

IV) Spektroskopie

Bei der Spektroskopie untersucht man die Interaktion von Licht mit Materie.

Harmonischer Oszillator

Das gängigste quantenmechanische Modell zur Beschreibung von Molekülschwingungen ist der harmonische Oszillator, der die Bewegung von zwei Atankernen relativ zueinander in einem harmonischen Potenzial beschreibt. Für die rückstellende Kraft \vec{F}_F eines klassischen harmonischen Oszillators gilt:



Bewegungsgleichung: $F = m\ddot{x} = -kx \Rightarrow \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$ $\omega^2 \equiv \frac{k}{m}$ $\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2x = 0$

Potenzial: $V(x) = -\int F(x) dx = -\int -kx dx = \frac{1}{2}kx^2$

Damit ergibt sich die folgende Schrödingergleichung

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$ $\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi - E\psi = 0$

Das ist eine inhomogen Dgl 2. Ordnung mit variablen Koeffizienten, welche man gel analytisch mittels Laplace Transformation lösen kann (siehe PDF). Dabei kommen die folgenden Energieeigenwerte und Eigenfunktionen raus:

$E_v = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) = hc\omega_e(v + \frac{1}{2})$ $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ $\omega_e = \frac{\nu_e}{c} \Rightarrow \omega_e = 2\pi c \bar{\nu}_e$

$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{4^v (v!)^2 \pi}\right)^{1/2} H_v(\sqrt{\alpha}x) e^{-\alpha x^2/2}$ $\alpha = \frac{\sqrt{\mu}k}{\hbar}$ H_v (Hermite-Polynome)

Je grösser die Bindungsstärke, umso stärker ist die Kraftkonstante k bzw. die Schwingungsfrequenz ν_e . Für die Schwingungsquantenzahl v ist auch die null erlaubt, jedoch ist die Nullpunktenergie für $v=0$ des Harmonischen Oszillators von null verschieden.

$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_e = \frac{1}{2}hc\omega_e$

Isotopomere Anpassung: Die Kraftkonstante k des harmonischen Oszillators bleibt bei Isomere ca. gleich ($k' = k$). Wenn nun ein Atom eines zweiatomigen Moleküls durch ein Isomer ersetzt wird, muss zunächst die reduzierte Masse neu berechnet werden:

$m_2 \rightarrow m'_2$ $\mu \rightarrow \mu' = \frac{m_1 m'_2}{m_1 + m'_2}$ (2.42)

Das Verhältnis der Schwingungswellenzahlen ν_e/ν'_e für zwei Isotope berechnet sich demnach mit:

$\frac{\nu_e}{\nu'_e} = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$ (2.43)

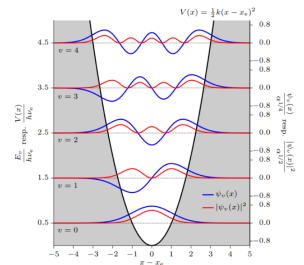


Abbildung 4.18: Graphische Darstellung der Energieeigenwerte E_v und der Wellenfunktionen $\psi_v(x)$ (blaue Kurven) respektive deren Betragsquadrate $|\psi_v(x)|^2$ (rote Kurven) für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator. Zu beachten ist, dass auch in energetisch verbottene Bereichen (graue markiert), in denen die totale Energie E_v kleiner ist als die potentielle Energie $V(x)$, eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit existiert.

- ① Die harmonische Schwingungswellenzahl von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ beträgt $\gamma_e = 2991 \text{ cm}^{-1}$.
- a) Geben Sie die Eigenenergien des harmonischen Oszillators an. Berechnen Sie die Nullpunktsenergie E in J und in eV.
- b) Welche Wellenlänge hat das Photon, das beim Übergang $v=0 \rightarrow v=1$ absorbiert wird? In welchem Spektralbereich liegt das?
- c) Im klassischen Bild oszilliert HCl mit der Frequenz $\gamma_e = \frac{\omega_e}{2\pi}$. Berechnen Sie die klassische Schwingungsperiode in Femtosekunden.

- ② Die Grundzustandswellenfunktion des 1D quantenmechanischen harmonischen Oszillators hat die Form $\psi_0(x) = A e^{-\alpha x^2}$ mit $\alpha > 0$.
- a) Bestimmen Sie die Normierungskonstante A . (Hinweis: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\pi/\beta}$)
- b) Setzen Sie ψ_0 in die zeitunabhängige Schrödingergleichung mit $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$ ein und zeigen Sie, dass ψ_0 tatsächlich Eigenfunktion ist. Bestimmen Sie dabei den Eigenwert E_0 und die zugehörige Bedingung an α .

