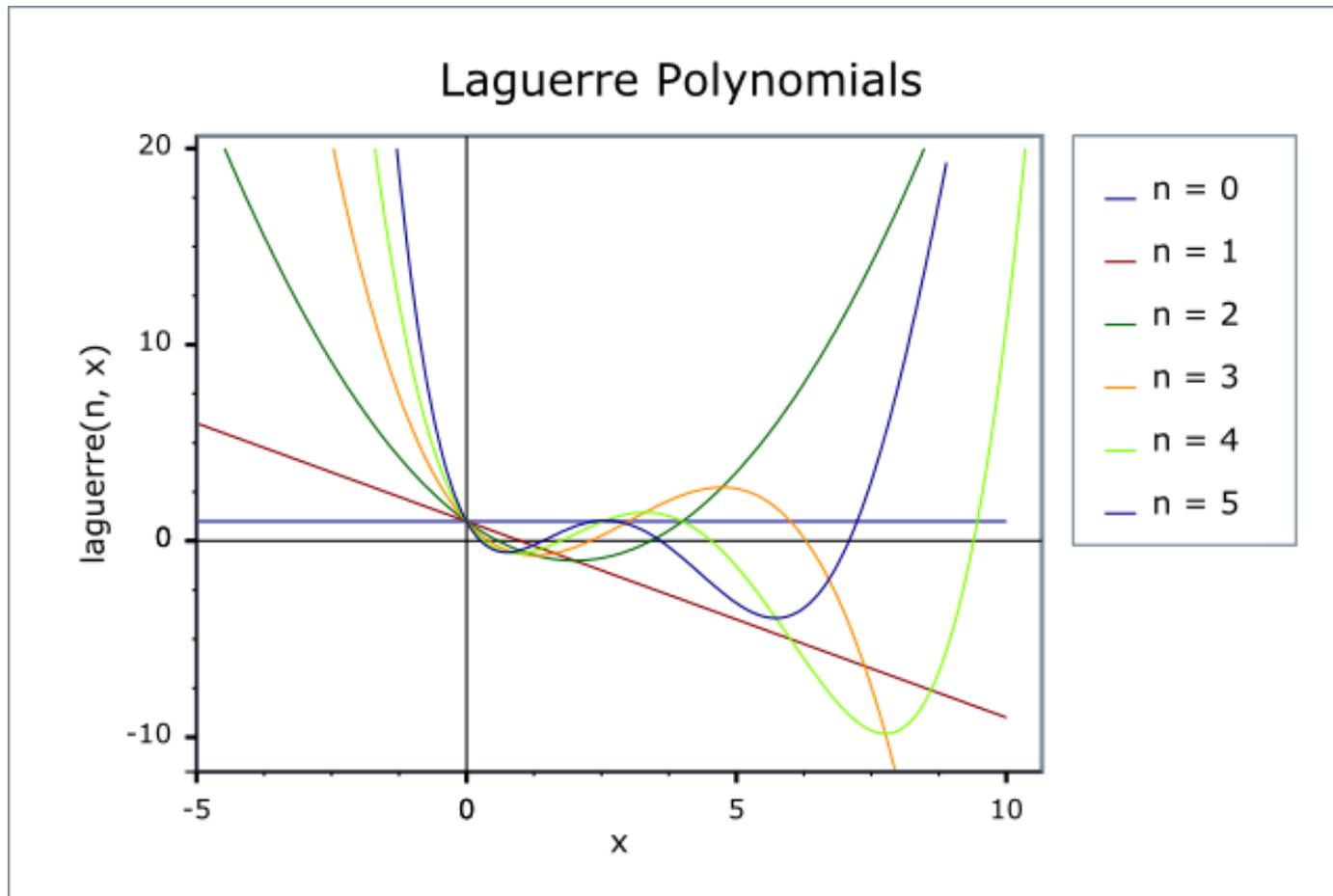
Bohr-Radius

# Volumenelement in sphärischen Polarkoordinaten



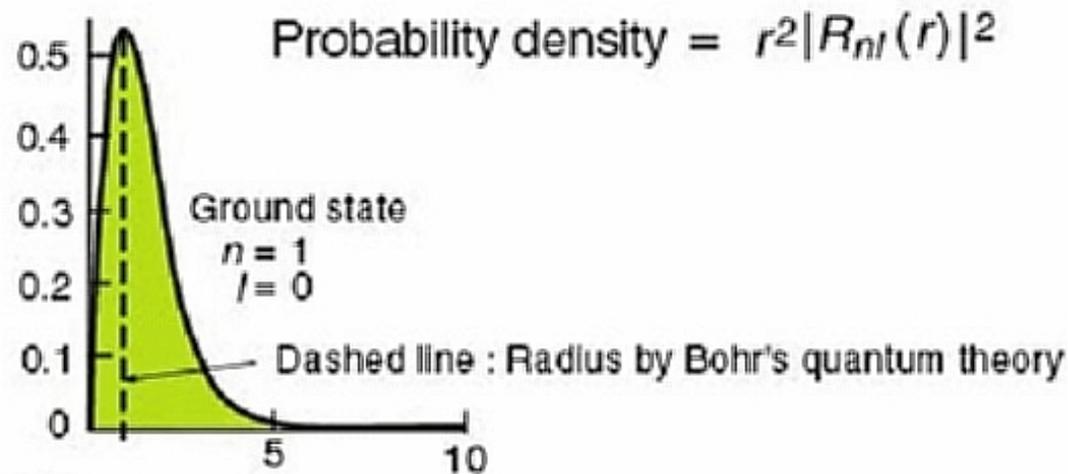
Volumenelement:  $dV = dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$

