

Musterlösung Übung 13

Aufgabe 1: Natrium D-Linie

a) Die Elektronenkonfiguration des Natriumatoms im elektronischen Grundzustand ist $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$. Na^+ im elektronischen Grundzustand hat die Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ und ist somit isoelektronisch zum Neonatom im elektronischen Grundzustand.

Zur Ermittlung der Termsymbole geht man folgendermassen vor:

- i. Besetzung der Orbitale erfolgt nach aufsteigender Orbitalenergie.
- ii. Jedes Orbital kann mit maximal zwei Elektronen besetzt werden. Dabei müssen die Spins der Elektronen, die sich in demselben Orbital befinden, entgegengesetzt gerichtet sein.
- iii. Bei energetisch entarteten Orbitalen (gegebenem n - und l -Wert) werden im elektronischen Grundzustand
 - zuerst je ein Elektron mit $M_s = +\frac{1}{2}$ («Spin up») in ein Orbital mit abnehmendem M_l -Wert und
 - anschliessend wiederum je ein Elektron mit $M_s = -\frac{1}{2}$ («Spin down») in ein Orbital mit abnehmendem M_l -Wert eingefüllt.
- iv. Die Werte für die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L und die Gesamtelektronenspin-drehimpulsquantenzahl S ergeben sich durch Summation über die M_l - bzw. M_s -Werte aller Elektronen der nicht voll besetzten Unterschalen, d.h. für Na gilt

$$L = 0 \quad (1.1)$$

$$S = \frac{1}{2} \quad (1.2)$$

und für Na^+

$$L = 0 \quad (1.3)$$

$$S = 0. \quad (1.4)$$

v. Für gegebene L - und S -Werte sind für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J die Werte

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (1.5)$$

erlaubt. Somit erhält man für Na (Na^+) $J = \frac{1}{2}$ ($J = 0$).

vi. Sind mehrere Werte für J möglich, so ist

- $J = L + S$, falls die Unterschale mehr als halb gefüllt ist, bzw.
- $J = |L - S|$, falls die Unterschale weniger als halb gefüllt ist, der J -Wert des energetisch tiefsten Zustandes.

Durch dieses Vorgehen, werden – für den elektronischen Grundzustand – die Hundschen Regeln erfüllt. Das Termsymbol für Na (Na^+) im elektronischen Grundzustand lautet ${}^2\text{S}_{1/2}$ (${}^1\text{S}_0$).

- b) Da sich die Bahndrehimpulse und Elektronenspins von Elektronen voll besetzter Unterschalen kompensieren, tragen diese nicht zum Gesamtbahndrehimpuls bzw. zum Gesamtelektronenspindrehimpuls bei. Voll besetzte Unterschalen führen stets zu $S = 0$ und $L = 0$ und somit $J = 0$. Es müssen daher nur nicht-vollständig besetzte Unterschalen zur Bestimmung von Termsymbolen berücksichtigt werden.
- c) Die Quantenzahlen L , S und J für das elektronisch angeregte Na-Atom mit der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3p)^1$ können analog zum Na-Atom im elektronischen Grundzustand ermittelt werden. Sie lauten $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$ und $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ (siehe Gleichung 1.5). Daraus ergeben sich die Termsymbole ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$. Die 3. Hundsche Regel besagt, dass im Falle von weniger als halbvollen Schalen der Zustand mit $J = |L - S|$ dem tiefsten energetischen Zustand entspricht.

Die Zustände in energetischer Reihenfolge sind ${}^1S_{1/2}$ (elektronischer Grundzustand), ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ (elektronisch angeregte Zustände).

- d) Das angeregte Natriumatom mit der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3p)^1$ besitzt zwei Zustände, den ${}^2P_{1/2}$ und den ${}^2P_{3/2}$ -Zustand. Diese beiden Zustände haben jedoch aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Gesamtbahndrehimpulsvektor \vec{L} und dem Gesamtelektronenspindrehimpulsvektor \vec{S} unterschiedliche Energien. Diese Wechselwirkung wird in der Quantenmechanik als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet. Die verschiedenen Zustände im Na-Atom sind in Abbildung 1-1 dargestellt. Dabei entsprechen die Energiedifferenzen der Übergänge ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ bzw. ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ den Wellenlängen $\lambda_{1/2} = 589.5924$ nm bzw. $\lambda_{3/2} = 588.9950$ nm.

