

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>

Eigenschaften der Atomorbitale

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

- spektroskopische Notation
- Normierung
- Wahrscheinlichkeitsverteilungen
- Erwartungswerte

Atomorbitale = Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

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!

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)

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

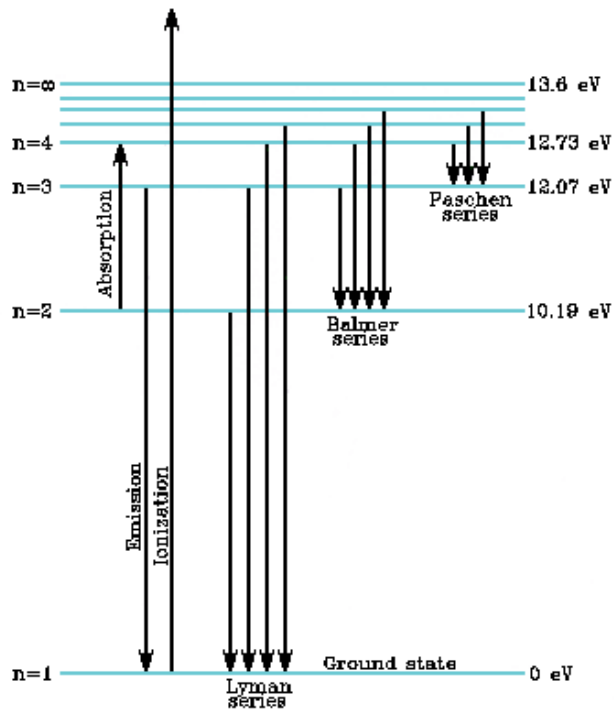
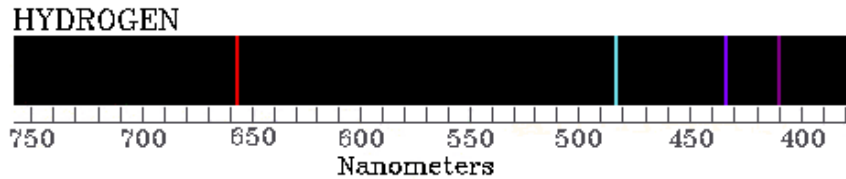
$$m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

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

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

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

Spektroskopische Notation



Übergänge:

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

(Wellenzahl)

Rydberg-Konstante:

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

spektroskopische Serien:

Lyman-Serie: $n = 1 \leftarrow n'$

Balmer-Serie: $n = 2 \leftarrow n'$

Paschen-Serie: $n = 3 \leftarrow n'$

Spektroskopische Notation für die Nebenquantenzahl l

$l = 0$: s (sharp)

$l = 1$: p (principal)

$l = 2$: d (diffuse)

$l = 3$: f (fundamental)

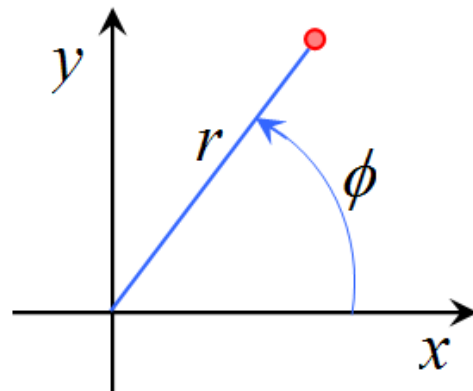
$l = 4$: g ab “g” alphabetische Notation!

$l = 5$: h

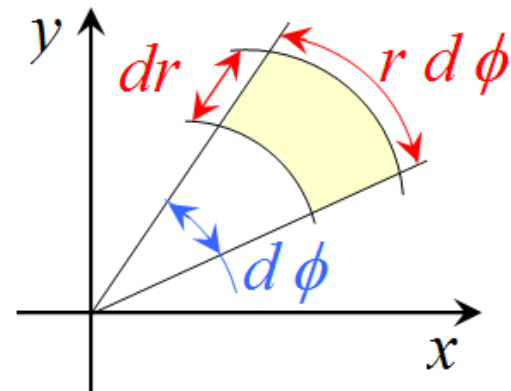
$l = 6$: i . . .

Polarkoordinaten

(1) Polar coordinates (r, ϕ) : the area element



$$x = r \cos \phi$$
$$y = r \sin \phi$$



$$dS = r dr d\phi ,$$

the area element

Change of variables in the double integral:

$$\iint_R f dx dy = \iint_R f r dr d\phi$$

Jacobi-Determinante

I. Allg. ist die Transformation von einem gegebenen Koordinaten-Set (x, y) auf ein neues Koordinaten-Set (s, t) durch die **Jacobi-Determinante** gegeben. Z. B. für ein Flächenelement:

$$dA = dx dy = |J| dr d\phi$$

$$J = \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \phi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\phi & -r \sin\phi \\ \sin\phi & r \cos\phi \end{vmatrix} = r$$