# Laguerre-Polynome



# Radiale Verteilungsfunktion

$$\psi_{1s}(r) = Ae^{-r/a_0}$$



- Maximum der Verteilung bei  $r = a_0$
- Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Abstand  $0 \rightarrow 2a_0$  vom Kern zu finden:  $P = 4\pi A^2 \int_0^{2a_0} dr r^2 e^{-2r/a_0} = 4\pi \left(\frac{1}{4\pi}\right) \left(\frac{4}{a_0^3}\right) \frac{(e^4 - 13)a_0^3}{4e^4} = 0.76$

# Radialteil – Eigenenergien

- gebundene Zustände ( $E < 0$ ):

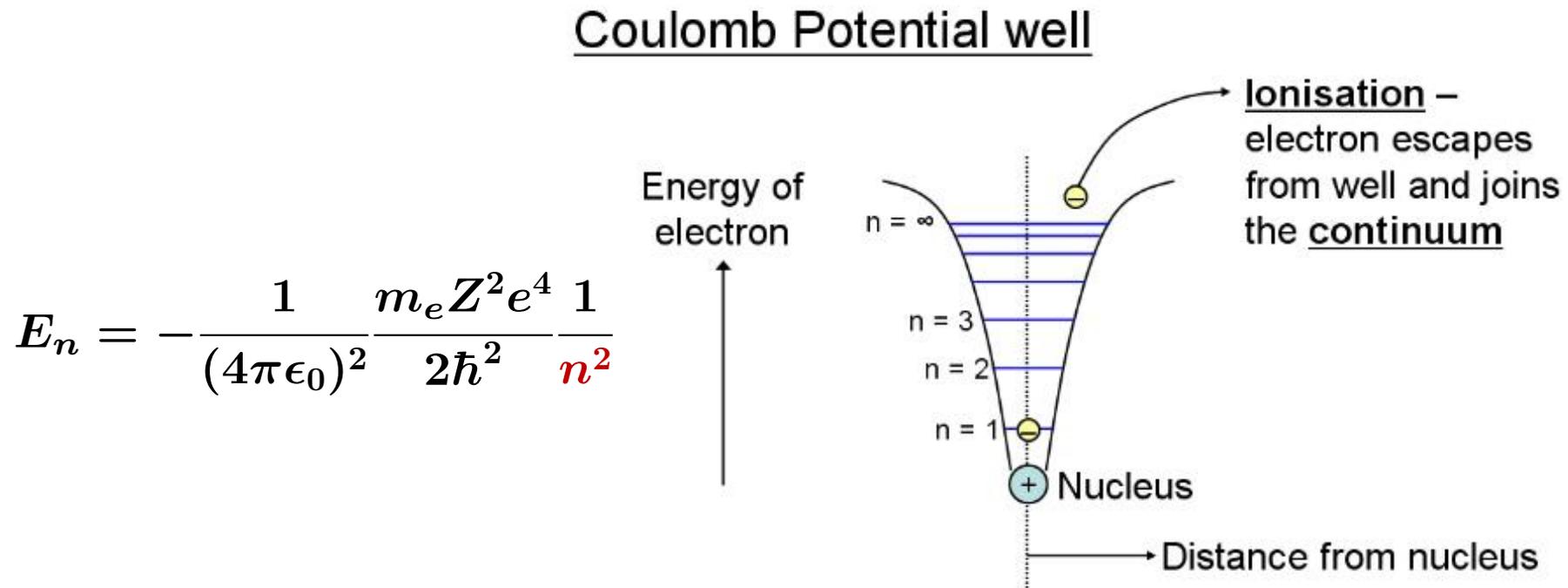
$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

- **Entartung: Energie hängt nur von  $n$  ab!**
  - dies ist der Fall, obwohl  $V_{\text{eff}}$  auch eine Funktion von  $l$  ist
  - $n^2$ -fache Entartung
- ungebundene Zustände ( $E > 0$ ): ionisiertes Elektron

$$E_k = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

**kontinuierliche** Energien (ebene Wellen)

# Wasserstoff(-artige) Atome: Coulomb-Potential



- $E = -\infty$  nur in der klassischen Mechanik möglich
- gebundene Zustände  $E < 0$
- ungebundene Zustände  $E > 0$  (oberhalb der Ionisierungsenergie)

# Größenordnungen

Energie des 1s-Elektrons:  $E_{n=1} = -13.6 \text{ eV}$

Radius des 1s-Elektrons:  $\langle r \rangle_{1s} = (3/2) a_0$

wobei  $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  und  $1 a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  (Bohr-Radius)

$$m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$4\pi\epsilon_0 = 1.112 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}$$

$$\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

# Atomorbitale = Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{“Atomorbitale”}$$

3 Quantenzahlen (Haupt-QZ, Neben-QZ, magnetische QZ):  $n, l, m$  :

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad ; \quad m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$$

Energie:

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

**Entartung: Energie hängt nur von  $n$  ab!**