

PC III

Aufbau der Materie

➤ Kapitel 4

Zement und Stein für die Chemie: Wasserstoffatom und Rotation

Vorlesung: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3>

Übung: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3/Uebungen>

Die Rotation - Energiewerte

Schrödingergleichung für ein Potential $V(r)$, das nur vom Abstand r abhängt:

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



$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \hbar^2} L^2$$

$L^2(\vartheta, \varphi)$ ist Drehimpulsoperator zum Quadrat in Polarkoordinaten

Starrer Rotator (r ist konstant; $V(r)=0$)

$$\frac{1}{2\mu r^2} L^2 \psi = E \psi$$

Eigenwert zu L^2

Eigenfunktion

$$L^2 Y(\vartheta, \varphi) = 2I \cdot E Y(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y(\vartheta, \varphi) \quad (\text{mit } I = \frac{1}{\mu r^2})$$

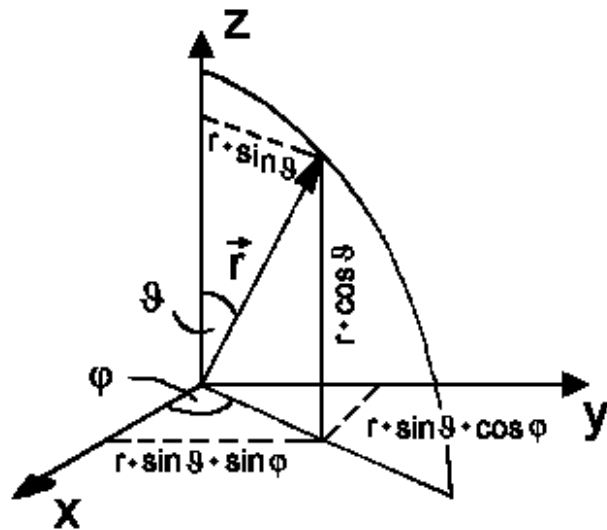
$$L^2 Y(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y(\vartheta, \varphi)$$

$$L^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} L_z^2$$

$$L_x = -\frac{\hbar}{i} \left\{ \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left\{ \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left\{ \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

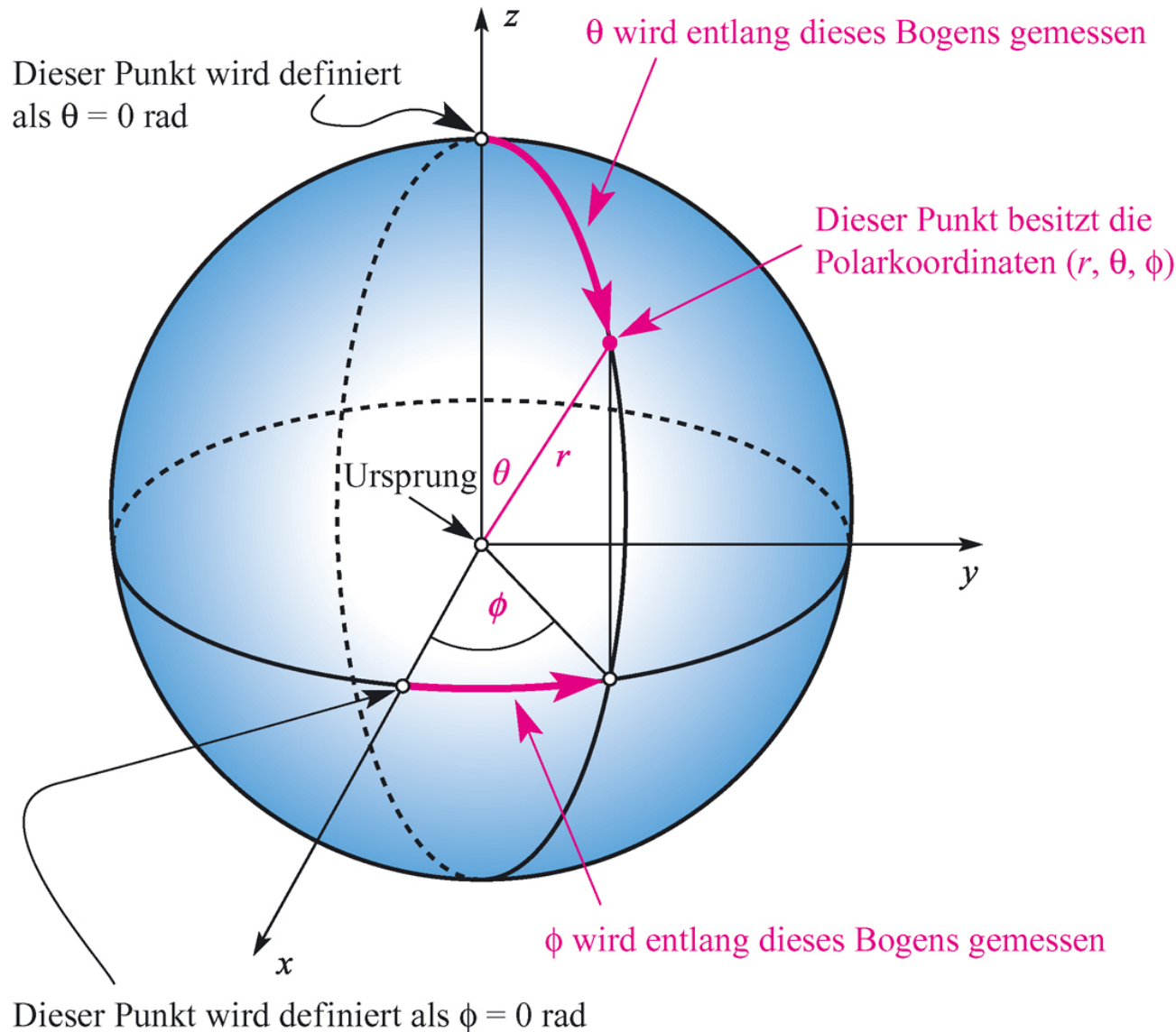


$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\vartheta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\vartheta$$

Polarkoordinaten (r, θ, ϕ)



Die Definition der Polarkoordinaten (r, θ, ϕ) für einen hier rosa dargestellten Punkt: r ist die radiale Koordinate, θ und ϕ sind die Winkelkoordinaten. θ und ϕ werden in Radiant (rad) gemessen. Die kartesischen Achsen (x, y, z) sind ebenfalls dargestellt.

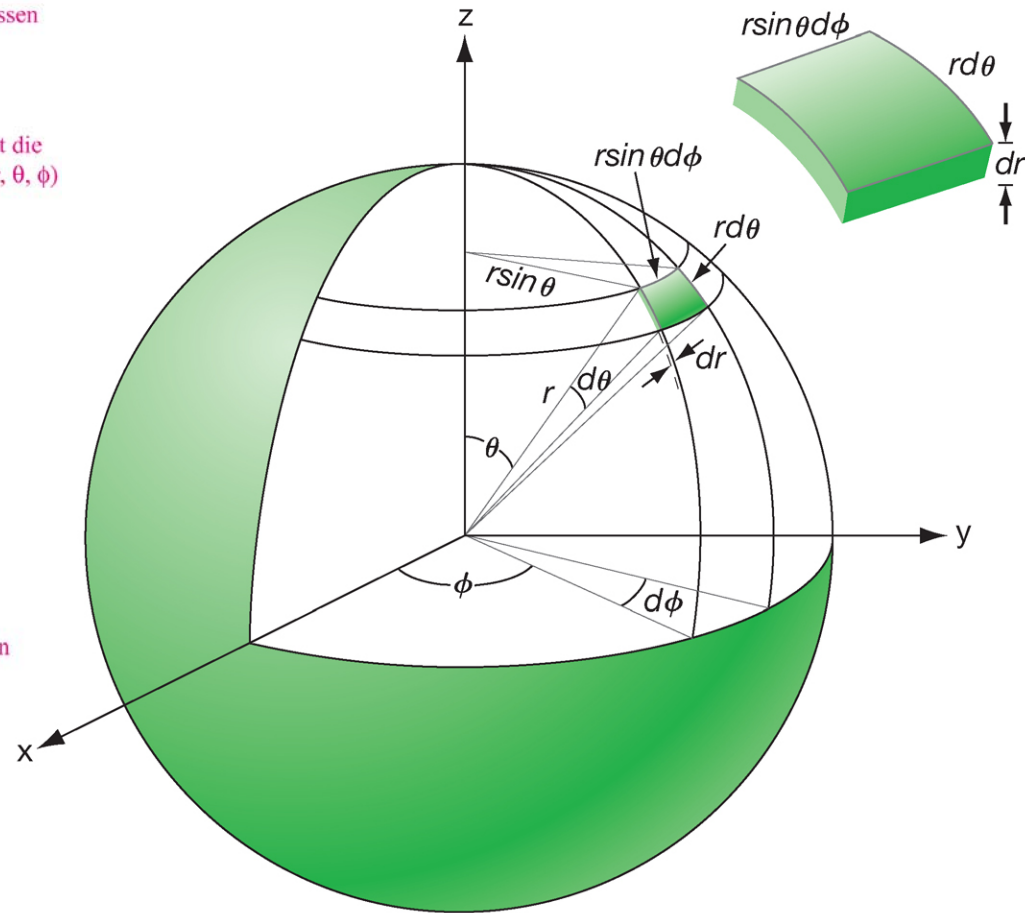
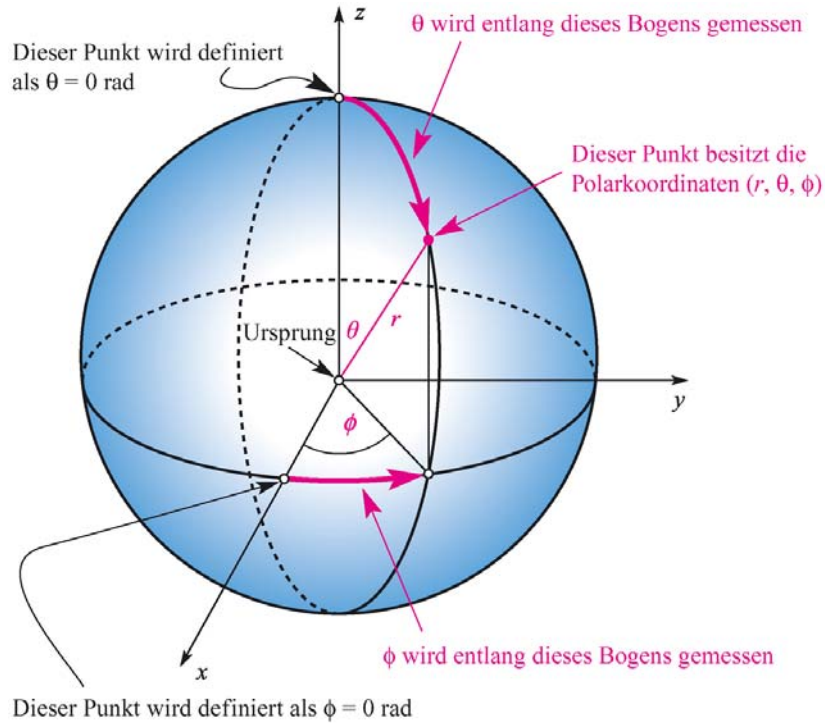
Umrechnung:

