

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I

WS 2018/19 – Übungsblatt 9

Ausgabe: Freitag 14. Dezember, Besprechung: Freitag 21. Dezember

1. Die Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms

Die Schrödingergleichung eines „eindimensionalen“ Wasserstoffatoms hat in kartesischen Koordinaten die Form

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_N} \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|x_e - x_N|} \right) \Psi(x_e, x_N) = E\Psi(x_e, x_N) \quad (1)$$

wobei (x_e, x_N) die Koordinaten von Elektron und Kern sind. Im Folgenden werden wir Gl. (1) in die Darstellung in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten (X, r) überführen,

$$X = \frac{m_e}{M}x_e + \frac{m_N}{M}x_N \quad (2)$$

$$r = x_e - x_N \quad (3)$$

wobei $M = m_e + m_N$ der Gesamtmasse entspricht. Die Transformation $(x_e, x_N) \rightarrow (X, r)$ bietet sich an, da das Coulombpotential ausschließlich vom Abstand $|r| = |x_e - x_N|$ der Punktladungen und nicht von ihrer absoluten Position im Raum abhängt.

- a) Konstruieren Sie zunächst mit Hilfe der Kettenregel die zweiten partiellen Ableitungen nach x_e und x_N (siehe Gl. (1)) in Abhängigkeit von X und r .

Falls Sie nicht auf die Lösung kommen sollten, können Sie mit folgendem Zwischenergebnis weiterrechnen:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\frac{m_e}{M} \frac{\partial^2}{\partial r \partial X} + \left(\frac{m_e}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2\frac{m_N}{M} \frac{\partial^2}{\partial r \partial X} + \left(\frac{m_N}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} \quad (5)$$

- b) Setzen Sie nun die partiellen Ableitungen in den Hamiltonoperator ein und vereinfachen Sie den Ausdruck auf die folgende Form,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r|} \quad (6)$$

wobei die auftretenden Massen der Gesamtmasse M bzw. der reduzierten Masse μ entsprechen, die wie folgt definiert ist:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \quad (7)$$

- c) Setzen Sie den Produktansatz $\Psi(X, r) = \xi(X)\psi(r)$ in die resultierende Schrödingergleichung ein und zeigen Sie durch Separation der Variablen, dass man die folgende

Kombination zweier separater Schrödingergleichungen erhält:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dX^2} \xi(X) = E_X \xi(X) \quad (8)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r|} \right) \psi(r) = E_r \psi(r) \quad (9)$$

wobei $E_X + E_r = E$. Gl. (8) beschreibt die Schwerpunktsbewegung, während Gl. (9) die Relativbewegung von Kern und Elektron bestimmt. Nur in letzterer tritt das Coulombpotential auf.

- d) Erklären Sie, warum $M \approx m_N$ und $\mu \approx m_e$ gilt. Gl. (8) beschreibt daher im Wesentlichen die Kernbewegung, während Gl. (9) die elektronische Bewegung relativ zum Kern erfasst.

2. Das Teilchen im Zentralpotential

In sphärischen Koordinaten lautet die Schrödingergleichung für ein Teilchen der (reduzierten) Masse μ in einem beliebigen Zentralpotential $V(r)$:

$$\left(\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} \right) + V(r) \right) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (10)$$

wobei $\hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$ und \hat{l} dem radialen Impuls bzw. dem Drehimpuls entsprechen.

- a) Welche Gleichung ergibt sich für den Radialanteil $R_{n,l}(r)$, wenn man in die Schrödingergleichung (10) den Separationsansatz $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ einsetzt?

- b) Den Term $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ aus der Lösung von Aufgabenteil a) bezeichnet man als Zentrifugalpotential oder Drehimpulsbarriere, da er dazu führt, dass ein Teilchen mit Drehimpulsquantenzahl l statt des ursprünglichen Zentralpotentials $V(r)$ ein „effektives“ Potential $V_l^{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ mit einem zusätzlichen *abstoßenden* Term „sieht“.

Skizzieren Sie für das Wasserstoffatom ($V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$) die effektiven Potentiale für die ersten drei Quantenzahlen $l = 0, 1, 2$. Was können Sie daraus für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Nähe des Wasserstoffkerns schließen?

- c) Verwenden Sie als Radialteil

$$R_{n=1,l=0}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad (11)$$

und die Kugelflächenfunktion

$$Y_{l=0,m_l=0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (12)$$

um die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Zentralpotential

$$P(r') = \int_0^{r'} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi |\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)|^2 \quad (13)$$

für den Fall $r' = 2a_0$ zu berechnen. Um welches Wasserstoff-Atomorbital handelt es sich? Interpretieren Sie das Ergebnis anschaulich. Ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(r')$ von den Winkelvariablen (θ, ϕ) abhängig?