- ③ Die Kraftkonstante des CO-Moleküls beträgt $k = 1902 \text{ N m}^{-1}$.
- a) Berechnen Sie die reduzierte Masse und die Wellenzahl des Fundamentalübergangs für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

b) Berechnen Sie die entsprechende Wellenzahl für $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ($m(^{13}\text{C}) = 13,003 \text{ u}$).

④ Die harmonische Schwingungswellenzahl des HF-Moleküls beträgt $\tilde{\nu}_e = 4138 \text{ cm}^{-1}$.

Atommassen: $m(^1\text{H}) = 1,00784 \text{ u}$, $m(^{19}\text{F}) = 18,998 \text{ u}$.

a) Berechnen Sie die reduzierte Masse μ des HF-Moleküls.

b) Berechnen Sie die Kraftkonstante k der HF-Bindung.

c) Berechnen Sie die Nullpunktsenergie E_0 in J und in eV. Bei welcher Wellenlänge liegt der Fundamentalübergang $v=0 \rightarrow v=1$.

Anharmonischer Oszillator: Für zweiatomige Moleküle ist das Modell des anharmonischen Oszillators deutlich besser, dessen Energieeigenwerte wie folgt definiert sind:

$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots \quad (2.41)$$

$\omega_e x_e$ bzw. $\omega_e y_e$ sind gegebene Anharmonizitätskonstanten. Der harmonische Oszillator kann keinen Bindungsbruch simulieren, wohingegen der anharmonische Oszillator sich asymptotisch einer maximalen Energie annähert, welche vom Tiefpunkt der Kurve (! nicht gleich der Nullpunktsenergie) die Dissoziationsenergie darstellt.

Molekülschwingungen können üblicherweise durch IR-Strahlung angeregt werden (IR-Spektroskopie).

⑤ Für $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ gilt $\tilde{\nu}_e = 2991 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_e x_e = 52,8 \text{ cm}^{-1}$.

a) Berechnen Sie die Wellenzahl des $v=0 \rightarrow v=1$ Übergangs unter Berücksichtigung der Anharmonizität und vergleichen Sie mit der harmonischen Näherung.

b) Bei Isotopen-Substitution bleibt die Kraftkonstante k konstant. Es gilt $\nu_e \propto \frac{1}{\mu}$ und $\nu_e x_e \propto \frac{1}{\mu}$. Berechnen Sie ν_e und $\nu_e x_e$ für $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$ ($\mu_{\text{HCl}} = 0,980 \text{ u}$ und $\mu_{\text{DCl}} = 1,909 \text{ u}$)

Erwartungswert einer Observablen

Da einige Observablen der QM gemäss Heisenberg'scher Unschärfe nicht mehr scharf berechenbar sind, gibt man häufig einen statistischen Erwartungswert für die Messgrösse, der sich wie folgt aus dessen Operator berechnet.

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{O} \psi dx \quad \langle \hat{x} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \psi dx \quad \langle \hat{p}_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \psi dx$$

- ⑥ Betrachten Sie die normierte Gauss-Wellenfunktion $\psi(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2}$ mit $\alpha > 0$
- a) Begründen Sie über Symmetrieargumente, dass $\langle \hat{x} \rangle = \langle \hat{p}_x \rangle = 0$ gilt.

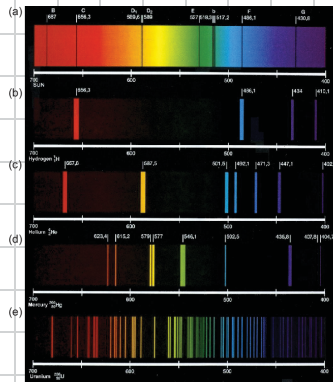
b) Berechnen Sie $\langle \hat{p}^2 \rangle$ ($\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$)

Optische Spektroskopie

Die Spektrallinien des Wasserstoffs waren schon relativ früh bekannt durch spektroskopische Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff mit Prismen. Dort hatte man ein scharfes, nicht erklärbares Linienspektrum beobachtet. Balmer versuchte dann in den Wellenlängen rein mathematisch ein Muster zu finden, was ihm auch gelang mit hoher Präzision und einer empirischen Konstante B.