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

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

Polarkoordinaten (r, θ, ϕ)



$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dV &= dx \, dy \, dz \\ &= r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \end{aligned}$$

Drehimpuls

$$[L_x, L_y] = i \hbar L_z$$

$$[L_y, L_z] = i \hbar L_x$$

$$[L_z, L_x] = i \hbar L_y$$

Die Komponenten des Drehimpulses sind also **nicht** gleichzeitig messbar, jedoch kann man das Quadrat des Drehimpulses und eine Komponente gleichzeitig messen, denn es gilt:

$$[L^2, L_j] = 0 \quad j = x, y, z$$

(per Konvention die z-Achse)

$$L^2 = -\hbar^2 / \sin^2 \vartheta \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)^2 + 1 / \sin^2 \vartheta L_z^2$$

$$L_x = -\hbar / i \left\{ \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

$$L_y = \hbar / i \left\{ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

$$L_z = \hbar / i \left\{ \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

Starrer Rotator

Eigenwerte suchen: $L^2 \psi = ? \psi$

$$L_+ = L_x + i L_y; \quad L_- = L_x - i L_y$$

$$[L^2, L_{\pm}] = 0$$

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm}$$

$$L_+ = +\hbar e^{+i\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

$$L_- = -\hbar e^{-i\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} - i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

Drehimpuls

$$[L^2, L_{\pm}] = 0$$

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm}$$

$$L^2 Y = (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) Y = \hbar^2 \lambda Y$$

$$L_z^2 Y = L_z (L_z Y) = L_z m \hbar Y = m^2 \hbar^2 Y$$

$$(L_x^2 + L_y^2) Y = (L^2 - L_z^2) Y = \hbar^2 (\lambda - m^2) Y \quad \rightarrow \lambda - m^2 \geq 0 \quad \rightarrow m^2 \leq \lambda$$

$$L_+ = L_x + iL_y \quad L_- = L_x - iL_y$$

Wie beim harmonischen Oszillator sind die L_+ , L_- Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren:

$$L_{\pm} L^2 Y = L_{\pm} \hbar^2 \lambda Y$$

$L^2 Y$ Multiplikation mit L_{\pm}

$$L^2 (L_{\pm} Y) = \hbar^2 \lambda (L_{\pm} Y)$$

$(L_{\pm} Y)$ ebenfalls Eigenfunktion zu L^2 , gleicher Eigenwert

$$L_{\pm} L_z Y = L_{\pm} m \hbar Y$$

$L_z Y$ Multiplikation mit L_{\pm}

$$L_z (L_{\pm} Y) = \hbar (m \pm 1) (L_{\pm} Y)$$

$(L_{\pm} Y)$ dto. Eigenfkt. zu L_z , Eigenwert um 1 geändert

$$L_+ Y_{m_{\max}} = 0 \quad L_- Y_{m_{\min}} = 0$$

Wegen $\lambda - m^2 \geq 0$ bzw. $m^2 \leq \lambda$

$$L_- L_+ Y_{m_{\max}} = 0 = (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z) Y_{m_{\max}} = \hbar^2 (\lambda - m_{\max}^2 - m_{\max}) Y_{m_{\max}}$$

$$L_+ L_- Y_{m_{\min}} = 0 = \dots = \hbar^2 (\lambda - m_{\min}^2 + m_{\min}) Y_{m_{\min}}$$

$$(m_{\max} + m_{\min})(m_{\max} - m_{\min} + 1) = 0$$

Nach Eliminierung von λ :

$$m_{\min} = -m_{\max}$$

da $m_{\max} \geq m_{\min}$:

$$m_{\max} = \text{ganze Zahl}/2 \geq 0$$

$m_{\max} - m_{\min}$ muss ganze Zahl sein:

$$\lambda = \ell(\ell+1)$$

Wir definieren: $m_{\max} = \ell$:

$$-\ell \leq m \leq \ell$$

Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)$

$$L^2 Y(\vartheta,\varphi) = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y(\vartheta,\varphi) \quad \ell = 0,1,2,3,\dots$$

$$L^2 Y(\vartheta,\varphi) = m \hbar Y(\vartheta,\varphi) \quad m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$$

$$Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi) = P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$$

Kugelflächenfunktionen

$$Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$$

$$L_z P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi) = \hbar/i \partial/\partial\varphi P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi) = m\hbar P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$$

$$\rightarrow \partial/\partial\varphi \phi = im\phi$$

Die Funktionen bzgl. ϑ :

$$\phi(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi}$$

Die Funktionen bzgl. ϑ heißen

für $m = 0$ *Legendresche Polynome*: $P_\ell(\cos\vartheta)$

für $m \neq 0$ *zugeordnete Legendresche Polynome*: $P_{\ell,m}(\cos\vartheta)$

andere Schreibweise: $P_\ell^m(\cos\vartheta)$

Eigenfunktionen:

$$L_- Y_{\ell,-\ell} = 0 \quad \text{für kleinstes } m = -\ell$$

$$P_{\ell,-\ell}(\vartheta) = C(\sin\vartheta)^\ell$$

$$Y_{\ell,-\ell}(\vartheta, \varphi) \sim (\sin\vartheta)^\ell e^{-i\ell\varphi}$$

Stetiges Anwenden des L_+ -Operators auf $Y_{\ell,-\ell}(\vartheta, \varphi)$ erzeugt stets die nächst höhere Eigenfunktion, also zunächst $m = -\ell+1$, dann $m = -\ell+2$, ... bis $m = +\ell$.

$$L_+ = \hbar e^{i\varphi} \left\{ \partial/\partial\vartheta + i \cot\vartheta \partial/\partial\varphi \right\}$$

anschließend **Normierung**: $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{\ell,m}|^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1$

$$\varphi \uparrow \quad \vartheta \uparrow \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{\downarrow}$$

$d\Omega$

Die normierten Kugelflächenfunktionen für $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$

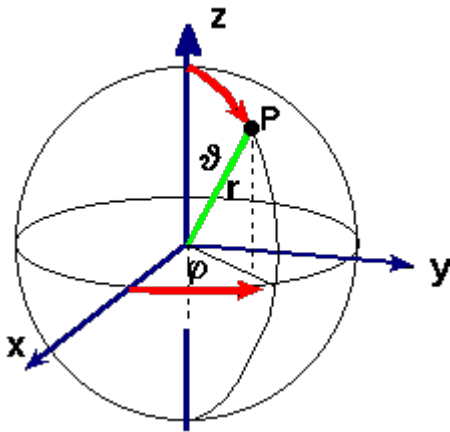
$Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi) = P_{\ell}^m(\cos\vartheta)\cdot\phi_m(\varphi)$ $\phi_m(\varphi) = 1/(2\pi)^{1/2} e^{im\varphi}$				
Elektron	ℓ	m	$Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)$	$Y_{\ell,m} Y_{\ell,m}^*$
s	0	0	$1/(4\pi)^{1/2}$	$1/4\pi$
p	1	± 1	$\mp (3/8\pi)^{1/2} \sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$	$3/8\pi \sin^2\vartheta$
	1	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cos\vartheta$	$3/4\pi \cos^2\vartheta$
d	2	± 2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta e^{\pm 2i\varphi}$	$15/32\pi \sin^4\vartheta$
	2	± 1	$\mp (15/8\pi)^{1/2} \sin\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i\varphi}$	$15/8\pi \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta$
	2	0	$(5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2\vartheta - 1)$	$5/16\pi (3\cos^2\vartheta - 1)^2$
f	3	± 3	$\mp (35/64\pi)^{1/2} \sin^3\vartheta e^{\pm 3i\varphi}$	$35/64\pi \sin^6\vartheta$
	3	± 2	$(105/32\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta \cos\vartheta e^{\pm 2i\varphi}$	$105/32\pi \sin^4\vartheta \cos^2\vartheta$
	3	± 1	$\mp (21/64\pi)^{1/2} \sin\vartheta (1 - 5\cos^2\vartheta) e^{\pm i\varphi}$	$21/64\pi \sin^2\vartheta (1 - 5\cos^2\vartheta)^2$
	3	0	$(7/16\pi)^{1/2} (5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)$	$7/16\pi (5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)^2$
g	4	± 4	$(315/512\pi)^{1/2} \sin^4\vartheta e^{\pm 4i\varphi}$	$315/512\pi \sin^8\vartheta$
	4	± 3	$\mp (315/64\pi)^{1/2} \sin^3\vartheta \cos\vartheta e^{\pm 3i\varphi}$	$315/64\pi \sin^6\vartheta \cos^2\vartheta$
	4	± 2	$(225/660\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta (7\cos^2\vartheta - 1) e^{\pm 2i\varphi}$	$225/660\pi \sin^4\vartheta (7\cos^3\vartheta - 1)^2$
	4	± 1	$\mp (225/320\pi)^{1/2} \sin\vartheta (7\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta) e^{\pm i\varphi}$	$225/320\pi \sin^2\vartheta (7\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)^2$
	4	0	$(9/256\pi)^{1/2} (35\cos^4\vartheta - 30\cos^2\vartheta + 3)$	$9/256\pi (35\cos^4\vartheta - 30\cos^2\vartheta + 3)^2$

Reale Winkelfunktionen durch Linearkombination

Linearkombination der ϕ -Funktionen für $+m$ und $-m$:

$$\phi_+ \sim e^{+im\phi} + e^{-im\phi} = (\cos m\phi + i \sin m\phi) + (\cos m\phi - i \sin m\phi) = 2 \cos m\phi$$

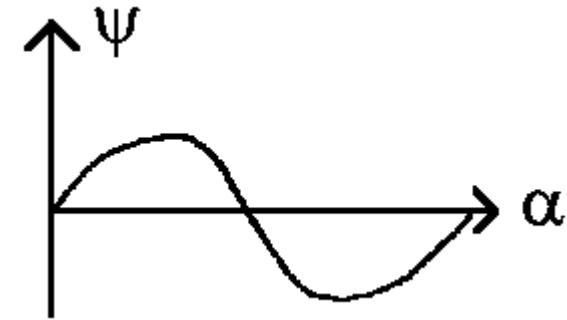
$$\phi_- \sim e^{+im\phi} - e^{-im\phi} = (\cos m\phi + i \sin m\phi) - (\cos m\phi - i \sin m\phi) = 2i \sin m\phi$$



