

ihr Vorzeichen wechselt, wenn man zwei Zeilen oder Kolonnen vertauscht, erhält man die gewünschten antisymmetrischen Wellenfunktionen als Determinanten, deren Kolonnen jeweils das gleiche Orbital und deren Zeilen jeweils die Koordinaten desselben Elektrons enthalten:

$$\varphi_{\text{anti}}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \dots; \mathbf{N}) := \text{const} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{1}) & \varphi_2(\mathbf{1}) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{1}) \\ \varphi_1(\mathbf{2}) & \varphi_2(\mathbf{2}) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{N}) & \varphi_2(\mathbf{N}) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{N}) \end{vmatrix}. \quad (92)$$

Derartige Wellenfunktionen bezeichnet man als **Slaterdeterminanten**. Es gilt der mathematische Satz, daß jede antisymmetrische Wellenfunktion als Summe von Slaterdeterminanten dargestellt werden kann. Kommt in einer Slaterdeterminanten ein Orbital mehr als einmal vor, so ist  $\varphi_{\text{anti}}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \dots; \mathbf{N})$  identisch Null. (Eine Determinante ist gleich Null, wenn zwei oder mehr Zeilen oder Spalten voneinander linear abhängig sind.) Nun kann man aus einem Ortsorbital  $\psi(\mathbf{r}_i)$  durch Multiplikation mit dem spin-up-Zustand  $\alpha(m_i)$  oder mit dem spin-down-Zustand  $\beta(m_i)$  zwei linear unabhängige Spinorbitale,  $\varphi_1(\mathbf{r}_i) := \psi(\mathbf{r}_i) \alpha(m_i)$  und  $\varphi_2(\mathbf{r}_i) := \psi(\mathbf{r}_i) \beta(m_i)$ , konstruieren. Somit kann jedes Ortsorbital zweimal vorkommen. Dies ist der Hintergrund der historischen Formulierung des Pauli-Prinzips, daß jedes Ortsorbital zweimal besetzt werden kann.

## MIKROZUSTÄNDE UND KONFIGURATIONEN

In einer für viele Zwecke ausreichenden Näherung, dem sogenannten **Zentralfeldmodell**, können  $N$ -Elektronenatome mit *einer* Slaterdeterminanten beschrieben werden. Die dazu benötigten Ortsorbitale  $\psi_{n_i, l_i, m_{l_i}}$  entsprechen gerade den verschiedenen Orbitalen des Wasserstoffatoms.



Wenn wir die magnetischen Wechselwirkungen, d.h. die Kopplungen zwischen den von den Spin- oder Bahndrehimpulsen verursachten magnetischen Momenten, vernachlässigen, ist der Hamiltonoperator eines  $N$ -Elektronen-Atoms von der Form

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \cdots + \hat{h}_N + \hat{H}_{\text{Coul}} \quad \text{mit} \quad \hat{h}_i := \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|},$$

wobei  $\hat{h}_i$  den Hamiltonoperator des  $i$ -ten Elektrons im Coulomb-Kraftfeld des Kerns bezeichnet. Der Operator  $\hat{H}_{\text{Coul}}$  beschreibt die Coulomb-Wechselwirkungen *zwischen* den Elektronen. Man kann den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  nun so umschreiben, daß die Wechselwirkung *zwischen* den Elektronen als mehr oder weniger kleine Störung aufgefaßt werden kann, indem man das

Coulomb-Kraftfeld des Kerns  $-Ze^2/4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|$  ersetzt durch ein kugelsymmetrisches effektives Potential  $U(|\mathbf{r}_i|)$ . Dieses effektive Potential beinhaltet neben dem Coulomb-Kraftfeld des Kerns ein zusätzliches Kraftfeld, das von einer Art *gemittelten* Ladungsverteilung der jeweils anderen Elektronen herrührt. Der Hamiltonoperator ist dann von der Form

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{h}'_1 + \hat{h}'_2 + \cdots + \hat{h}'_N}_{=: \hat{H}_0} + \hat{H}_1 \quad \text{mit} \quad h'_i = \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}_i^2 + U(|\mathbf{r}_i|).$$