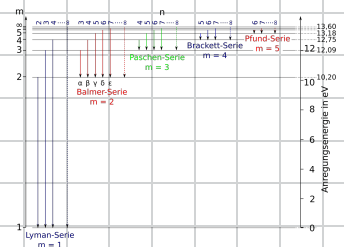
- Salzen werden in die farblose Flamme eines Bunsenbrenners gegeben und deren emittiertes Licht beobachtet.



Balmer:

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad n = 3, 4, \dots$$

$$[B] = nm$$

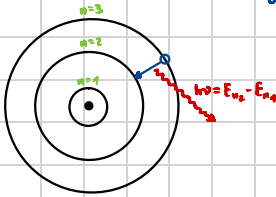


Die Balmer-Serie wurde zuerst entdeckt, da ihr Linienspektrum im sichtbaren Bereich liegt. Nach und nach wurden weitere Serien entdeckt im UV und IR Bereich.

Das Bohrsche Atommodell

Das Bohrsche Atommodell ist ein semiklassisches Modell zur Quantifizierung der Energie von Elektronen in Atomen. Dabei werden drei grundlegende Annahmen, die drei Bohr-Postulate, getroffen:

- Elektronen bewegen sich auf bestimmten, stabilen Kreisbahnen ohne Energie abzustrahlen.
 - Die Bahnen heißen stationäre Zustände
 - Obwohl die Elektronen auf Kreisbahnen beschleunigte Ladungen darstellen strahlen sie keine Energie ab (Widerspruch mit klassischer Elektrodynamik)
 - Nur bestimmte Bahnen und Energien E_n mit $n=1, 2, 3, \dots$ sind erlaubt.
- Der Drehimpuls der Elektronen ist quantisiert.
 - Nur Bahnen deren Drehimpuls \vec{L} ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar ist, sind erlaubt mit $\vec{L} = n\hbar$
 - Die Bahnradii sind damit diskret
- Elektronen können nur durch Sprünge zwischen stationären Bahnen Energie aufnehmen oder abgeben.
 - Beim Übergang eines Elektrons zwischen den Schalen $n_i \rightarrow n_j$ wird ein Photon der Energie $h\nu = E_{n_i} - E_{n_j}$ abgestrahlt



- Elektronen bewegen sich klassisch als Punktteilchen
- Der Atomkern ist starr und positiv geladen
- Zwischen Kern und Elektronen wirkt nur Coulombkraft
- Der Atomkern ist schwer und starr
- Keine relativistischen oder quantenmechanischen Effekte.

Um dieses Modell zu quantifizieren gehen wir zunächst davon aus, dass die Zentripetalkraft der Coulomb-Interaktion zwischen Kern und Elektron entspricht.

$$|\vec{F}_{Zp}| = |\vec{F}_C| \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \Rightarrow \frac{kZe^2}{r} = mv^2 \Rightarrow E_{kin} = \frac{kZe^2}{2r} \quad E_{pot} = E_{el} = -\frac{kZe^2}{r}$$

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{kZe^2}{2r} - \frac{kZe^2}{r} = -\frac{kZe^2}{2r} \Rightarrow E = -\frac{kZe^2}{2r}$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \Rightarrow L = mvr = n\hbar \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{mr} \Rightarrow \frac{n^2\hbar^2}{m^2r^2} = \frac{kZe^2}{r} \Rightarrow r = \frac{n^2\hbar}{mkZe^2}$$

$$r = \frac{1}{k} \frac{\hbar^2}{m_e e^2} n^2 = \underbrace{4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}}_{a_0} \frac{n^2}{Z} = a_0 \frac{n^2}{Z} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

$$E = -\frac{kZe^2}{Z} \cdot \frac{1}{r} = -\frac{kZe^2}{Z} \cdot \frac{k m_e Z^2 e^2}{\hbar^2 n^2} = -\frac{m_e k^2 Z^2 e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2}$$

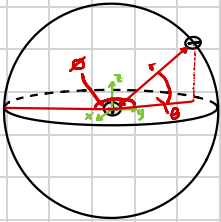
$$\Delta E = E_{n_f} - E_{n_i} = 13.6 \text{ eV} Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad \text{Rydberg: } \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \frac{13.6 \text{ eV}}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