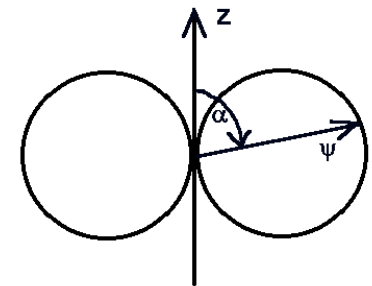
l	$ m_l $	Winkelfunktion
0	0	$s = 1/(4\pi)^{1/2}$
1	0	$p_z = (3/4\pi)^{1/2} \cos\vartheta$
	1	$p_x = (3/4\pi)^{1/2} \sin\vartheta \cos\varphi$
		$p_y = (3/4\pi)^{1/2} \sin\vartheta \sin\varphi$
2	0	$d_{3z^2-r^2} = (5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2\vartheta - 1)$
	1	$d_{xz} = (15/4\pi)^{1/2} \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\varphi$
		$d_{yz} = (15/4\pi)^{1/2} \sin\vartheta \cos\vartheta \sin\varphi$
	2	$d_{x^2-y^2} = (15/16\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta \cos\varphi$
		$d_{xy} = (15/16\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta \sin\varphi$

Darstellung der Winkelfunktionen

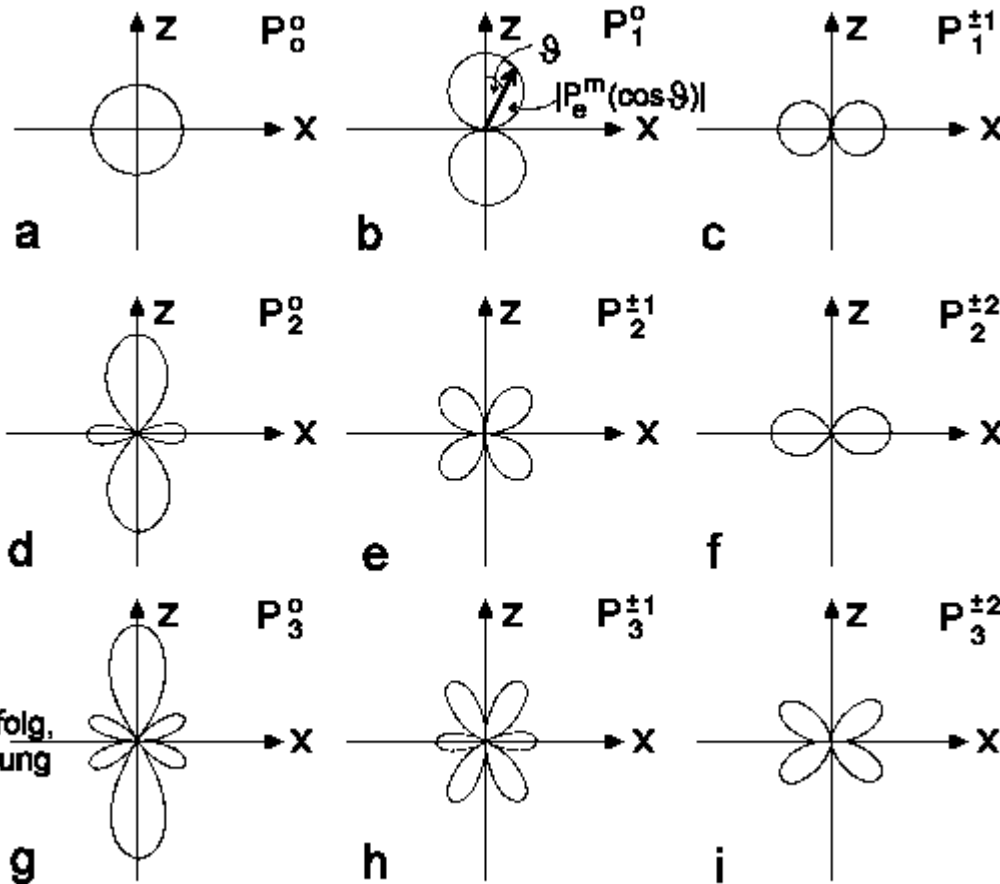
So sieht $\Psi = \sin \alpha$ in „gewöhnlicher“ Auftragung aus:



und so in Polardarstellung:

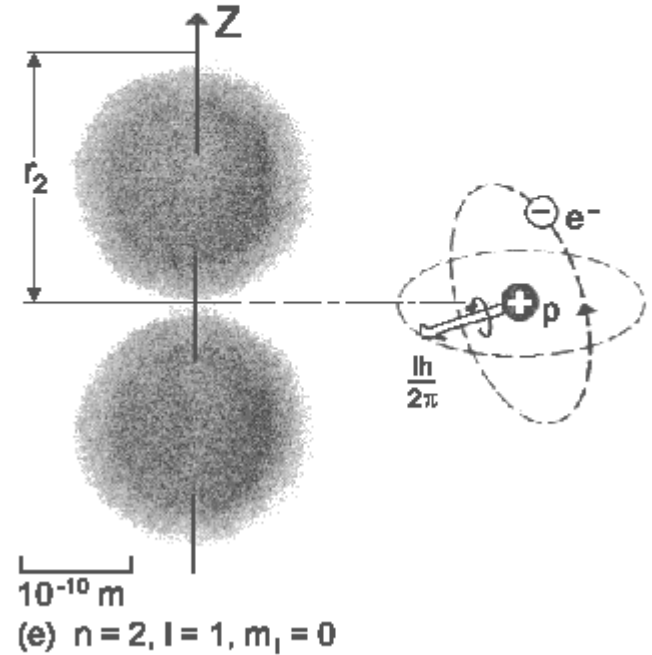
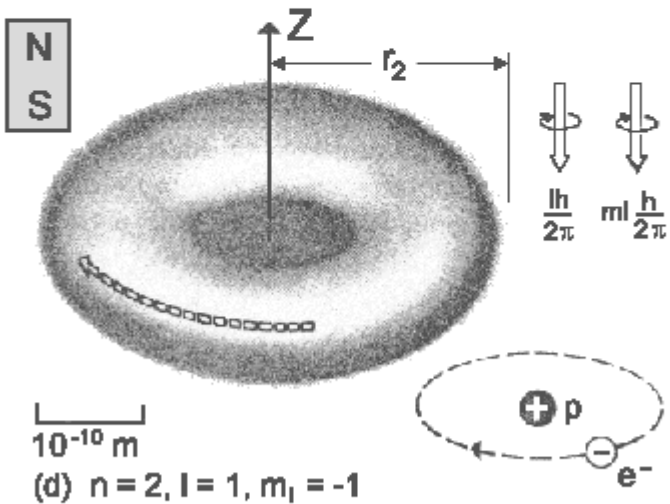
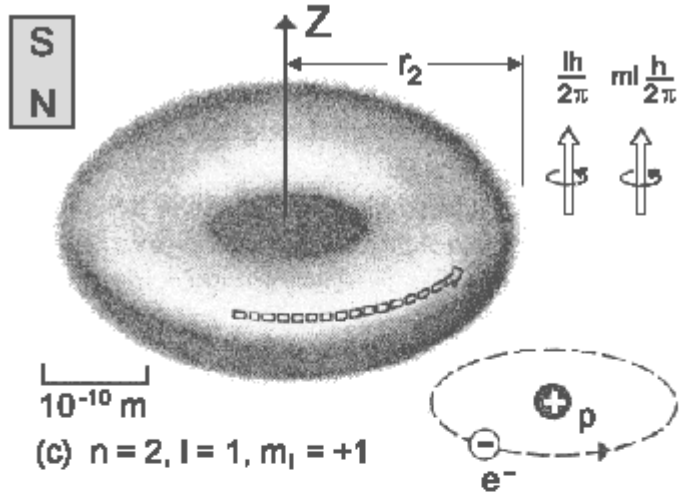


Ψ wird als Länge unter dem Winkel α aufgetragen. Die Achse, gegenüber der man α misst, wird willkürlich nach oben gezeichnet und als z-Achse bezeichnet



siehe folg. Abbildung

Klassische Veranschaulichung Winkelanteil



Wasserstoff - Energiewerte

Schrödingergleichung für ein Potential $V(r)$, dass nur vom Abstand r abhängt:

$$(-\hbar^2/2\mu \Delta + V(r)) \psi = E \psi$$

$$\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2 = 1/r^2 \partial/\partial r (r^2 \partial/\partial r) - 1/r^2 \hbar^2 L^2$$

$L^2(\vartheta, \varphi)$: Drehimpulsoperator zum Quadrat mit den Eigenwerten

$$L^2 \psi = \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi$$

$$\Psi = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$$

$$[-\hbar^2/2\mu 1/r^2 \partial/\partial r (r^2 \partial/\partial r) + V(r) + \hbar^2 \ell(\ell+1)/2\mu r^2 - E] R(r) = 0$$

$$V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 1/r$$

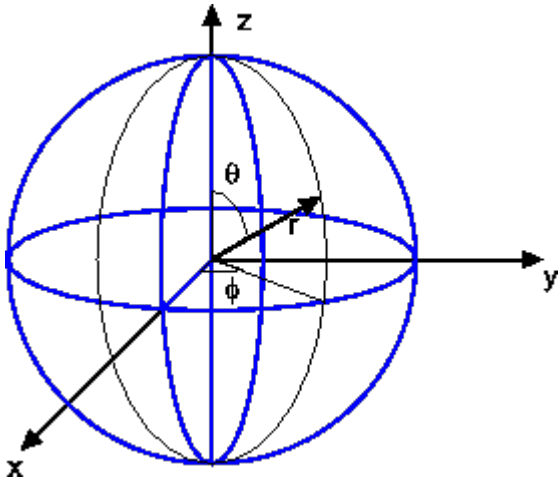
$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\vartheta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\vartheta$$

$$\rho = 2\epsilon r; \quad B = Ze^2\mu/4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \epsilon; \quad \epsilon^2 = -2\mu E/\hbar^2 \quad (\text{Bindungsenergie})$$

$$R'' + 2/\rho R' - [1/4 - B/\rho + \ell(\ell+1)/\rho^2] R = 0$$



Die Energien beim H-Atom hängen nur von n ab

(nach Schrödinger!)