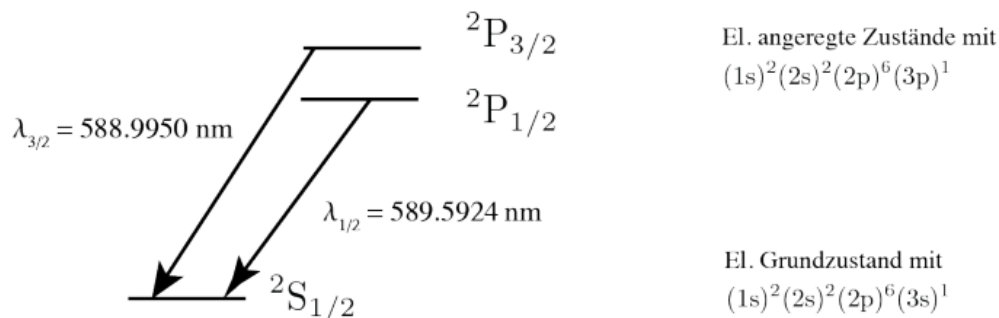


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Energieniveaus der Zustände ${}^2S_{1/2}$ (elektronischer Grundzustand), ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ (elektronisch angeregte Zustände). Die elektronisch angeregten Zustände werden durch Entladungen angeregt und emittieren Licht der Wellenlängen 588.9950 nm und 589.5924 nm wenn die angeregten Elektronen in den Grundzustand überführt werden.

- e) Ausgehend von

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.6)$$

lässt sich die Energie-Aufspaltung der angeregten Zustände gemäss

$$\Delta E = hc \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) = 3.417 \cdot 10^{-22} \text{ J} = 2.13 \text{ meV} \quad (1.7)$$

berechnen, wobei h die Planck-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist.

Aufgabe 2: Elektronische Struktur der Moleküle N₂, C₂ und O₂

a) N₂ besitzt total 14 Elektronen, C₂ total 12, N₂⁺ und C₂⁻ je 13 Elektronen.

b) Die Molekülorbitalschemata für N₂, C₂, N₂⁺ und C₂⁻ sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Die Elektronenkonfigurationen im Grundzustand der entsprechenden Moleküle lauten:

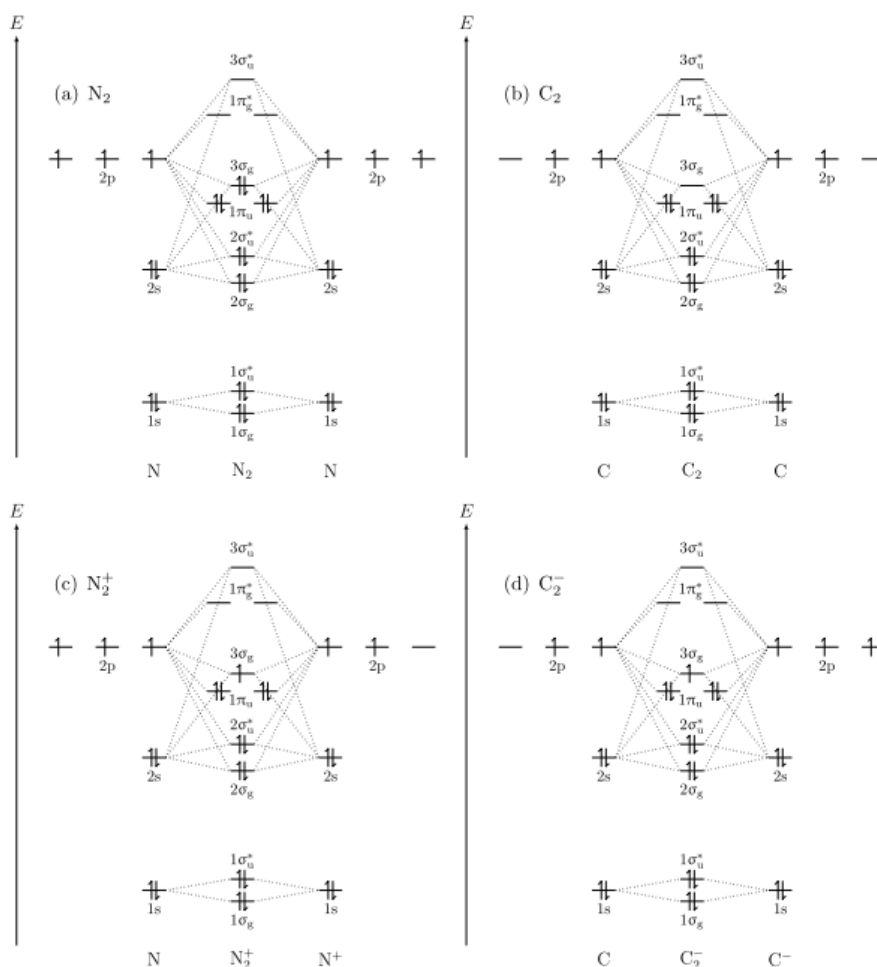
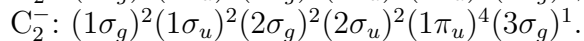
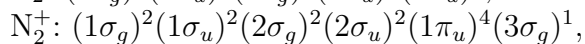
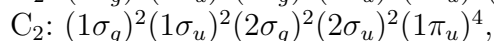
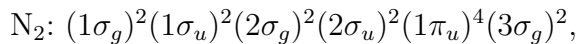
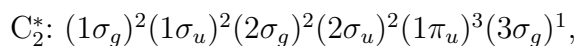