Im Zentralfeldmodell wird der neue Wechselwirkungs-Hamiltonoperator  $\hat{H}_1$  vernachlässigt, und es wird angenommen, daß das effektive Potential  $U$  für alle Elektronen gleich ist. Die Eielektronen-Hamiltonoperatoren  $\hat{h}'_i$  haben dann die gleichen Energie-Eigenwerte  $E_{n,l}$ ; man beachte, daß  $E_{n,l}$  im Gegensatz zum Wasserstoffatom nicht nur von der Hauptquantenzahl  $n$ , sondern auch von der Nebenquantenzahl  $l$  abhängt. Da die  $\hat{h}'_i$  alle miteinander kommutieren (sie „wirken“ ja auf Orts- und Impulskoordinaten  $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$  verschiedener Elektronen), setzt sich die Gesamtenergie additiv aus den Energien  $E_{n,l}$  der einzelnen Elektronen zusammen:

$$E_0 := E_{n_1, l_1} + E_{n_2, l_2} + \cdots + E_{n_N, l_N}. \quad (93)$$

Aus jedem dieser Ortsorbitale kann man durch Multiplikation mit  $\alpha$  oder  $\beta$  zwei linear unabhängige Spinorbitale  $\varphi_{n_i, l_i, m_{l_i}, \pm \frac{1}{2}}$  konstruieren. Eine Slaterdeterminante aus  $N$  derartigen Spinorbitalen heißt **Mikrozustand**. Ein Mikrozustand ist eindeutig festgelegt durch die Angabe der vier Quantenzahlen  $n_i, l_i, m_{l_i}$  und  $m_{s_i}$  für jedes Orbital  $i$ . Aus dem Pauli-Prinzip ergibt sich nun, daß keine zwei Orbitale  $\varphi_{n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}}$  in allen vier Quantenzahlen  $n_i, l_i, m_{l_i}$  und  $m_{s_i}$  übereinstimmen können.

**Kurzschreibweise für Mikrozustände.** Man kann Mikrozustände auf viel kompaktere Weise angeben als durch  $4N$  Quantenzahlen  $n_i, l_i, m_{l_i}$  und  $m_{s_i}$ : Jedes Spinorbital  $n\{l\}_{m_l}$  wird durch ein Kästchen dargestellt, das mit einem Pfeil  $\uparrow$  gefüllt wird, wenn es darin ein Elektron mit  $m_s = \frac{1}{2}$  gibt, und mit einem Pfeil  $\downarrow$ , wenn es darin ein Elektron mit  $m_s = -\frac{1}{2}$  gibt. *Beispiel:* Der Mikrozustand eines Kohlenstoffatoms, bei dem  $(n, l, m_l, m_s)$  für die 6 Elektronen gegeben ist durch

$$\begin{array}{lll} (1, 0, 0, \frac{1}{2}) & (2, 0, 0, \frac{1}{2}) & (2, 1, -1, \frac{1}{2}) \\ (1, 0, 0, -\frac{1}{2}) & (2, 0, 0, -\frac{1}{2}) & (2, 1, 1, -\frac{1}{2}) \end{array}$$

läßt sich kurz auch  $1s\uparrow\downarrow 2s\uparrow\downarrow 2p\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$  schreiben.

Aus dem Pauli-Prinzip folgt, daß jedes Kästchen nur mit höchstens zwei Pfeilen verschiedener Richtung gefüllt werden darf.

Die wasserstoffähnlichen Orbitale im Zentralfeldmodell sind bezüglich der Quantenzahl  $m_l$  energetisch entartet; im Gegensatz zum Wasserstoffatom sind sie jedoch nicht mehr entartet bezüglich  $l$ . Somit haben Mikrozustände, die sich nur bezüglich

der Quantenzahlen  $m_l$  und  $m_s$  unterscheiden (nicht aber bezüglich der Quantenzahlen  $n$  und  $l$ ), dieselbe Energie. Solche Mikrozustände faßt man zusammen zu einer sogenannten **Konfiguration**. Eine Konfiguration ist eindeutig festgelegt, wenn man angibt, *wieviele* Orbitale in jeder Unterschale besetzt sind. Dabei verwendet man die Notation  $n\{l\}^r$ , um zu sagen, daß sich  $r$  Elektronen in der Unterschale  $n\{l\}$  befinden. Der Mikrozustand für Kohlenstoff, der oben als Beispiel angeführt wurde, gehört somit zur Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Für eine mit  $r$  Elektronen gefüllte Unterschale  $n\{l\}$  gibt es soviele Mikrozustände, wie es Möglichkeiten gibt,  $r$  identische Objekte auf  $2(2l + 1)$  Plätze zu verteilen, also

$$\binom{2(2l + 1)}{r} = \frac{[2(2l + 1)]!}{[r! [2(2l + 1) - r]!]} \text{ Mikrozustände.} \quad (94)$$