DGL für sehr große Entfernungen ($\rho \rightarrow \infty$): $R'' - \frac{1}{4}R = 0 \rightarrow R(\rho) = e^{-\rho/2}$

Ansatz:

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot \rho^\ell \cdot \sum_{k=0} c_k \rho^k$$

$$c_{k+1}/c_k = (\ell+k+1-B)/(k+1)(k+2\ell+2)$$

Abbruch des Polynoms nur, wenn

$$(\ell+k+1-B) = 0 \quad (\ell+k+1=n) \text{ führt zu: } B=n$$

Energiewerte beim Wasserstoffatom: $E_n = -\mu/2 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \cdot 1/n^2$

$$B = Ze^2\mu/4\pi\epsilon_0\hbar^2\epsilon$$

Werte von n: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

$$\epsilon^2 = -2\mu E/\hbar^2$$

Werte von ℓ : $\ell = 0, 1, 2, \dots, n$

Werte von m: $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$

Radialanteil $R_{n,\ell}$

$$R_{n,\ell} = c_{n,\ell} \cdot \rho^\ell \cdot L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \cdot e^{-\rho/2}$$

$$\rho = (2Z/a_0n) r$$

$$\int_0^\infty R_{n,\ell} \cdot R_{n,\ell} \cdot r^2 dr = 1$$

$$a_0 = \hbar^2(4\pi\epsilon_0)/\mu e^2$$

$$R_{n,\ell}(r) = \sqrt{\frac{4(n-\ell-1)! Z^3}{(n+\ell)! n^4 a_0^3}} \rho^\ell \left[L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \right] e^{-\frac{\rho}{2}}$$

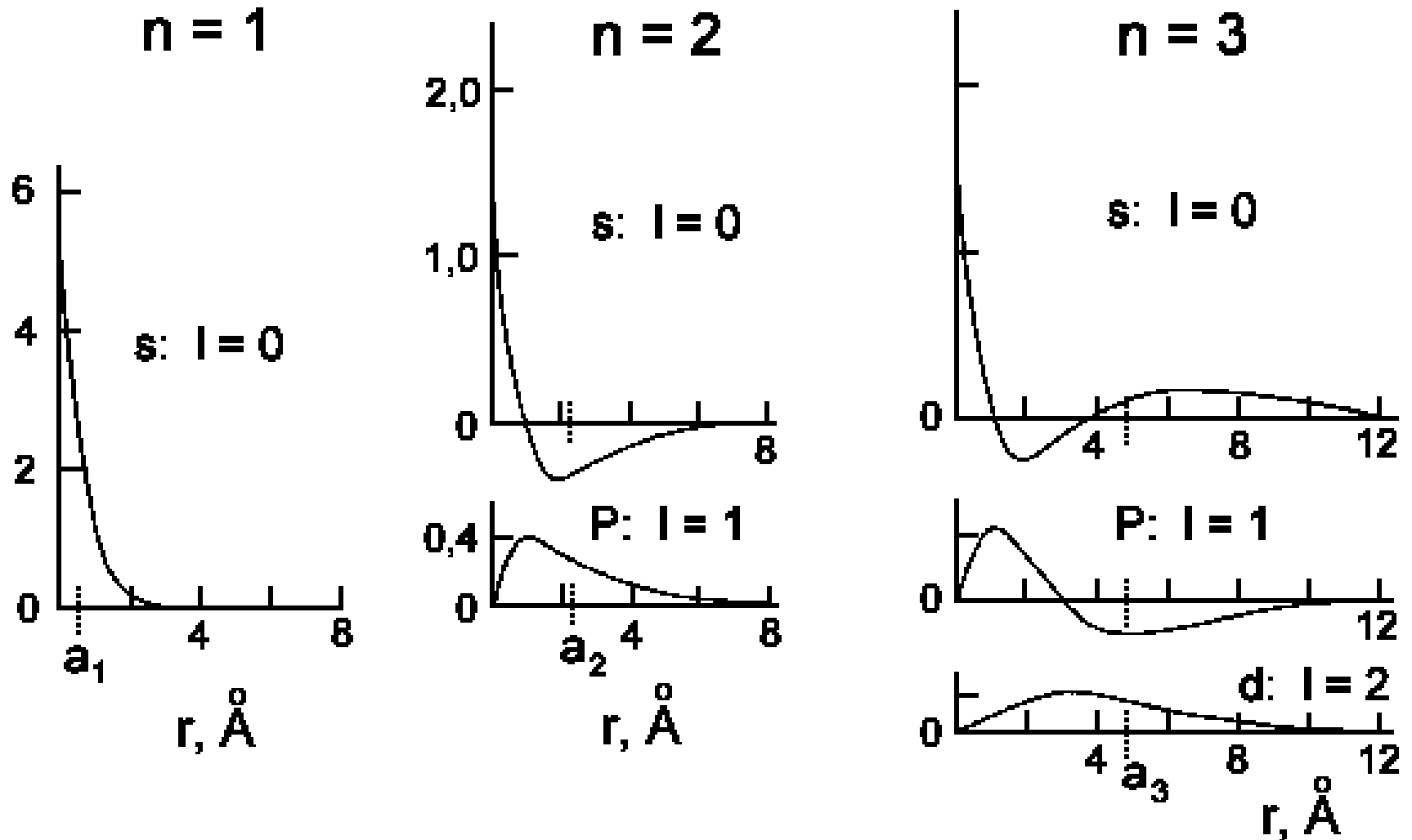
$$R_{n,\ell} = - \left\{ \frac{4(n-\ell-1)! Z^3}{[(n+\ell)!] n^4 a_0^3} \right\}^{1/2} \cdot (2Zr/a_0n)^\ell \cdot L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2Zr/a_0n) \cdot e^{-Zr/a_0n}$$

Elektron	n	ℓ	$L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$
1 s	1	0	1
2 p	2	1	1
3 d	3	2	1
4 f	4	3	1
2 s	2	0	2 - x
3 p	3	1	4 - x
4 d	4	2	6 - x
3 s	3	0	6 - 6x + x ²
4 p	4	1	20 - 10x + x ²
4 s	4	0	24 - 36x + 12x ² - x ³

$L(x)$ sind die

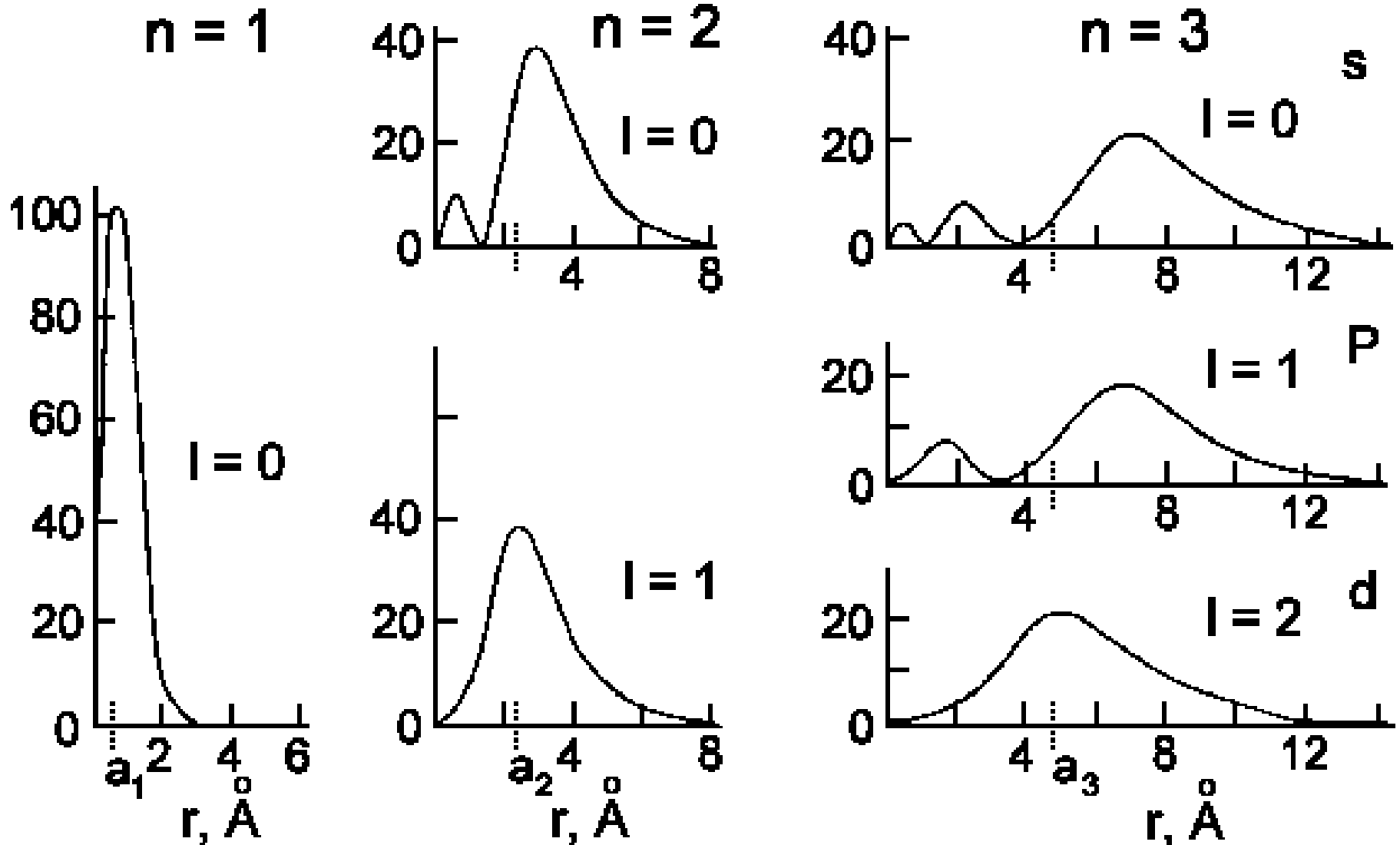
Laguerreschen Polynome

Radialanteil der Wasserstoffwellenfunktion $R(r)$



Radiale Wellenfunktionen von Wasserstoff für $n = 1, 2$ und 3 . Die Ordinate ist immer $[R_{n,l}(r) \text{ m}^{-3/2}] \cdot 10^{-8}$.