Abbildung 2-1: Molekülorbitalschemata für den elektronischen Grundzustand von (a) N₂, (b) C₂, (c) N₂⁺ und (d) C₂⁻. Die Reihenfolge der Energieniveaus der dargestellten Orbitale entspricht nur qualitativ der tatsächlichen Situation.

c) Ausgehend von der Grundzustandskonfiguration erhält man die Elektronenkonfiguration des ersten angeregten Zustandes von C₂, indem ein Elektron aus dem energetisch höchst liegenden besetzten Orbital (HOMO) in das energetisch tiefst liegende unbesetzte Orbital (LUMO) verschoben wird. Man erhält somit



wobei der hochgestellte Stern andeutet, dass es sich um einen elektronisch angeregten Zustand handelt.

- d) Bei N_2 ist die Situation etwas komplizierter. Aufgrund analoger Überlegungen wie in Teilaufgabe 3c) würde man erwarten, dass man ausgehend von der Grundzustandskonfiguration von N_2 die Konfiguration des ersten elektronisch angeregten Zustandes erhält, indem ein Elektron aus dem $3\sigma_g$ -Orbital in ein $1\pi_g$ -Orbital angeregt wird. Rechnungen und Experimente zeigen jedoch, dass aufgrund starker elektronischer Wechselwirkungen der erste angeregte Zustand zu einer Konfiguration gehört, bei welcher ein Elektron aus dem $1\pi_u$ -Orbital in ein $1\pi_g$ -Orbital angeregt wird. Demnach lauten die Elektronenkonfigurationen der zwei ersten elektronisch angeregten Zustände

$$N_2^{*(1)}: (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^1,$$

$$N_2^{*(2)}: (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1(1\pi_g)^1.$$

- e) Die Bindungsordnung b berechnet sich gemäss

$$b = \frac{1}{2}(N_b - N_a), \quad (2.1)$$

wobei N_b der Anzahl Elektronen in bindenden und N_a der Anzahl Elektronen in antibindenden Orbitalen entsprechen. Die Bindungsordnungen der Moleküle und Molekülonen sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 2.1: Bindungsordnungen für den elektronischen Grundzustand und die ersten elektronisch angeregten Zustände von N_2 und C_2

	Grundzustand				angeregte Zustände		
	N_2	C_2	N_2^+	C_2^-	C_2^*	$N_2^{*(1)}$	$N_2^{*(2)}$
Bindungsordnung	3	2	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	2	2	2

- f) Gemäss Tabelle 2.1 besitzt N_2 im elektronischen Grundzustand die Bindungsordnung drei und C_2 die Bindungsordnung zwei. Deshalb erwartet man, dass die Bindung im N_2 -Molekül stärker ist als diejenige im C_2 -Molekül und dass demzufolge N_2 eine grössere harmonische Schwingungswellenzahl besitzt als C_2 . Dies wird durch die in der Aufgabenstellung gegebenen experimentellen Werte bestätigt. Dabei ist zu beachten, dass die erwartete Abnahme der harmonischen Schwingungswellenzahl aufgrund der grösseren Kernmassen im N_2 -Molekül, die Effekte der Bindungsordnung keinesfalls kompensieren können.

- g) Beim Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand wird in N_2 ein Elektron von einem bindenden in ein antibindendes Orbital angeregt. Dabei erniedrigt sich die Bindungsordnung und man erwartet eine deutliche Abnahme der harmonischen Schwingungswellenzahl.