Wenn mehrere Unterschalen beteiligt sind, so sind die Resultate für die verschiedenen Unterschalen miteinander zu multiplizieren.

Die energetisch tiefste *Konfiguration* eines Atoms findet man mit dem sogenannten **Aufbauprinzip**: Man bringt die verschiedenen Unterschalen  $n\{l\}$  in eine Reihenfolge aufsteigender Energie und besetzt dann – unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips – eins nach dem anderen die Orbitale aus der jeweils noch nicht ganz aufgefüllten energetisch tiefsten Unterschale. Diese Reihenfolge aufsteigender Energie ergibt sich als

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} \lesssim E_{3d} < E_{4p} < \dots,$$

was man sich anhand von Abb. 60 leicht merken kann. Die Elektronenkonfigurationen von Elektronen in ihren Grundzuständen sind im Anhang B tabelliert; wie man dort nachprüfen kann, gibt es nur wenige Ausnahmen vom Schema von Abb. 60. Um Schreibarbeit zu sparen, bezeichnet man abgeschlossene Schalen mit der entsprechenden Edelgaskonfiguration, die Grundzustandskonfiguration von Kohlenstoff z. B. mit  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ .

## TERME

Im Rahmen des Zentralfeldmodells und unter Vernachlässigung der magnetischen Wechselwirkungen wären alle Mikrozustände einer gegebenen Konfiguration Energie-Eigenzustände mit dem gleichen Energie-Eigenwert  $E_0$ . Wenn man jedoch die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen voll einbezieht, sind die Mikrozustände im allgemeinen nicht mehr Eigenzustände des Hamiltonoperators.

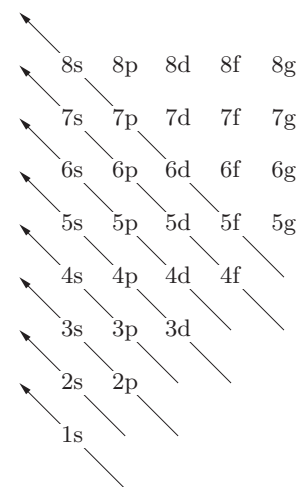


Abbildung 60: Schema zur energetischen Reihenfolge der Unterschalen

Die einfachste Art, die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und die magnetischen Wechselwirkungen zu berücksichtigen, geht über die sogenannte **LS-Kopplung** oder **Russell-Saunders-Kopplung**, die besonders für die leichteren Atome eine gute Näherung hergibt. Im Rahmen dieser Näherung hat der Hamiltonoperator die Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}^{\text{mag}}, \quad (95)$$

wobei  $\hat{H}_0$  den Zentralfeld-Hamiltonoperator bezeichnet und  $\hat{H}_1$  einen Korrekturterm für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Der Term  $\hat{H}^{\text{mag}}$  beschreibt die magnetischen Wechselwirkungen; bei der **LS-Kopplung** geht man davon aus, daß diese Wechselwirkungen klein sind gegenüber der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen, so daß wir  $\hat{H}^{\text{mag}}$  zunächst vernachlässigen. Ein wesentlicher Punkt ist, daß  $\hat{H}_1$  mit  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{\mathbf{S}}^2$  kommutiert, wobei  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{S}}$  definiert sind durch

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}} &:= \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i && \text{Gesamtbahndrehimpuls,} \\ \hat{\mathbf{S}} &:= \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{s}}_i && \text{Gesamtspindrehimpuls.} \end{aligned} \quad (96)$$

