$\hat{H}\psi_i = E_i \psi_i$

Ansatz für ψ:

$\psi(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\,\phi(\varphi)$

$\hat{H}\,\Theta(\vartheta)\,\phi(\varphi) = E\,\Theta(\vartheta)\,\phi(\varphi)$

mathematische Lösung:

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\phi(\varphi)\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) + \Theta(\vartheta)\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\varphi^2}\right)\right] = E\,\phi(\varphi)\,\Theta(\vartheta)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\Theta(\vartheta)}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\phi(\varphi)}\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\varphi^2}\right)\right] = E$$

$$\left[\frac{1}{\Theta(\vartheta)}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\right) + \frac{1}{\phi(\varphi)}\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\varphi^2}\right)\right] = -\frac{2IE}{\hbar^2}$$

$$\ldots\ldots + \frac{2IE}{\hbar^2} = -\frac{1}{\phi(\varphi)}\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\varphi^2}\right)$$

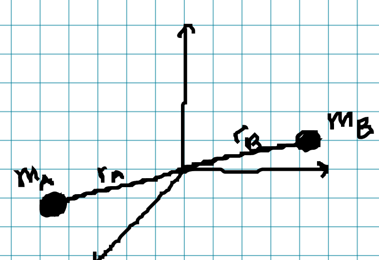
$$\underbrace{\sin^2\vartheta\left[\frac{1}{\Theta(\vartheta)}\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) + \frac{2IE}{\hbar^2}\right]}_{\text{konst.}} = \underbrace{-\frac{1}{\phi(\varphi)}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\varphi^2}\right)}_{\text{konst.}} = C$$

Physikalische Chemie II

30.11.18
Freitag

Wiederholung

Starrer Rotator



$I = \mu r^2 \qquad r = r_A + r_B$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$

11.29.2018 10:50a
11/29/18, 10:53 AM, 1h 24m 19s

$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$

Ansatz für Ψ

$\Psi(\vartheta,\varphi) = \Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi)$

$\hat{H}\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi) = E\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi)$

mathematische Lösung:

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\Phi(\varphi)\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) + \Theta(\vartheta)\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right)\right] = E\,\Phi(\varphi)\,\Theta(\vartheta)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\Theta(\vartheta)}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right)\right] = E$$

$$\left[\frac{1}{\Theta(\vartheta)}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\right) + \frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right)\right] = -\frac{2IE}{\hbar^2}$$

$$\ldots\ldots + \frac{2IE}{\hbar^2} = -\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right)$$

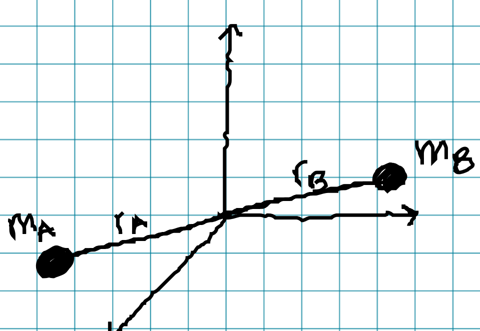
$$\underbrace{\sin^2\vartheta\left[\frac{1}{\Theta(\vartheta)}\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) + \frac{2IE}{\hbar^2}\right]}_{\text{konst.}} = \underbrace{-\frac{1}{\Phi(\varphi)}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right)}_{\text{konst.}} = C$$

Physikalische Chemie II

30.11.18
Freitag

Wiederholung:

Starrer Rotator



$I = \mu r^2$ $\quad r = r_A + r_B$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$

↳ Ansatz Lsg: $\Psi(\vartheta,\varphi) = \Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi)$

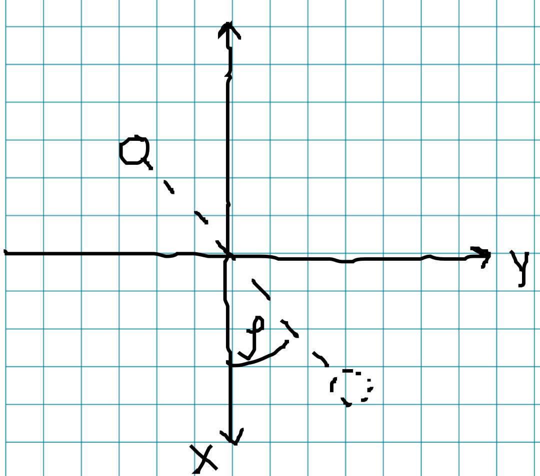
mathematische Lösung:

$$C = \underbrace{\overset{2}{\frac{\sin^2\vartheta}{\Theta(\vartheta)}\left[\frac{2IE\,\Theta(\vartheta)}{\hbar^2} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right]}}_{\text{const.}} = \underbrace{\overset{1}{-\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}}}_{\text{const.}}$$

1 $\quad -\dfrac{1}{\Phi(\varphi)}\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = C$

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} \longrightarrow \Phi'' = -Am^2e^{im\varphi} \Longrightarrow C = m^2$$

→ Frage nach Eindeutigkeit?