- ⑦ Ein Wasserstoffatom befindet sich im Zustand mit Hauptquantenzahl n
- Berechnen Sie die Ionisationsenergie ausgehend von den Zuständen $n=1, 2, 3, 10$.
 - Welche Wellenlänge braucht ein Photon, um H aus $n=1, 2, 10$ zu ionisieren?
- ⑧ Bei wasserstoffähnlichen Ionen (nur ein Elektron am Kern mit Kernladung Z) skalieren Bohrradius und Energie.
- Berechnen Sie für He^+ , Li^+ und C^{5+} jeweils die Grundzustandsenergie E_1 und den Radius r_1 des Grundzustands
 - Berechnen Sie die Wellenlänge des Lyman- α -Übergangs ($n=2 \rightarrow n=1$) für He^+
- ⑨ Positronium (Ps) ist ein gebundener Zustand aus einem Elektron und einem Positron ($m_{\text{Ps}} = m_e$).
- Berechnen Sie die reduzierte Masse μ_{Ps} des Positroniums und das Verhältnis $\frac{\mu_{\text{Ps}}}{\mu_{\text{H}}}$
 - Berechnen Sie den Bohrradius $r_1(\text{Ps})$ in pm und die Grundzustandsenergie $E_1(\text{Ps})$ in eV mit angepasster reduzierter Masse.
 - Berechnen Sie die Wellenlänge des Lyman- α -Übergangs im Positronium.

Quantenmechanik des Wasserstoffatoms

Für die Chemie ist das Wasserstoffatom das wichtigste quantenmechanische System, da es genauso wie alle anderen Ein-Elektronen Systeme analytisch lösbar ist. Das H_2^+ Molekül ist numerisch lösbar; kompliziertere Moleküle sind bisher nicht lösbar. Wir leiten das Wasserstoffatom her, indem wir nur die elektrostatische Interaktion zwischen Proton und Elektron im Potenzial betrachten.

$$\hat{H} = \hat{T}_{kin} + \hat{V}_{pot} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



Da das Problem hat eine sphärische Symmetrie, weswegen es nahe liegt Kugelkoordinaten statt kartesische Koordinaten zu verwenden.

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \quad \hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\theta)} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Die Koordinatentransformation zu Kugelkoordinaten hat folgende Umrechnungen:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} r \\ \theta \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \arctan \frac{y}{x} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} 0 \leq r < \infty \quad \text{Radius} \\ 0 \leq \theta \leq \pi \quad \text{Polwinkel} \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad \text{Azimutalwinkel} \end{array}$$

$$dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad \Rightarrow \quad \iiint dx dy dz = \iiint r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$$

Die resultierende Schrödingergleichung ist separabel in einen Radialen Teil $R(r)$ und einen winkelabhängigen Teil $Y(\theta, \phi)$.

$$\Psi_{n, \ell, m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n, \ell}(r) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) \quad E_n = -\frac{\hbar c R^2 z^2}{n^2} \quad (\text{gleich wie bei Bohr})$$

Die Energie E_n der Zustände sind nur abhängig von der Hauptquantenzahl n , nicht aber von ℓ oder m_ℓ was bedeutet, dass im Wasserstoffatom theoretisch das $3s$ und das $3p$ Orbital entartet sein sollten. Die errechneten Energieeigenwerte stimmen auch mit denen des Bohr'schen Atommodells überein.

Jedes Elektron im Atom wird durch vier Quantenzahlen charakterisiert, wobei sich zwei Elektronen nicht in allen vier gleichen dürfen im selben Atom. Mathematisch wird der Spin über die relativistische Quantenmechanik hergeleitet (Dirac-Gleichung).

Symbol	Name	Bedeutung	Mögliche Werte
n	Hauptquantenzahl	Schale des Atoms	$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$
l	Drehimpulsquantenzahl	Orbitalform (s, p, d, f, ...)	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
m_l	Magnetquantenzahl	Räumliche Orientierung	$m_l = -l, (-l+1), \dots, l-1, l$
s	Spinquantenzahl	Spinrichtung des e^-	$s = \pm 1/2$

n, l und m_l bestimmen das Orbital, welches maximal doppelt besetzt sein kann.