Da auch  $\hat{H}_0$  mit  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{\mathbf{S}}^2$  kommutiert, kann man somit gemeinsame Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{\mathbf{S}}^2$  konstruieren. Durch geschickte Superposition der Mikrozustände (welche bereits Eigenfunktionen von  $\hat{l}_{z,i}$ ,  $\hat{s}_{z,i}$  für die einzelnen Elektronen  $i = 1, \dots, N$  und somit von  $\hat{L}_z := \sum_i \hat{l}_{z,i}$  und  $\hat{S}_z := \sum_i \hat{s}_{z,i}$  sind) erhält man so ein System gemeinsamer Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{S}}^2$ ,  $\hat{L}_z$  und  $\hat{S}_z$ . Diese Mehrelektronen-Wellenfunktionen  $\tilde{\varphi}_{L,S,M_L,M_S}$  sind also Eigenfunktionen dieser vier Drehimpulsoperatoren mit den üblichen Eigenwerten

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= L(L+1)\hbar^2 && L_z = M_L\hbar \\ \mathbf{S}^2 &= S(S+1)\hbar^2 && S_z = M_S\hbar. \end{aligned}$$

Jede Wellenfunktion  $\tilde{\varphi}_{L,S,M_L,M_S}$  ist in der Regel eine Superposition von mehreren Mikrozuständen, aber, wie man zeigen kann, nur von solchen, für die

$$\sum_{i=1}^N m_{l_i} = M_L \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^N m_{s_i} = M_S \quad (97)$$

gilt. Die Anzahl der Wellenfunktionen  $\tilde{\varphi}_{L,S,M_L,M_S}$  muß gleich groß sein wie die Anzahl der Mikrozustände, die es für die betrachtete Konfiguration gibt.

Wie üblich gilt  $M_L = -L, \dots, L$  und  $M_S = -S, \dots, S$ . Für gegebenes  $L$  und  $S$  (und gegebene Konfiguration) faßt man die  $(2L+1)(2S+1)$  Zustände, die sich durch die möglichen Werte von  $M_L$  und  $M_S$  ergeben, zu einem sogenannten **Term** zusammen. Alle diese  $(2L+1)(2S+1)$  Zustände sind Eigenzustände von  $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$  mit demselben Eigenwert.

Für Terme gibt es eine Kurzschreibweise, sogenannte **Termsymbole**  $^{2S+1}\{L\}$ , wobei man für  $\{L\}$  folgenden Code benutzt:

Quantenzahl $L$	0	1	2	3	4	5	6	7
Code	S	P	D	F	G	H	I	K

Die Größe  $2S+1$  bezeichnet man als **Multiplizität** des Terms. Wegen des Pauli-Prinzips ist es – wie das untenstehende Beispiel zeigt – nicht immer einfach herauszufinden, welche möglichen Werte die Quantenzahlen  $L$  und  $S$  annehmen können.

**Beispiel.** Wir betrachten zunächst die *angeregte Konfiguration*  $1s^2 2s^2 2p 3p$  des Kohlenstoffs. Die vier Elektronen in den s-Orbitalen tragen wegen  $l=0$  und  $\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$  weder zum Spin- noch zum Bahndrehimpuls etwas bei. Für die beiden Elektronen in den p-Orbitalen gilt  $l_1 = l_2 = 1$  und  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ . Wenden wir unser Rezept von S. 58 jeweils getrennt auf Spin- und Bahndrehimpuls an, so bekommen wir

$$L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 = 0, 1, 2 \quad \text{und} \quad S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 = 0, 1$$

und damit ergeben sich die Terme  $^1S$  („Singulett-S“),  $^1P$  und  $^1D$  sowie  $^3S$  („Triplet-S“),  $^3P$  und  $^3D$ .

Bei der *Grundzustandskonfiguration*  $1s^2 2s^2 2p^2$  ist die Situation wesentlich komplizierter. Die beiden relevanten Elektronen befinden sich dort in der gleichen Unterschale, so daß man für jedes Elektron die Quantenzahlen  $m_l$  und  $m_s$  nicht mehr unabhängig voneinander variieren kann. So widerspricht z. B. die Kombination  $M_L = 2$  und  $M_S = 1$  dem Pauli-Prinzip, da ein solcher Zustand die Existenz eines Mikrozustandes wie  $2p \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$  voraussetzen würde. Es kann also keinen  $^3D$ -Term geben. In der Tat kann man zeigen, daß Kohlenstoff in der Grundzustandskonfiguration nur drei Terme hat, und zwar  $^1S$ ,  $^3P$  und  $^1D$ . Befinden sich mehrere Elektronen in der gleichen Unterschale, wie etwa in der Grundzustandskonfiguration von Kohlenstoff, *so kann man die Terme nicht mehr durch einfache Überlegungen aus der Konfiguration herleiten* (wie dies etwa bei der angeregten Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p 3p$  möglich war), sondern man benötigt ein aufwendiges Verfahren, auf das hier nicht weiter eingegangen werden kann.