$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

$$Ae^{im\varphi} = Ae^{im\varphi}\cdot\underbrace{e^{im2\pi}}$$

Damit das oben gilt muss das 1 sein

↳ m kann damit die Werte

$m = 0, \pm 1, \pm 2$

↳ $\Phi(\varphi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

2

Eindeutigkeit und Stetigkeit $\Theta(\vartheta)$

(→ ~~Legendre~~ zugeordnete Legendregleichung)

Bedingungen:

$\dfrac{2IE}{\hbar^2} = j(j+1) \qquad j = 0,1,2,3\ldots$

$|m| \le J$

Energieeigenwerte

$$\boxed{E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)}$$

$j = 0, 1, 2 \ldots$ } Rotationsquantenzahl

$(2J+1)$ fache Entartung (Werte)

Beispiel $\quad j = 1 \longrightarrow m = 0, \pm 1$

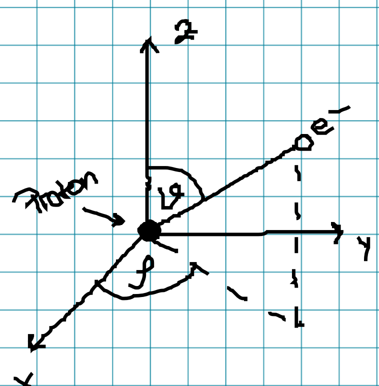
Wellenfunktion: $\Psi(\vartheta, \varphi) = \Theta(J, m)\, \Phi(m)$

↳ zugeordnete Legendre-Polynome

J	m	$\Theta(J,m)$
0	0	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos\vartheta$
1	± 1	$\sqrt{\frac{3}{4}} \sin\vartheta$

5. Elektron. Struktur von Atomen

5.1 H-Atom



$E_{pot} = V$

$$\boxed{V = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}$$ „Coulomb-Pot."

Hamilton-Op.: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

Schrödingergl.: $\hat{H}\Psi(r, \vartheta, \varphi) = E\Psi(r, \vartheta, \varphi)$

Lsg. Ansatz: $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\,\Theta(\vartheta)\,\phi(\varphi)$

Schrödingergleichung H-Atom

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\cdot$$

$$\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi=0$$

Seperation in 3 Gleichungen je einer Variablen

(1) $$\frac{1}{\phi}\frac{d^2\phi}{d\varphi^2}=-m^2$$

(2) $$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\Theta+\lambda\Theta=0$$

(3) $$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{\lambda}{r^2}\right]R=0$$

mit konst. m u. $\lambda=\ell(\ell+1)$ ℓ = Drehimpulsquantenzahl

Lsg. (1) u (2) $\longrightarrow$ Starrer Rot (ℓ statt J)

Radialer Teil der WF

$$\Psi(r,\vartheta,\varphi)=\underbrace{R(r)}\,\Theta(\vartheta)\,\phi(\varphi)$$

$R(n,\ell)\rightarrow$ Lsg. (3) $\rightarrow$ zugeordnete ~~Legen~~ Laguerregleichung

Randbed.

$$E_n=\frac{Z^2e^4\mu}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$ $n=1,2,3,4$ (Hauptquantenzahl)

Winkelabhängiger Teil der WF

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)\underbrace{\Theta(\vartheta)\,\phi(\varphi)}$$

$$\Theta(l,m)\,\phi(m) = Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$$

↳ Kugelflächenfunktion

l - Drehimpuls QZ

$$L^2\,\Theta(l,m)\phi(m) = \underbrace{l(l+1)\hbar^2}_{\text{Eigenwert}}\,\Theta(l,m)\phi(m)$$

$0 \leq l \leq n-1$ d.h $0, 1, 2 \ldots (n-1)$

$l = 0$ s - Zustand (orbit)

1 p

2 d

3 f

m = magnet. QZ

$$\hat{L}_z\phi(m) = \underbrace{m\hbar}_{\text{Eigenschaft}}\,\phi(m) \qquad |m| \leq l \quad \text{d h} \quad \underbrace{0, \pm 1, \ldots, \pm l}_{(2l+1)\text{ Werte}}$$

magnet. Feld ⟶ Aufhebung Entartung „Zeeman - Effekt"

Entartung E_n ?

$$\sum_{l=0}^{l=n-1}(2l+1) = n^2$$

n = 1 einfach

2 vierfach

Beispiele:

$R(n, l)$

z.B. $n = 1$, $l = 0$ $\quad R(1,0) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$

$\quad 2 \quad 0 \quad R(2,0) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$

$\Theta(l, m)$

z.B. $l = 0$, $m = 0$ $\quad \Theta(0,0) = \frac{1}{2}\sqrt{2}$

$\quad 1 \quad 0 \quad \Theta(1,0) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\vartheta$

$\Phi(m) \rightarrow A e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

<u>Anwendung:</u> H-Atom, 1s-Orbital

$$\underset{n\,l\,m}{\psi(1,0,0)} = \cancel{2}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \frac{1}{\cancel{2}}\sqrt{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \underset{\substack{\Downarrow \\ 1}}{e^{0}}$$

$$= \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

a_0 = Bohrsche Radius siehe 5VL