Wahrscheinlichkeitsdichte Radialanteil: $|R(r)|^2 r^2$



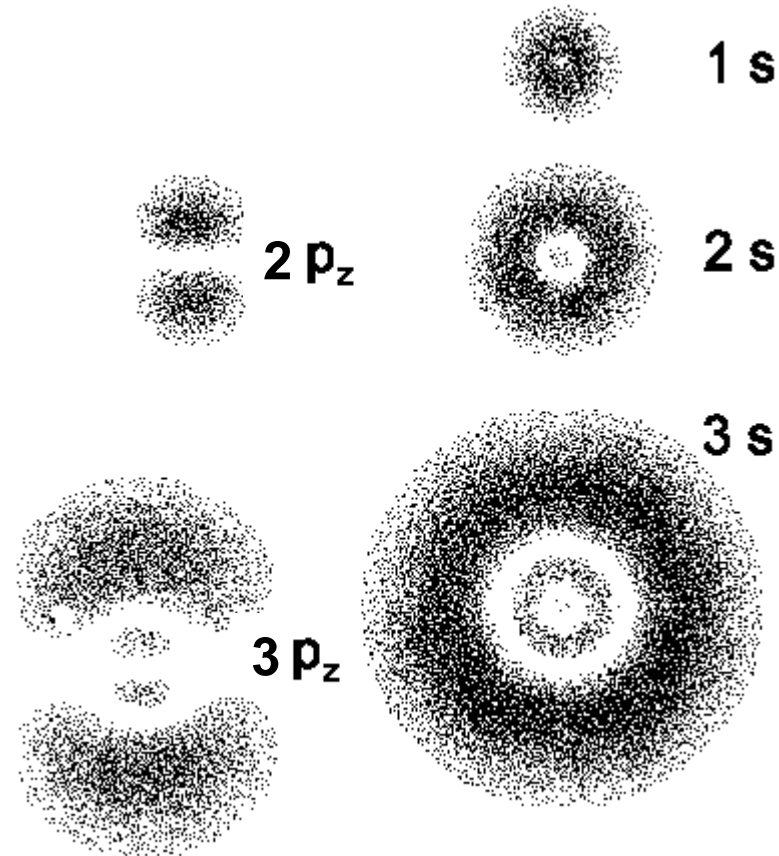
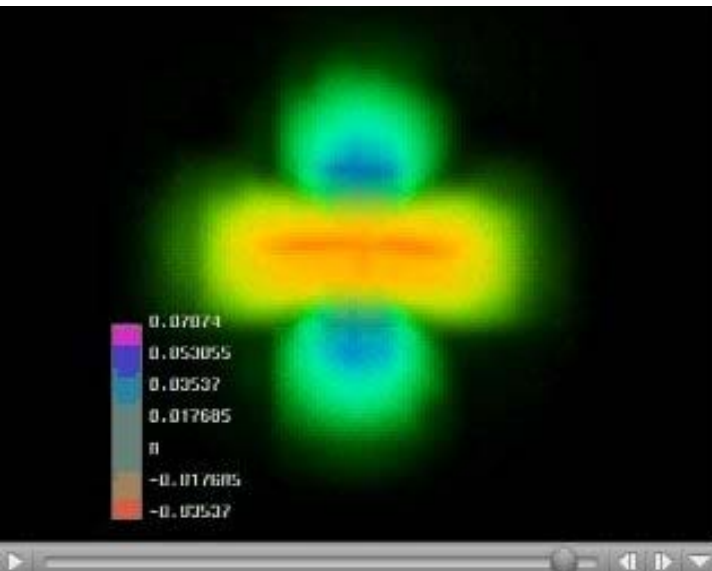
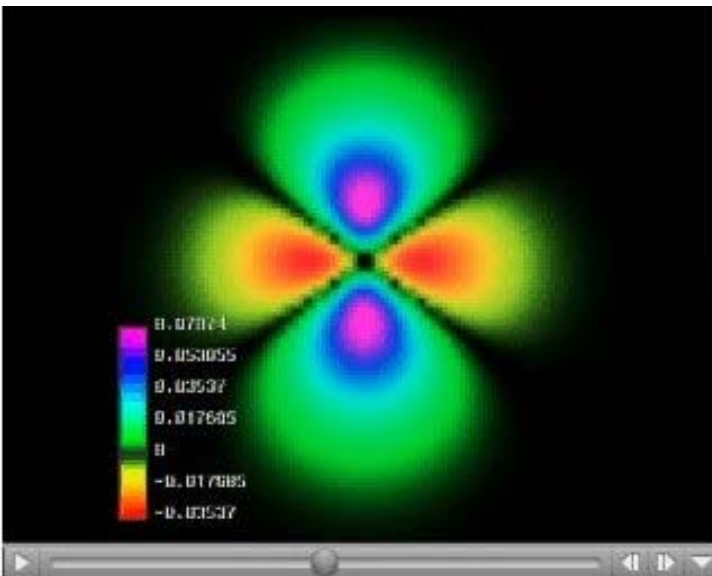
Wellenfunktionen für Wasserstoffatom

n	l	m	$\Psi_{n/l/m}$	Radialanteil $R_{n/l}(r)$	Winkelanteil
1	0	0	1 s	$R_{10} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} 2 e^{-\frac{r}{a_0}}$	$S_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	0	0	2 s	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{a_0}}$	$S_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	1	0	2 p _z	$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{a_0}}$	$S_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
2	1		2 p _x	$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{a_0}}$	$S_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
		1/-1			
2	1		2 p _y	$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{a_0}}$	$S_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$

Wellenfunktionen für Wasserstoffatom

3	0	0	3 s	$R_{30} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
3	1	0	3 p _z	$R_{31} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{3}} \left(6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
3	1	1/ -1	3 p _x	$R_{31} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{3}} \left(6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
3	1		3 p _y	$R_{31} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{3}} \left(6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
3	2	0	3 d _z ²	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \sin^2 \vartheta - 1)$
3	2	1/ -1	3 d _{xz}	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^1 = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varphi$
3	2		3 d _{yz}	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^{-1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta \sin \varphi$
3	2	2/ -2	3 d _x ² -y ²	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^2 = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$
3	2		3 d _{xy}	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^{-2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$

Darstellungen der Wasserstoffwellenfunktion



The Orbitron: a gallery of atomic orbitals
<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>

Paul Adrien Maurice Dirac

* 8. August 1902 in Bristol, England

+ 20. Oktober 1984 in Tallahassee, Florida, USA



Die Dirac-Gleichung:

$$\left(E + c \sum_{j=1}^3 \hat{\alpha}_j p_j + \hat{\beta} m_e c^2 \right) |\psi(\mathbf{x}, t)\rangle = 0$$

oder:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar c \hat{\alpha} \nabla + \hat{\beta} m_e c^2 \right) |\psi(\mathbf{x}, t)\rangle = 0$$

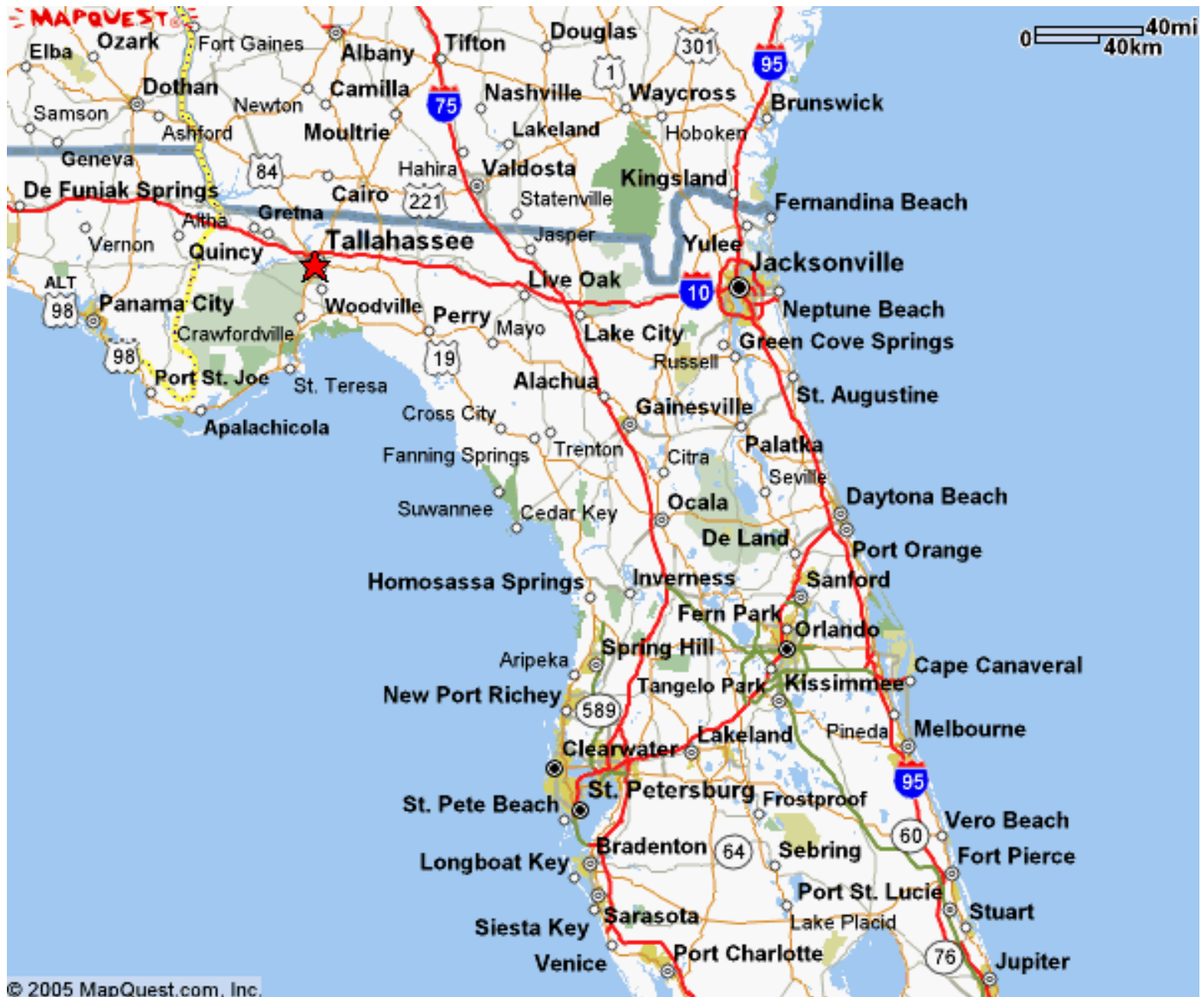
mit:

$$\hat{\beta} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\alpha}_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\alpha}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\alpha}_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$



Spin-Matrizen

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |+\rangle$$

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |-\rangle$$

$$S_x = \hbar/2 \{ |+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+| \} = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_y = i\hbar/2 \{ -|+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+| \} = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_z = \hbar/2 \{ |+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-| \} = \hbar/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Leicht zu zeigen durch Einsetzen von
 $|+\rangle$, $|-\rangle$, $\langle+| = (1 \ 0)$, $\langle-| = (0 \ 1)$
z.B. :

$$|+\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = 3/4 \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Eigenwerte Spin