Die ersten zwei Spalten von Tabelle 7 zeigen im Detail, wie sich die Terme aus den einzelnen Mikrozuständen zusammensetzen.

Für die praktische Bestimmung von Termsymbolen ist es wichtig, daß abgeschlossene Unterschalen weder zu  $L$  noch zu  $S$  etwas beitragen. Sind nämlich alle Orbitale einer Unterschale  $n\{l\}$  besetzt, folgt wegen  $m_l = -l, \dots, l$ , daß  $M_L = \sum_i m_{l_i} = 0$  und damit  $L = 0$  gilt. Analoges gilt für den Spin.



## TERMKOMPONENTEN

Der nächste Schritt besteht darin, die magnetischen Wechselwirkungen zu berücksichtigen, analog zur Feinstruktur des Wasserstoffatoms. Die **LS**-Kopplung beruht auf der Annahme, daß die magnetische Wechselwirkung der jeweiligen *gesamten* Spin- und Bahndrehimpulse den dominanten Term in der magnetischen Wechselwirkungsenergie  $E^{\text{mag}}$  stellen. Vernachlässigt wird dabei die magnetische Wechselwirkung der einzelnen Elektronen *untereinander*.

Analog zur Diskussion der Feinstruktur des Wasserstoffatoms ist der Operator  $\hat{H}^{\text{mag}}$  für die magnetische Kopplungsenergie gegeben durch:

$$\hat{H}^{\text{mag}} = \frac{\zeta}{\hbar^2} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{\zeta}{2\hbar^2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) \quad (98)$$

wobei  $\hat{\mathbf{J}} := \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  den Gesamtdrehimpuls bezeichnet.

Da die Zustände  $\tilde{\varphi}_{L,S,M_L,M_S}$  keine Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{J}}^2$  sind, sind sie auch keine Eigenfunktionen von  $\hat{H}^{\text{mag}}$  und somit auch keine vom gesamten Hamiltonoperator  $\hat{H}$ . Für gegebenes  $L$  und  $S$  kann man jedoch im Sinne vom Rezept auf S. 58 durch geeignete Kombinationen der  $\tilde{\varphi}_{L,S,M_L,M_S}$  (die ja Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{S}}^2$ ,  $\hat{L}_z$  und  $\hat{S}_z$  sind) neue Wellenfunktionen  $\tilde{\varphi}_{L,S,J,M_J}$  konstruieren, die Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{S}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{J}}^2$  und  $\hat{J}_z$  sind, mit den Eigenwerten

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 &= \hbar^2 J(J+1) \quad \text{mit} \quad J = |L-S|, \dots, L+S \\ J_z &= M_J \hbar \quad \text{mit} \quad M_J = -J, \dots, J. \end{aligned}$$

Für gegebenes  $L$ ,  $S$  und  $J$  faßt man die  $2J+1$  Zustände, die sich durch die möglichen Werte von  $M_J$  ergeben, zu einer sogenannten **Termkomponente** zusammen, die man mit dem Symbol  $^{2S+1}\{L\}_J$  bezeichnet. Diese Termkomponenten enthalten – im Rahmen der **LS**-Kopplung – Eigenzustände des gesamten Hamiltonoperators  $\hat{H}$ , und zwar zum Eigenwert  $E := E_0 + E_{L,S,J}^{\text{mag}}$  mit  $E_{L,S,J}^{\text{mag}} := \frac{\zeta}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$ , wie eine einfache Rechnung zeigt (vgl. auch die völlig analoge Überlegung zum Wasserstoffatom auf S. 60).