⑩ Die Grundzustandswellenfunktion des H-Atoms lautet $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$

a) Zeigen Sie dass $\psi_{1s}(r)$ normiert ist. ($\int_0^\infty r^n e^{-\lambda r} dr = n! / \lambda^{n+1}$)

b) Berechnen Sie den Erwartungswert $\langle r \rangle$.

c) Wo liegt das Maximum der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $P(r) = 4\pi r^2 |\psi_{1s}|^2$? Vergleichen Sie mit dem Bohrradius.

d) Zeigen Sie durch Substitution $u = zr/a_0$, dass die Wahrscheinlichkeit des Elektron im Bereich $0 \leq r \leq a_0$ zu finden, sich auf $P = 1 - 5e^{-2}$ reduziert. (Hinweis: $\int_0^\infty u^2 e^{-u} du = 2 - (x^2 + 2x + 2)e^{-x}$)

e) Wo befindet sich das Elektron nach dem Bohrmodell? Wie unterscheidet sich das qualitativ vom quantenmechanischen Bild?

Aufbauprinzip und Termsymbole

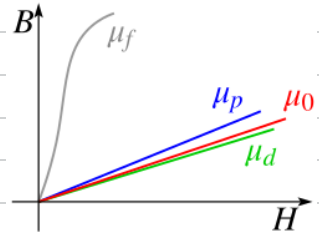
Für 1-Elektronensysteme sind alle Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl entartet, wohingegen in Mehrelektronensystemen Orbitale mit gleicher Nebenquantenzahl entartet sind. Der Gesamtelektronenspin S ist die Summe aller Einzelspins und die Spinmultiplizität M berechnet sich wie folgt:

$$M = 2S + 1 \quad \begin{cases} M=1 & \text{Singlett} \\ M=2 & \text{Dublett} \\ M=3 & \text{Triplet} \end{cases} \quad \begin{matrix} \uparrow\downarrow & S=0 \\ & M=1 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \uparrow & S=1/2 \\ & M=2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \uparrow & S=1 \\ \downarrow & M=3 \end{matrix}$$

Der Spin ist ein Drehimpuls und als solcher als magnetisches Moment (magnetischer Dipol) zu verstehen. Man unterscheidet zwischen magnetischer Feldstärke \vec{H} und magnetischer Induktion \vec{B} . \vec{H} ist immer da und unabhängig vom Medium, sondern nur vom Magneten, wohingegen \vec{B} quasi das reale Magnetfeld im Medium ist, da bspw. Spins das Magnetfeld verstärken oder schwächen können.

$$\vec{B} = \underbrace{\mu_0 \vec{H}}_{\text{Beitrag im Vakuum}} + \underbrace{\mu_0 \chi_M \vec{H}}_{\text{in der Materie}} \quad \chi_M \hat{=} \text{Magnetische Suszeptibilität}$$

- Paramagnetisch: $S > 0 \Rightarrow$ Verstärkung des Felds
- Diamagnetisch: $S = 0 \Rightarrow$ Schwächung des Felds
- Ferromagnetisch: Fe, Co, Ni \Rightarrow starke Magnetisierung



Nach dem Pauliprinzip dürfen nie zwei Elektronen im Atom existieren, die in allen vier Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) übereinstimmen, also dürfen Orbitale maximal doppelt besetzt sein mit spin-up und spin-down. Im energetisch günstigsten Zustand (Grundzustand) erfolgt die Elektronenbesetzung den empirischen Hund'schen Regeln zur Energieminimierung.

① Maximale Multiplizität M : In entarteten Orbitalen werden die Elektronen zunächst einzeln eingefüllt.

② Maximaler Bahndrehimpuls L : Bei gleicher Multiplizität ist der Bahndrehimpuls L zu maximieren.

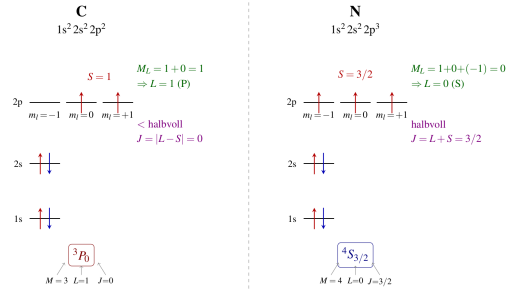
③ Spin-Bahn-Kopplung: (wichtig für Termsymbol nicht für die Besetzung)

- Für weniger als halbgelüllte Unterschalen $J = |L - S|$ (kleinster J -Wert)
- Für mehr als halbgelüllte Unterschalen $J = L + S$ (grösster J -Wert)

Das Term symbol $^{2S+1}L_J$ bündelt alle Besetzungsinformationen.