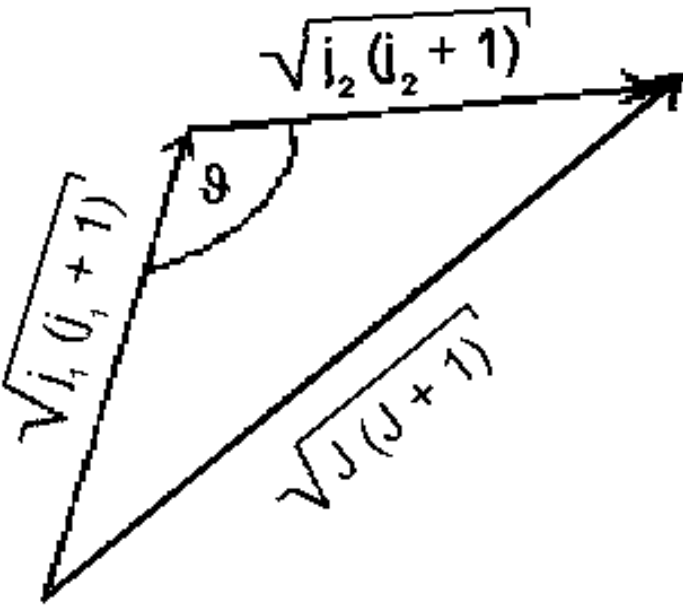
$$S^2 |+\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 |+\rangle$$

$$S^2 |-\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 |-\rangle$$

$$S_z |-\rangle = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \hbar |-\rangle$$

$$S_z |+\rangle = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar |+\rangle$$

Addition von Drehimpulsen



$$J_1^2 \psi = j_1(j_1+1)\hbar^2 \psi \quad \text{und} \quad J_2^2 \psi = j_2(j_2+1)\hbar^2 \psi$$

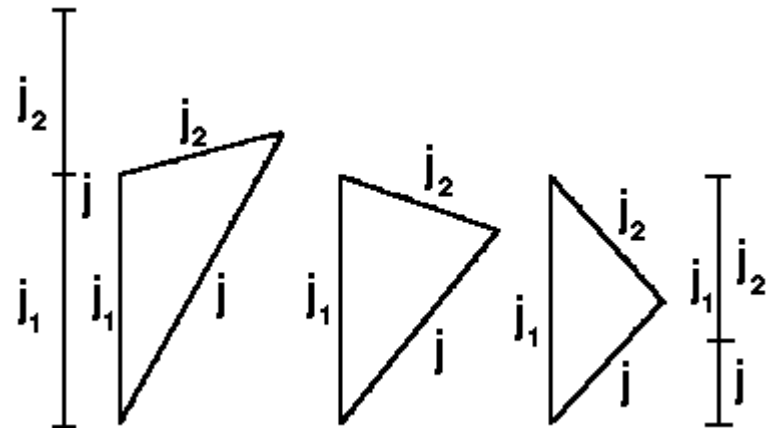
$$J_{1z} \psi = m_1 \hbar \psi \quad \text{und} \quad J_{2z} \psi = m_2 \hbar \psi$$

Für den Gesamtdrehimpuls muss gelten:

$$J^2 \psi = J(J+1)\hbar^2 \psi \quad \text{und} \quad J_z \psi = m_J \hbar \psi$$

$$\text{mit } m_J = -J, -J+1, \dots, J$$

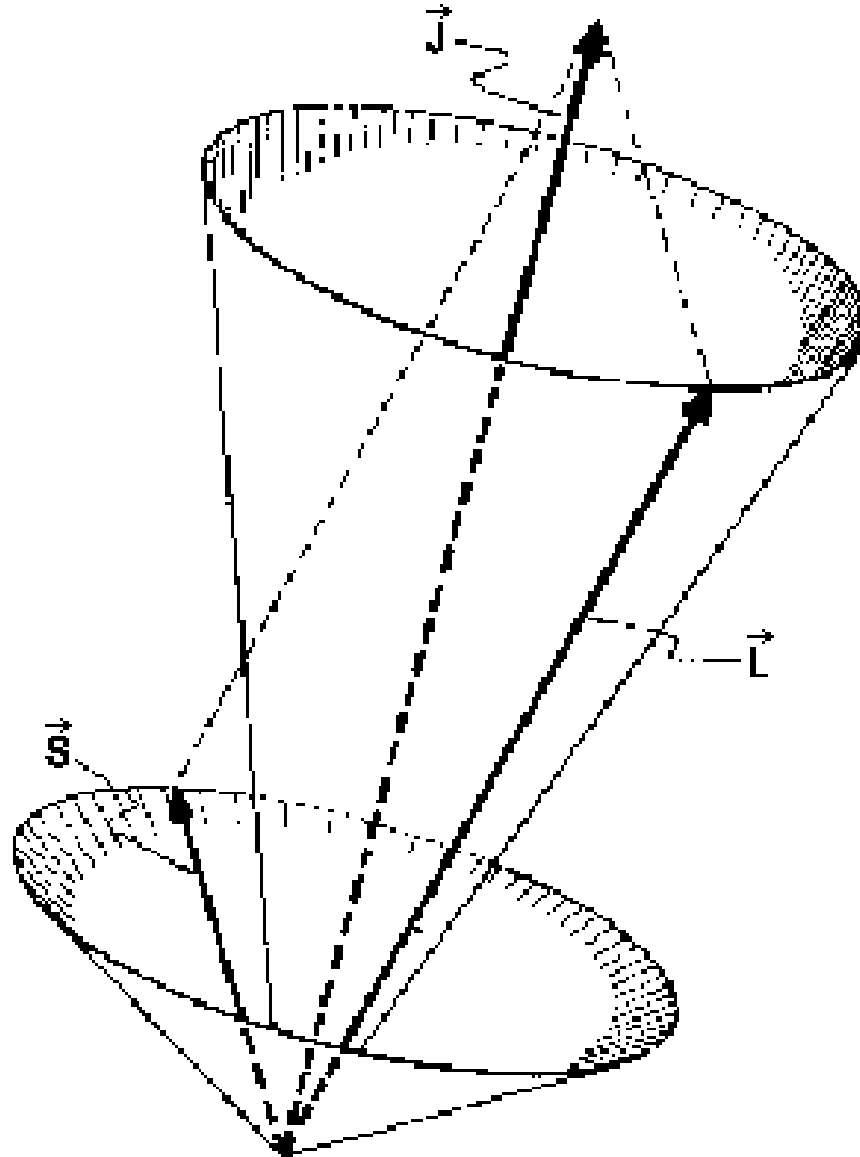
$$J_{\min} = |j_1 - j_2|, \quad J_{\max} = j_1 + j_2$$



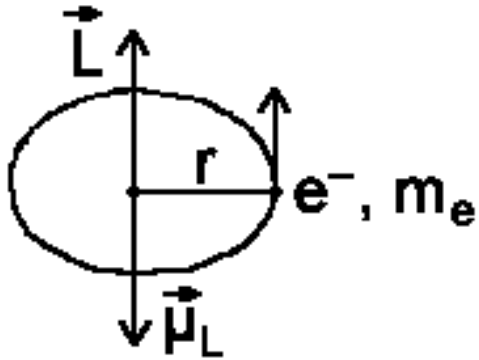
Die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls J variiert in Einerschritten von $|j_1 - j_2|$ rauf bis $j_1 + j_2$:

$$|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$$

Addition von Drehimpulsen



Zeeman Effekt

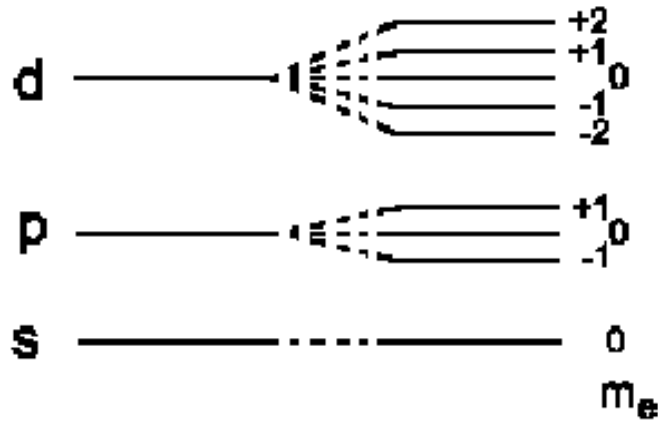


$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e} L$$

Eigenwerte μ_{Lz} einer z-Komponente:

$$\mu_{Lz} = -\mu_B \cdot m_\ell \quad \text{mit} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

$$E_B = -\mu_{Lz} \cdot B = \mu_B \cdot m_\ell \cdot B$$



Spin (Elektron): $E_B = g_S \cdot \mu_B \cdot m_S \cdot B$
 $g_S = 2,00231930438(6)$

Spin (Kern I): $E_B = g_I \cdot \mu_B(I) \cdot m_I \cdot B$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} = 5,79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T} = 0,467 \text{ cm}^{-1}/\text{T} = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ Hz/T}$$

(T: Tesla)

Spin-Bahn-Kopplung

Spin „spürt“ das B-Feld, welches durch den Elektronenbahndrehimpuls verursacht wurde. Die Wechselwirkung ist proportional zu $\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}$. Da $\boldsymbol{\mu}_s \parallel \mathbf{S}$ und $\mathbf{L} \parallel \mathbf{B}$ ist, ist die Wechselwirkung proportional zu $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, der Spin-Bahn-Kopplung. Die Energie des Elektrons aufgrund dieser Wechselwirkung ist dann

$$E_{SL} = c_{SL} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} / \hbar^2$$

klassisch: $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$:

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

oder:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2]$$

QM Eigenwerte:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \hbar^2$$

Energie:

$$E_{SL} = c_{SL} / 2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Beispiel H-Atom:

$$(J = L \pm S, S = \frac{1}{2})$$

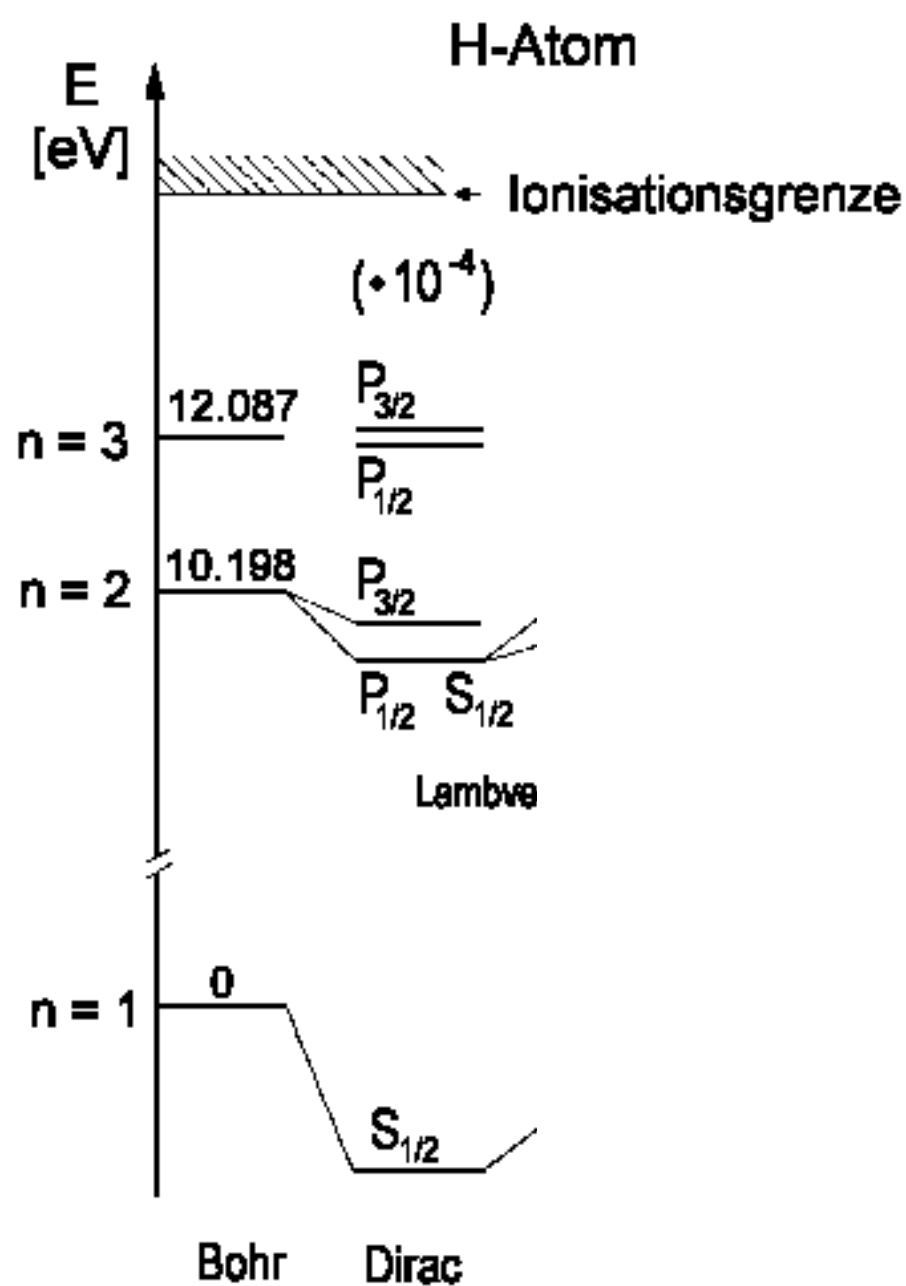
$$E_{SL} (\uparrow \equiv J = L + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2} c_{SL} \cdot L$$

$$E_{SL} (\downarrow \equiv J = L - \frac{1}{2}) = -\frac{1}{2} c_{SL} (L + 1)$$

Separation zwischen den beiden Niveaus:

$$\Delta E_{SL} = E_{SL}(\uparrow) - E_{SL}(\downarrow) = \frac{1}{2} c_{SL} (2L + 1)$$

Energieniveaus beim Wasserstoffatom



Dirac: Spin + LS-Kopplung

Lamb: QED,

Quantisierung des E-Feldes;
Fluktuationen des Vakuums

Lebensdauer $F=1 \rightarrow F=0$:
10 Millionen Jahre;
1,4204 GHz ($\lambda = 21$ cm).

Lamb shift

Experiment:

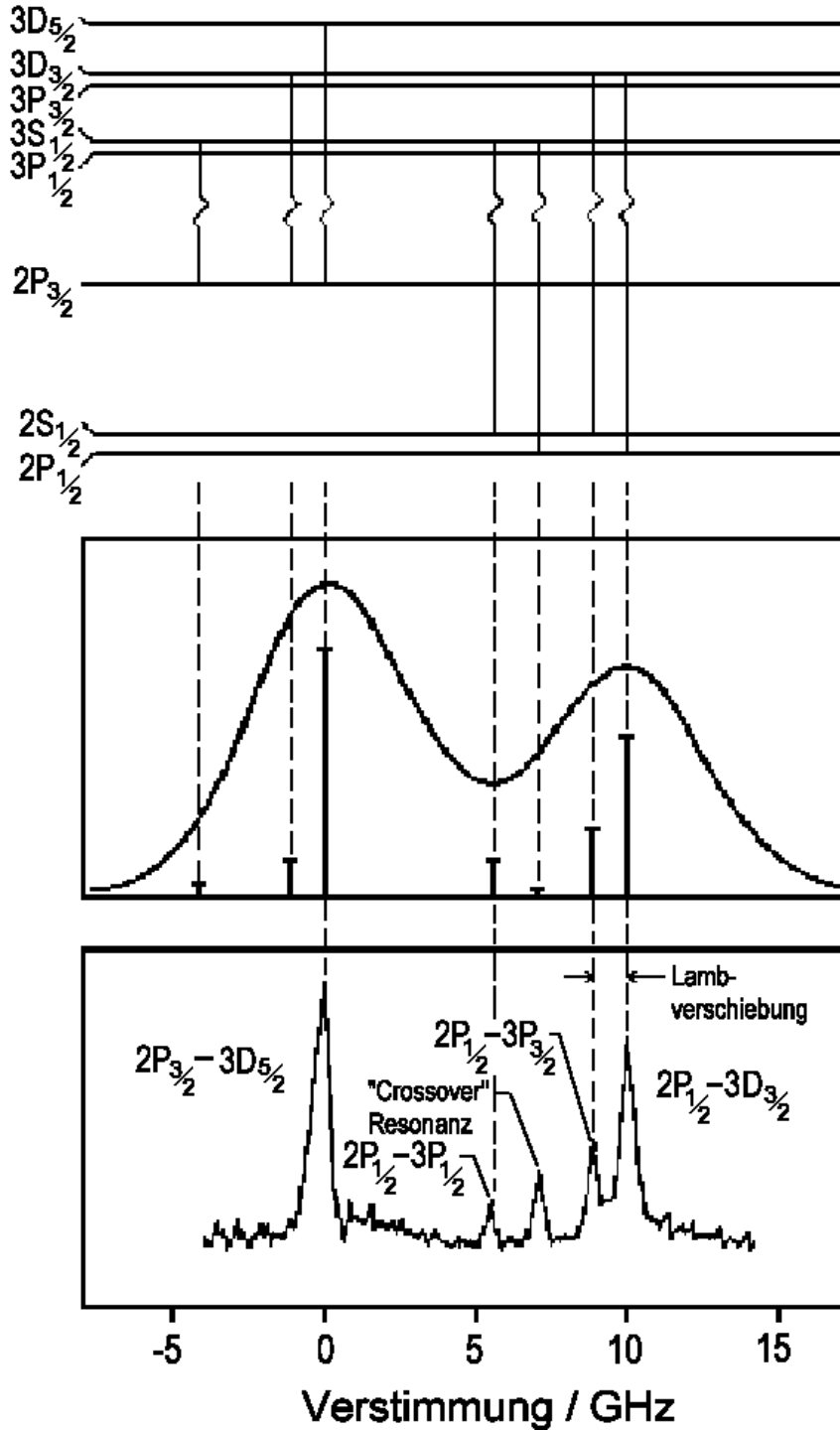
W. E. Lamb, R. C. Retherford,
Phys. Rev. **71**, 914 (1947).

Quantisierung des E-Feldes;
durch Nullpunktbewegung (wie harm. Osz.
oszilliert Elektron und $r \rightarrow r + \delta r$

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle.$$

Dopplereffekt verbreitert
die Linien

Dopplerfreie Spektroskopie
belegt Aufspaltung von $S_{1/2} - P_{1/2}$

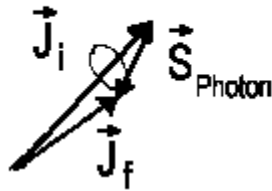


Auswahlregeln

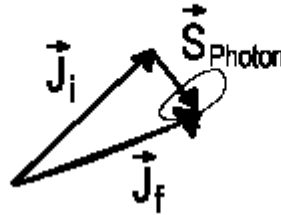
$$\Delta \mathbf{J} = \mathbf{J}_f - \mathbf{J}_i = \mathbf{0}, \pm 1 \quad (\text{Drehimpulserhaltung})$$

$$\Delta \mathbf{S} = \mathbf{0}$$

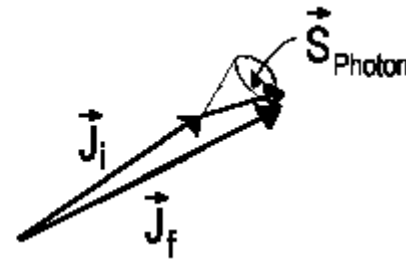
$$\Delta \ell = \pm 1 \quad (\text{bei einem Elektron})$$



Bei Molekülen: $\Delta J = -1$
 $\Delta M = 0, \pm 1$
 P-Zweig



$\Delta J = 0$
 $\Delta M = \pm 1$
 Q-Zweig



$\Delta J = +1$
 $\Delta M = 0, \pm 1$
 R-Zweig

Ende Kapitel 4

Warnung: nun 3 Folien aus „Anorganische Chemie,
Pearson Verlag. Alles was zur PC dort drin steht ist Mist!!!