**Beispiel:  $^3\text{P}$ -Term.** Für den  $^3\text{P}$ -Term (z. B. beim Kohlenstoff) gilt  $L = 1$  und  $S = 1$ ; die möglichen Werte von  $J$  sind somit gegeben durch  $J = 0, 1, 2$ . Man erhält die Termkomponenten  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$  und  $^3\text{P}_2$  (vgl. Tabelle 7). Der Term  $^3\text{P}$  – der aus Energie-Eigenfunktionen besteht, wenn man die magnetischen Wechselwirkungen vernachlässigt – spaltet durch die **LS**-Kopplung in drei Energieniveaus auf, in der in Abb. 61 skizzierten Weise.

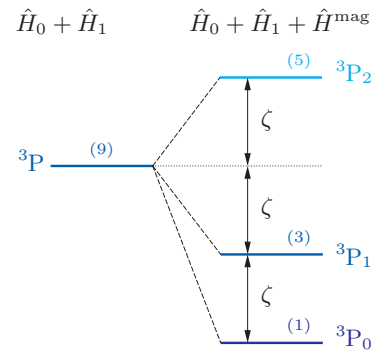


Abbildung 61: Aufspaltung des  $^3\text{P}$ -Terms (etwa beim Kohlenstoffatom in der Grundzustandskonfiguration  $1s^2 2s^2 3p^2$ ) in drei Komponenten. Die Zahlen in Klammern geben die Entartung des Energieniveaus an.

**GRUNDZUSTÄNDE VON ATOMEN**

Wie Abb. 62 zeigt, sind für leichte Atome wie Kohlenstoff die Energieunterschiede zwischen den Termen wesentlich größer als die Aufspaltung der Terme in Komponenten. Bei schweren Atomen kann die Aufspaltung der Terme in Komponenten allerdings dramatische Ausmaße annehmen (mehrere Tausend  $\text{cm}^{-1}$ ); in diesem Fall ist die **LS**-Kopplung allerdings keine gute Näherung mehr.

Die Diskussion von Mehrelektronenatomen unter Einbeziehung der interelektronischen Coulomb-Kräfte ist äußerst schwierig. Glücklicherweise gibt es aber einfache Faustregeln, die **Hundschen Regeln**, mit denen man die energetisch tiefstliegenden Terme und