Daher: $dA = dx dy = r dr d\phi$

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

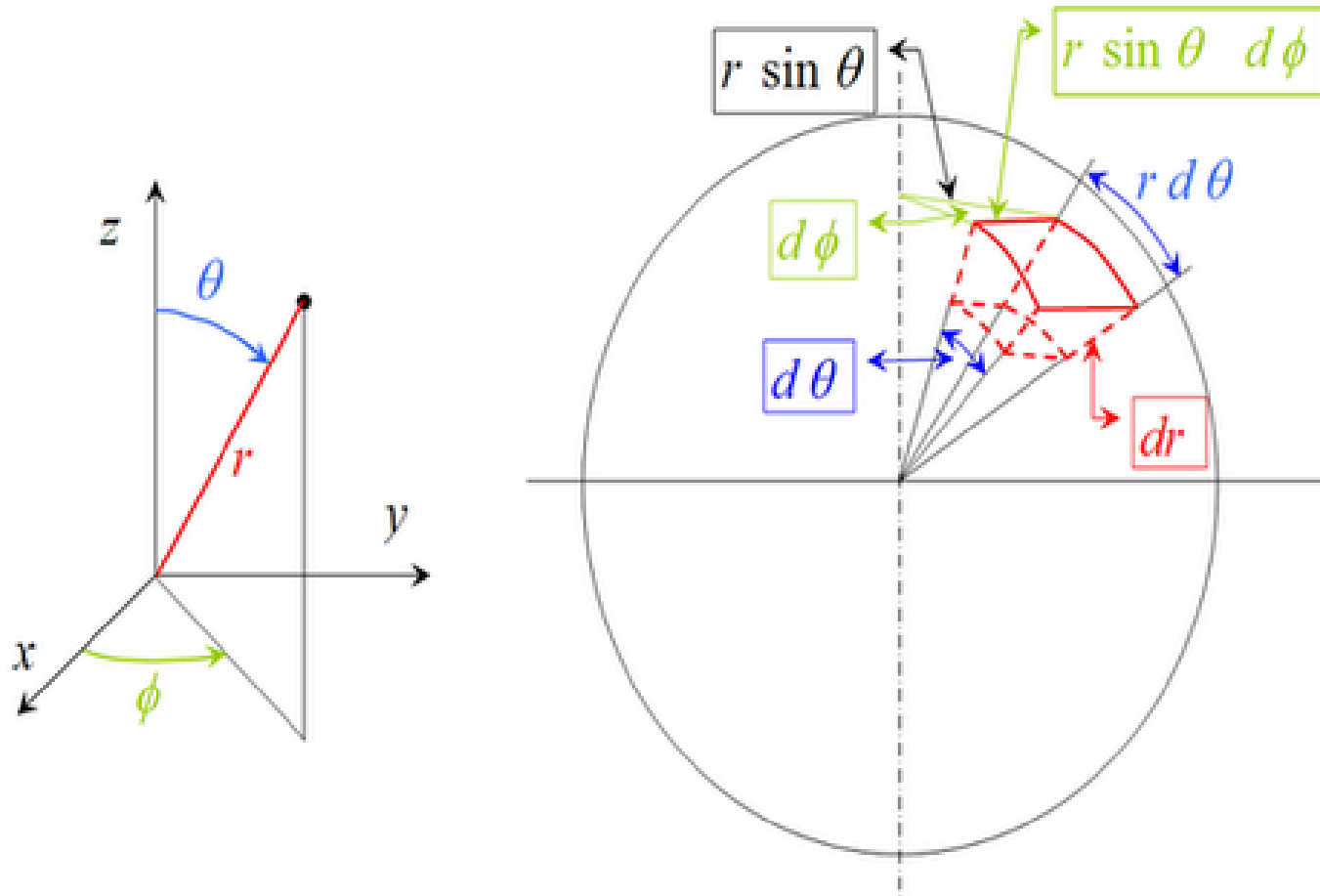
Jacobi-Determinante: Volumenelement

$$dV = dx dy dz = |J| dr d\theta d\phi = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

$$\begin{aligned} J = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \phi)} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\phi \sin\theta & r \cos\phi \cos\theta & -r \sin\phi \sin\theta \\ \sin\phi \sin\theta & r \sin\phi \cos\theta & r \cos\phi \sin\theta \\ \cos\theta & -r \sin\theta & 0 \end{vmatrix} \\ &= r^2 \sin\theta \end{aligned}$$

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

Volumenelement in sphärischen Polarkoordinaten



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

Z.B. Normierungsintegral

$$\psi_{1s}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r)Y_{00}(\theta, \phi) = A e^{-r/a_0}$$

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi A^2 e^{-2r/a_0} \\ &= 4\pi A^2 \int_0^\infty dr r^2 e^{-2r/a_0} \\ &= 4\pi A^2 \left(\frac{a_0^3}{4} \right) \end{aligned}$$

- daher ist

$$A = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} \longrightarrow \psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