Bei den tiefsten angeregten Zuständen von C_2 ändert sich die Bindungsordnung gegenüber dem Grundzustand nicht, sodass ähnliche harmonische Schwingungswellenzahlen erwartet werden. Aufgrund der Tatsache, dass ein Elektron in ein weniger stark bindendes Orbital angeregt wird, erscheint eine leichte Abnahme durchaus plausibel.

- h) Das Molekülorbitalschema für O_2 ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Die Elektronenkonfiguration im elektronischen Grundzustand lautet:

$$O_2: (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2.$$

Die Bindungsordnung kann gemäss Gleichung 2.1 berechnet werden, und beträgt für den elektronischen Grundzustand von O_2 zwei.

- i) Der Unterschied zwischen D_e und D_0 liegt darin, dass im ersten Fall die Dissoziationsenergie des Moleküls bezüglich des Minimums der Potentialkurve und im zweiten Fall bezüglich des tiefsten Schwingungszustandes ($\nu = 0$) angegeben wird. Die beiden Werte unterscheiden sich demzufolge in der Nullpunktsenergie. In Abbildung 2-3 ist dieser Sachverhalt schematisch wiedergegeben.
- j) Im elektronischen Grundzustand ist die Bindungsordnung von O_2 kleiner als die von N_2 . Dies bedeutet, dass die Bindung zwischen den Atomkernen schwächer wird, was einerseits zu grösseren Gleichgewichtsbindungsängen und andererseits zu kleineren Dissoziationsenergien führt.

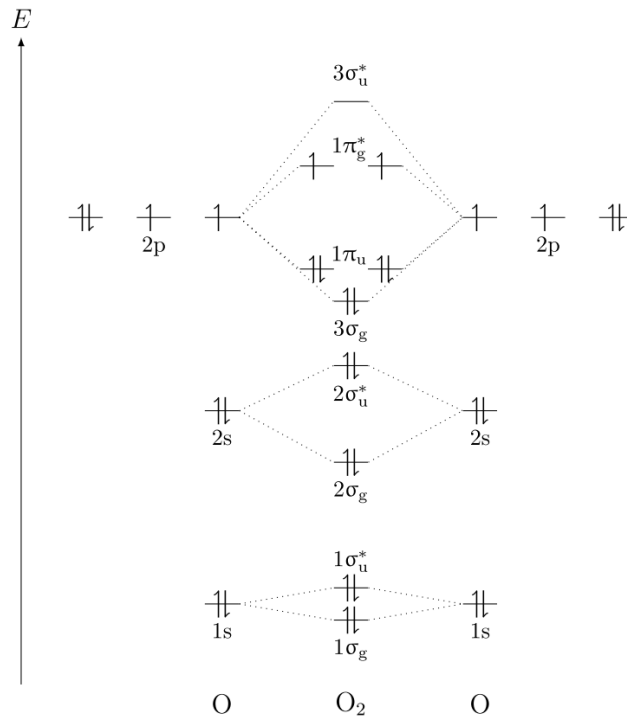


Abbildung 2-2: Molekülorbitalschemata für den elektronischen Grundzustand von O_2 . Die Reihenfolge der Energieniveaus der dargestellten Orbitale entspricht nur qualitativ der tatsächlichen Situation.

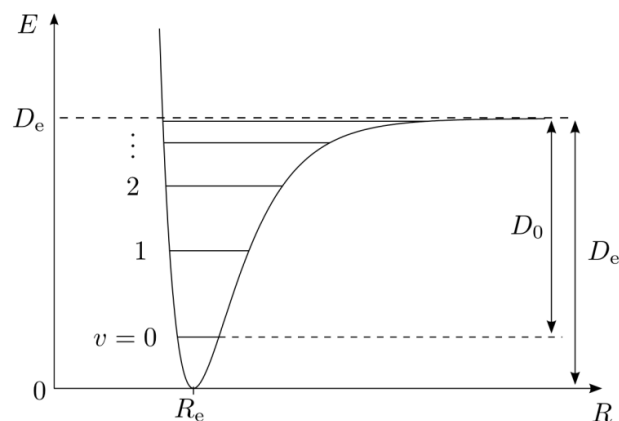


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des Unterschieds zwischen den Dissoziationsenergien D_e und D_0 in einem zweiatomigen Molekül. R bezeichnet den internuklearen Abstand.