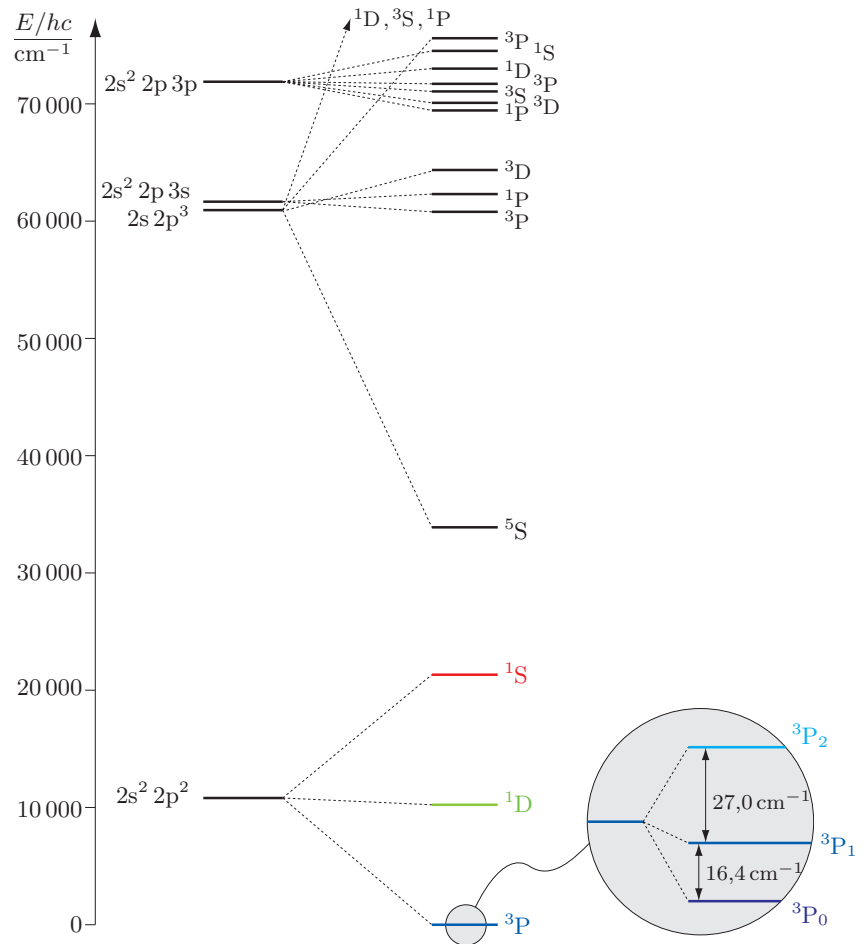


Abbildung 62: Aufspaltung von Konfigurationen (Eigenzustände von  $\hat{H}_0$ ) in Terme (Eigenzustände von  $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$ ) und Termkomponenten (Eigenzustände von  $\hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}^{\text{mag}}$ ) am Beispiel des Kohlenstoffatoms.



Termkomponenten einer Konfiguration bestimmen kann. Obwohl diese Regeln rein empirisch sind, führen sie oft zu vernünftigen Ergebnissen.

1. In ein und derselben Elektronenkonfiguration haben die Terme mit *maximalem*  $S$  die tiefste Energie.
2. Für eine gegebene Elektronenkonfiguration und festes  $S$  hat der Term mit *maximalem*  $L$  die tiefste Energie.
3. Innerhalb eines Terms hat jene Termkomponente die tiefste Energie, für welche
  - $J$  minimal ist, falls die Unterschale weniger als halb besetzt ist:  $J = |L - S|$ ;
  - $J$  maximal ist, falls die Unterschale mehr als halb besetzt ist:  $J = L + S$ .

**Beispiel.** Die Grundzustandskonfiguration von Kohlenstoff ist  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Die Mikrozustände mit dem größtmöglichen Wert für  $M_S$  sind diejenigen, bei denen für beide p-Elektronen  $m_s = +\frac{1}{2}$  gilt ( $\uparrow\uparrow$ ), also  $M_S = 1$ . Von diesen Mikrozuständen ist derjenige mit maximalem  $M_L$  gegeben durch

$$1s\uparrow\downarrow \quad 2s\uparrow\downarrow \quad 2p\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array},$$

und zwar haben wir hier  $M_L = 1$ . Damit ist  $S = 1$  der größtmögliche Wert für die Gesamtspindrehimpuls-Quantenzahl, und (innerhalb der Terme mit  $S = 1$ )  $L = 1$  der größtmögliche Wert für die Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl. Da die Unterschale 2p mit 2 Elektronen weniger als halb gefüllt ist, hat die Termkomponente mit  $J = |1 - 1| = 0$  die niedrigste Energie. Die Termkomponente des Grundzustandes von Kohlenstoff ist  ${}^3P_0$ .

## ATOMSPEKTREN

Im Rahmen der **LS**-Kopplung ergeben sich für *Einelektronen*-Dipolübergänge bei Atomen die folgenden *Auswahlregeln*:

$$\Delta S = 0 \tag{99}$$

Diese Auswahlregel gilt streng nur für die leichteren Atome. Bei schweren Atomen – bei welchen die **LS**-Kopplung ohnehin keine gute Näherung hergibt – gibt es oft starke Linien, die einem Übergang mit  $\Delta S \neq 0$  entsprechen. Die stärkste Linie im Spektrum von Quecksilber etwa entspricht dem Übergang  $6s^1P_1 \rightarrow 6p^3P_1$ .

Für das Elektron, das die Unterschale wechselt, gilt

$$\Delta l_i = \pm 1. \tag{100}$$

Bei *Mehrelektronenübergängen* gilt statt dessen die sogenannte **Laporte-Regel**: die Summe  $\sum_i l_i$  der Bahndrehimpuls-Quantenzahlen  $l_i$  muß die Parität wechseln (also gerade  $\rightarrow$  ungerade oder ungerade  $\rightarrow$  gerade).