L	Gesamtbahndrehimpulsvektor $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$	Summe aller m_l -Quantenzahlen $2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 1 & 0 & -1 \\ \hline \end{array} \Rightarrow L = 2 \cdot 1 + 0 + (-1) = 1 = P$ <table border="1"> <tr><td>L</td><td>0</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td></tr> <tr><td> </td><td>S</td><td>P</td><td>D</td><td>F</td><td>G</td><td>H</td></tr> </table>	L	0	1	2	3	4	5		S	P	D	F	G	H	
L	0	1	2	3	4	5											
	S	P	D	F	G	H											
S	Gesamtelektronenspin-drehimpulsvektor $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$	Alle Elektronenspins zusammen (Spinmultiplizität = $2S+1$) $2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow S = 3 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ <table border="1"> <tr><th>S</th><th>2S+1</th><th>Zustand</th></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>Singulett-Zustand</td></tr> <tr><td>1/2</td><td>2</td><td>Dublett-Zustand</td></tr> <tr><td>1</td><td>3</td><td>Triplet-Zustand</td></tr> <tr><td>3/2</td><td>4</td><td>Quartett-Zustand</td></tr> </table>	S	2S+1	Zustand	0	1	Singulett-Zustand	1/2	2	Dublett-Zustand	1	3	Triplet-Zustand	3/2	4	Quartett-Zustand
S	2S+1	Zustand															
0	1	Singulett-Zustand															
1/2	2	Dublett-Zustand															
1	3	Triplet-Zustand															
3/2	4	Quartett-Zustand															
J	Gesamtdrehimpulsvektor $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$	$J = \begin{cases} L+S & \text{für mehr als halb gefüllte Schalen} \\ L-S & \text{für weniger als halb gefüllte Schalen} \end{cases}$ $2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow S=1 \quad L=1 \Rightarrow J=L+S=2$															
	Term symbol $^{2S+1}L_J$	$2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow \begin{cases} S=1 \\ L=1 \\ J=2 \end{cases} \Rightarrow O: \boxed{^3P_2}$															

- **Example 1.1 — Grundzustandsterm von Kohlenstoff.** Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Die beiden 2p-Elektronen besitzen den Grundzustandsterm.
 1. Maximiere S. Die beiden Elektronen besetzen verschiedene 2p-Orbitale mit parallelen Spins: $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, also $2S+1 = 3$ (Triplet).
 2. Maximiere L. Mögliche Verteilung mit $m_l = +1$ und $m_l = 0$: $M_L = 1 + 0 = 1$, also $L = 1$ (P-Term).
 3. Bestimme J. Die Unterschale ist weniger als halbfüllt (2 von 6 Elektronen), daher $J = |L - S| = |1 - 1| = 0$.
 Der Grundzustandsterm von Kohlenstoff ist somit 3P_0 .
- **Example 1.2 — Grundzustandsterm von Stickstoff.** Stickstoff hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$. Die drei 2p-Elektronen bestimmen den Grundzustandsterm.
 1. Maximiere S. Die drei Elektronen besetzen jeweils ein verschiedenes 2p-Orbital mit parallelen Spins: $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, also $2S+1 = 4$ (Quartett).
 2. Maximiere L. Bei maximaler Spinnmultiplizität muss jedes Elektron ein anderes m_l -Orbital besetzen: $m_l = +1, 0, -1$. Damit $M_L = 1 + 0 + (-1) = 0$, also $L = 0$ (S-Term).
 3. Bestimme J. Die Unterschale ist genau halbfüllt (3 von 6 Elektronen), daher $J = L + S = 0 + \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$.
 Der Grundzustandsterm von Stickstoff ist somit $^4S_{3/2}$.

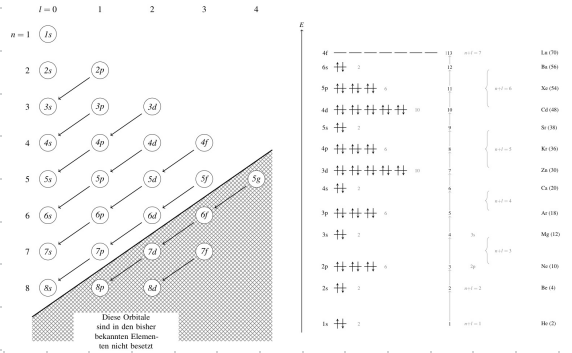


Die Elektronenkonfiguration eines Elements ist einfach eine Auflistung der befüllten Orbitale und mit wie vielen Elektronen es befüllt ist. Die Elektronen werden gemäss **Aufbauprinzip** eingefüllt.