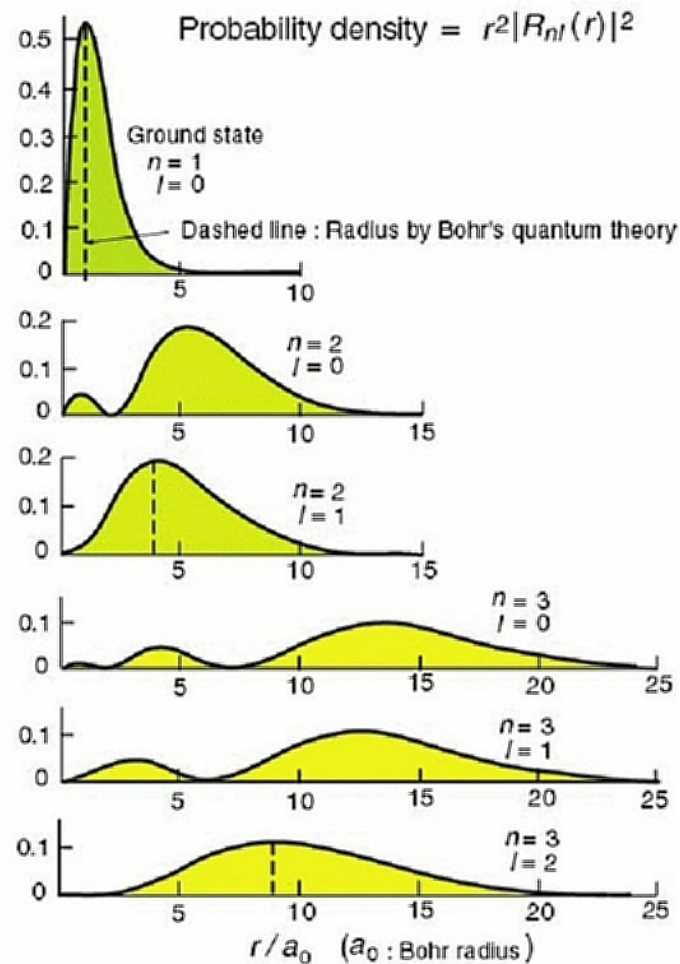
Radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\psi_{1s}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r)Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{4\pi} \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \\ &\equiv \int_0^\infty dr P(r) \end{aligned}$$

- dabei ist $P(r) = r^2 R^2(r)$ die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung (oder radiale Verteilungsfunktion)

$r^2 R^2(r) = \text{Radiale Verteilungsfunktion}$



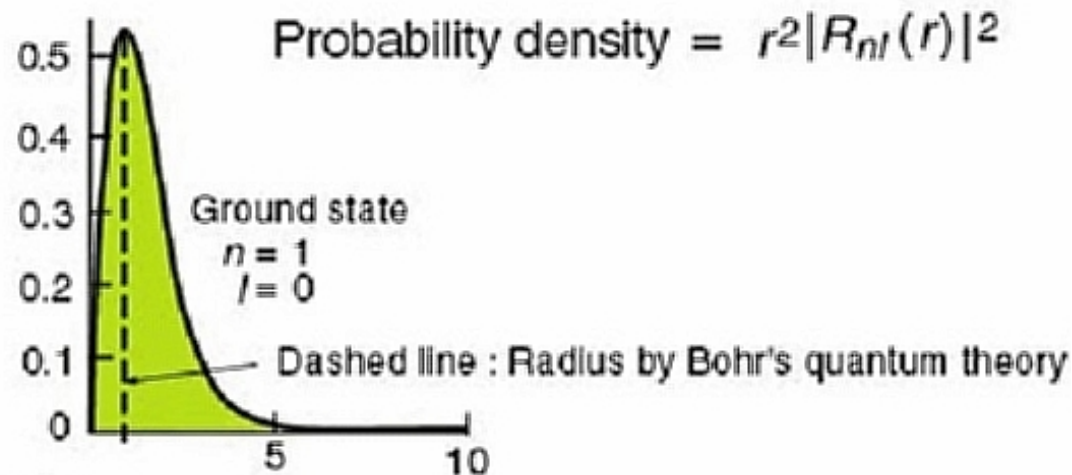
$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left(\frac{\rho}{n} \right)^l L_{nl}(\rho) e^{-\rho/2n}$$

zugeordnete Laguerre-Polynome

Radiale Verteilungsfunktion $r^2 R^2(r)$
 = Wahrscheinlichkeit, das Elektron
 Abstand r vom Kern zu finden

Maximum der radialen 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: $P = 4\pi A^2 \int_0^{2a_0} dr r^2 e^{-2r/a_0} = 4\pi \left(\frac{1}{4\pi}\right) \left(\frac{4}{a_0^3}\right) \frac{(e^4 - 13)a_0^3}{4e^4} = 0.76$

“Radius” des Elektrons

Der mittlere “Radius” des Elektrons entspricht dem Erwartungswert:

$$\langle \hat{r} \rangle = \int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) r \psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$$

Es ergibt sich folgendes analytisches Resultat:

$$\langle \hat{r} \rangle = \left(\frac{n^2 a_0}{Z} \right) \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right]$$

- Für das $1s$ -Orbital ergibt sich $\langle \hat{r} \rangle = \frac{3}{2} a_0$ (Das Maximum der radialen Verteilung fällt also nicht mit dem “Radius” zusammen!)