Des weiteren gilt

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{aber } L = 0 \rightarrow 0 \text{ ist verboten}) \quad (101)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{aber } J = 0 \rightarrow 0 \text{ ist verboten}) \quad (102)$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{aber } M_J = 0 \rightarrow 0 \text{ ist verboten für } \Delta J = 0) \quad (103)$$

Auswahlregel (103) spielt nur eine Rolle bei Atomen in einem Magnetfeld; ohne Magnetfeld haben alle  $M_J$ -Zustände einer Termkomponente dieselbe Energie.

Das sogenannte **Grotrian-Diagramm** eines Atoms (Abb. 63, hier für Kohlenstoff) gibt eine volle Übersicht über die Energie aller spektroskopisch relevanter Terme (und evt. Termkomponenten) mit den beobachtbaren Übergängen.

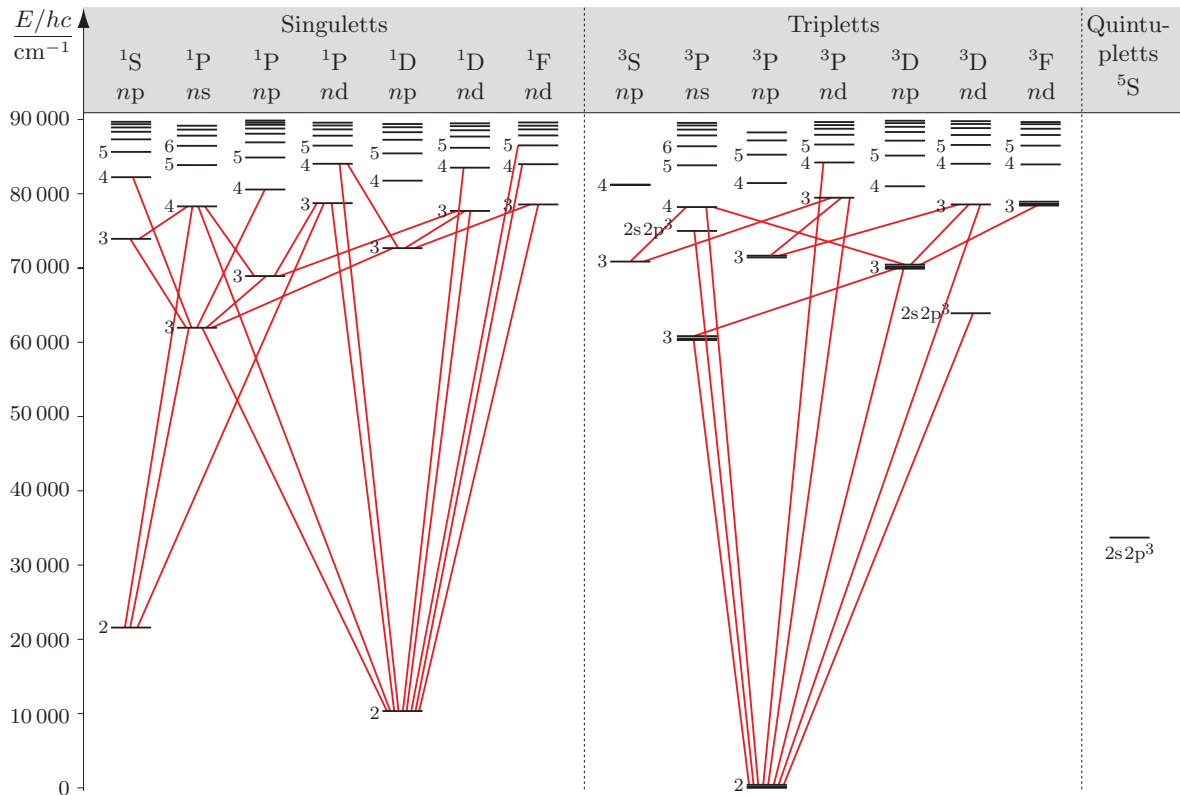


Abbildung 63: Grotrian-Diagramm des Kohlenstoffatoms. Es sind (bis auf einige wenige Ausnahmen) nur Terme aufgeführt, bei denen 5 besetzte Orbitale, d. h. alle besetzten Orbitale bis auf eines, zu der Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p$  gehören. Unter jedem Termsymbol bzw. neben den Energieniveaux ist die Unterschale des verbleibenden Orbitals angegeben. Die Aufspaltung der Terme in Komponenten ist so klein, daß man sie hier nicht darstellen kann.