- H: $1s^1$
- He: $1s^2$
- Li: $1s^2 2s^1$
- Be: $1s^2 2s^2$
- B: $1s^2 2s^2 2p^1$
- C: $1s^2 2s^2 2p^2$
- N: $1s^2 2s^2 2p^3$
- O: $1s^2 2s^2 2p^4$
- F: $1s^2 2s^2 2p^5$
- Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

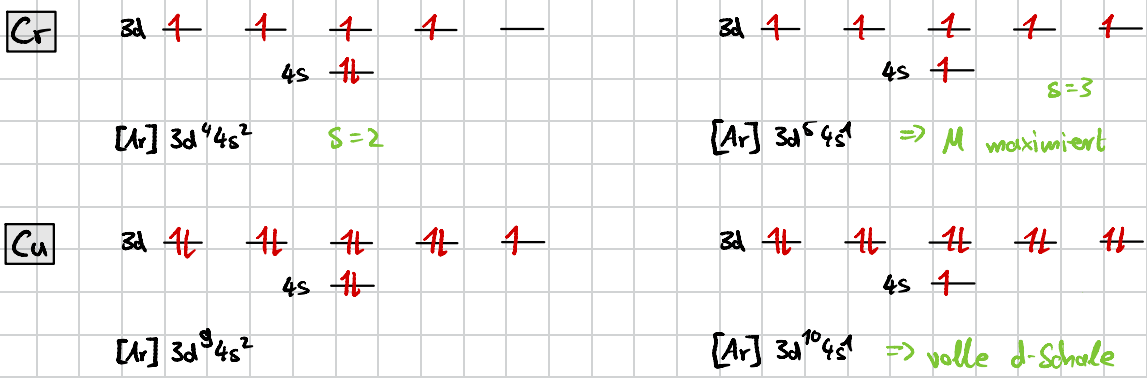
- Aufg.:
- Li⁺: $1s^2$
 - Ne⁴⁺: $1s^2 2s^2 2p^4$
 - B⁻: $1s^2 2s^2 2p^2$
 - N³⁻: $1s^2 2s^2 2p^6$

- ① Niedrigste Orbitale zuerst
- ② Maximal 2 e⁻ pro Orbital
- ③ Erst einfache, danach doppelte Besetzung



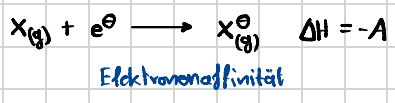
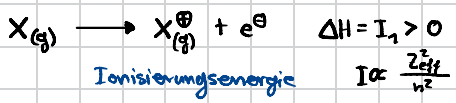
Weicht die Befüllung von Aufbauprinzip, also dem energetisch günstigsten Zustand, ab, sprechen wir von einem **angeregten Zustand**.

Bei den Übergangsmetalle mit nicht voll befüllten d-Orbitalen gibt es ein paar Ausnahmen. Das liegt daran, dass die ns-Orbitale energetisch sehr nah an den (n-1)d Orbitalen liegen und sich manchmal lohnt ein Elektron aus den s-Orbitalen in das höhere d-Orbital zu verschieben, um beispielsweise eine halb-gefüllte Schale zu erreichen.



Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität

In den letzten Vorlesungen ACI(PC) habt ihr euch bereits mit Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität beschäftigt, wobei die Ionisierungsenergie die Reaktionswärme einer atomaren Elektronenabgabe und die Elektronenaffinität die Reaktionswärme einer atomaren Elektronenaufnahme ist. Nach IUPAC sind beide Größen positiv definiert.



- Die sukzessiven Ionisierungsenergien nehmen zu, da mehr effektive Kernladung die verbleibenden Elektronen anzieht (Mg: $I_1 = 738 \frac{kJ}{mol} < I_2 = 1451 \frac{kJ}{mol} < I_3 = 773 \frac{kJ}{mol}$)
- I und A nehmen innerhalb einer Periode zu, da Z_{eff} steigt.
- I und A nehmen innerhalb einer Gruppe ab, da die e⁻ weiter weg vom Kern sind.