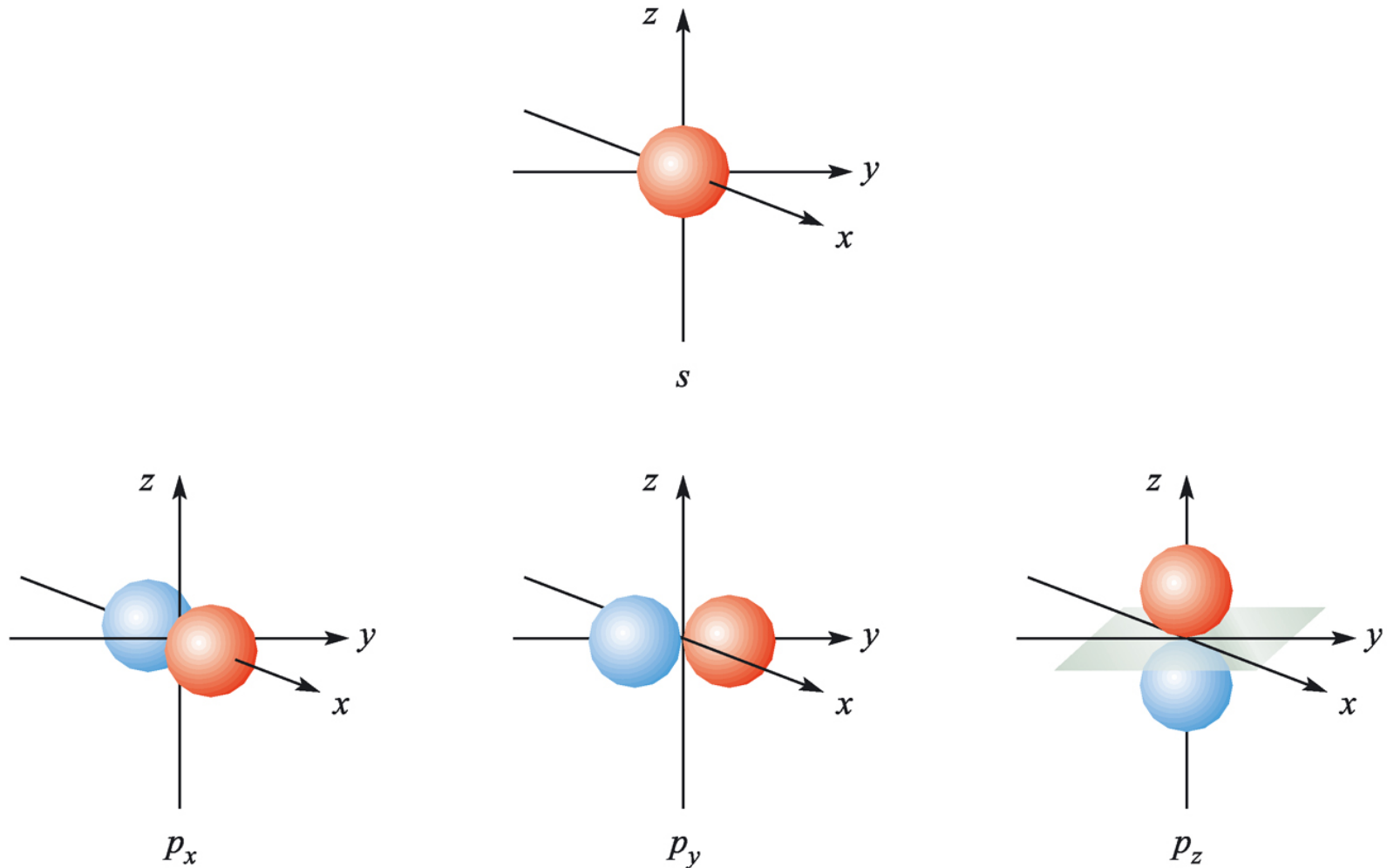


Abbildung 1.9: Grenzflächen des winkelabhängigen Anteils der $1s$ - und $2p$ -Atomorbitale des Wasserstoffatoms. Die grau dargestellte Knotenebene des $2p_z$ -Orbitals liegt in der xy -Ebene.

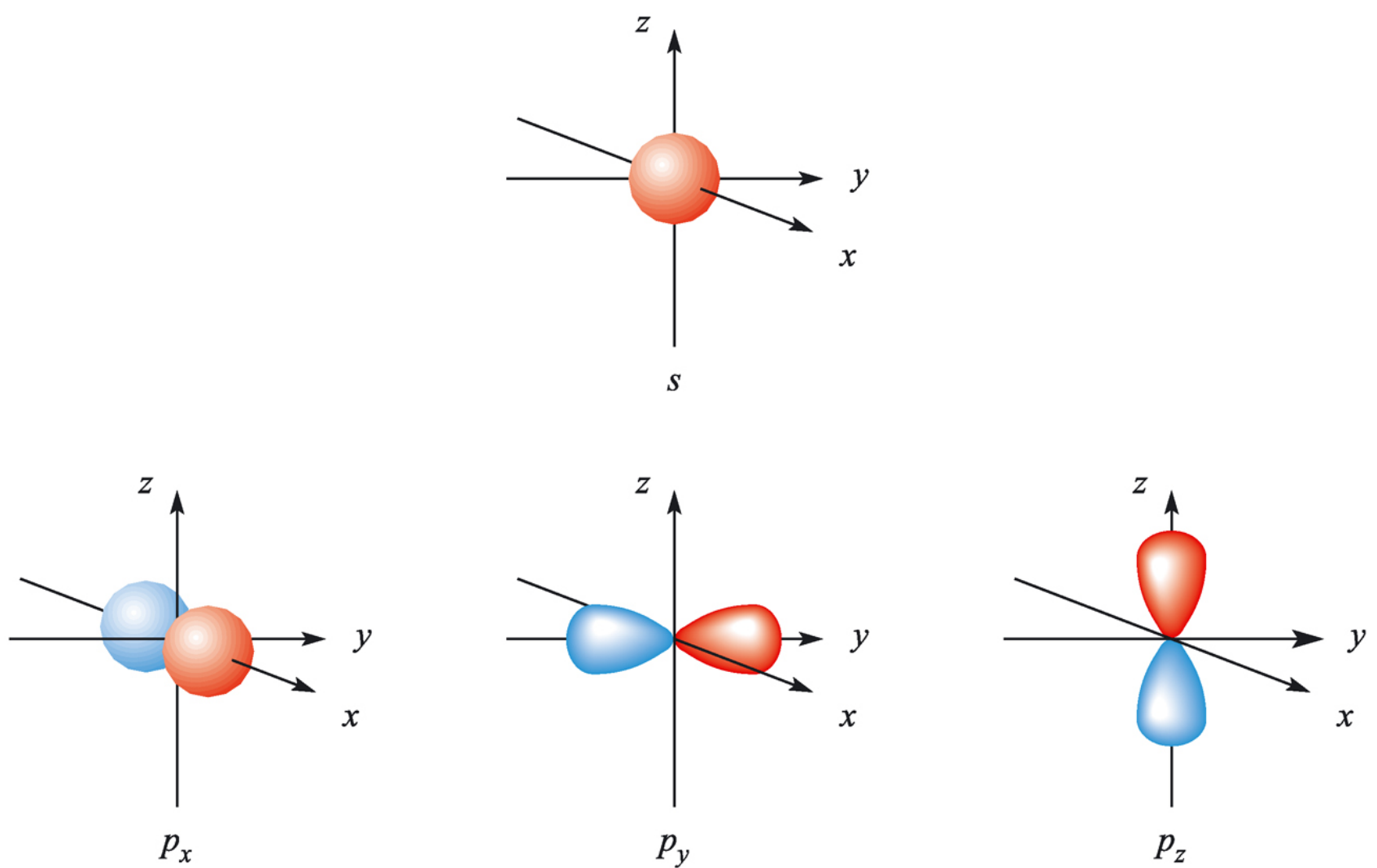


Abbildung 1.10: Darstellung eines s - und drei entarteter p -Orbitale. Die Orbitallappen des p_x -Orbitals sind ebenso wie die der p_y - und p_z -Orbitale verlängert, liegen aber auf einer Achse senkrecht zur Papierebene.

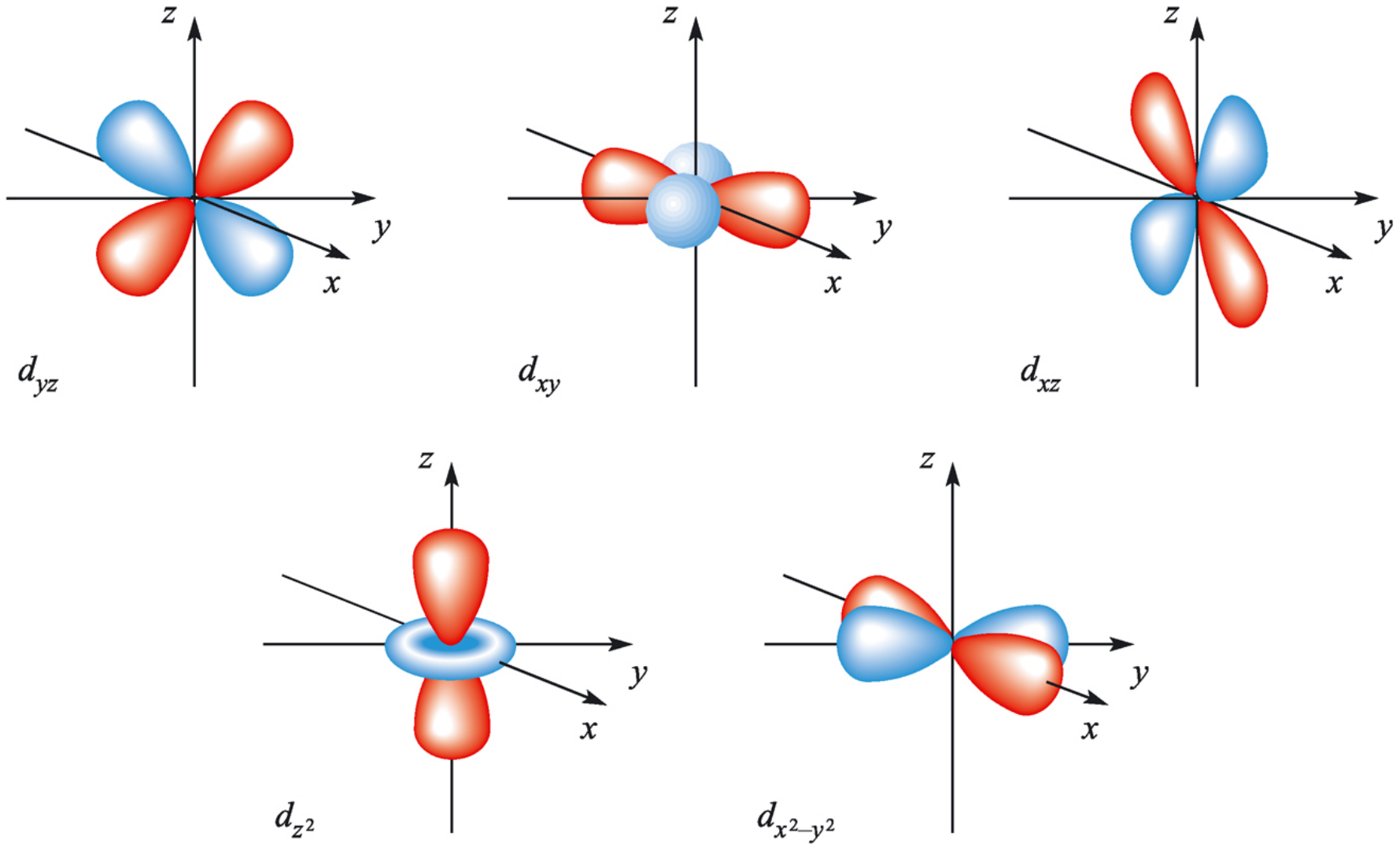


Abbildung 1.11: Darstellung fünf entarteter d -Atomorbitale.