
Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut
Bayerische Akademie der Wissenschaften
und
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8
D-85748 Garching
Rudolf.Gross@wmi.badw.de

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	xiii
I Physik der Atome und Moleküle	1
1 Einführung in die Quantenphysik	3
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes	4
1.1.2 Dualismus der Materie	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen	10
1.2.1 Wellenpakete	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation	13
1.2.3 Messprozess und Observable	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen	22
1.3.2 Operatoren	29
1.3.3 Erwartungswerte	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen	34
1.3.5 Zulässige Operatoren	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation	38
1.3.8 Anwendungen	40
1.4 Ununterscheidbarkeit	41
1.5 Fermionen und Bosonen	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik	52
2	Aufbau der Atome	57
2.1	Historisches	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen	63
2.3.1	Größe von Atomen	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse	65
2.4	Die Struktur von Atomen	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten	71
3	Das Einelektronenatom	81
3.1	Experimentelle Grundlagen	82
3.1.1	Spektralanalyse	82
3.1.2	Anregung von Atomen	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit	98
3.3.4	Der Drehimpuls	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit	113
3.3.6	Quantenzahlen	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	122
3.4	Der Elektronenspin	125
3.4.1	Experimentelle Fakten	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins	127

4	Das Wasserstoffatom	135
4.1	Experimentelle Befunde	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom	145
4.4	Die Lamb-Shift	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt	172
4.8	Der Stark-Effekt	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms	176
4.10	Vertiefungsthemen	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip	180
5	Wasserstoffähnliche Systeme	185
5.1	He^+ , Li^{++} und Be^{+++}	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope	187
5.3	Rydbergatome	188
5.4	Exotische Atome	191
5.4.1	Myonische Atome	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff	193
5.4.3	Positronium	194
5.5	Quarkonium	196
5.6	Exzitonen	196

6	Übergänge zwischen Energieniveaus	199
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung	211
6.3.3	Stoßverbreiterung	213
6.4	Übergangsmatrixelemente	217
6.4.1	Parität	219
6.4.2	Auswahlregeln	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen	234
7	Mehrelektronenatome	237
7.1	Das Heliumatom	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls	252
7.3.1	Die L-S - oder Russel-Saunders-Kopplung	252
7.3.2	Die j-j -Kopplung	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms	273
7.7.2	Alkalimetalle	275
7.7.3	Erdalkalimetalle	278
8	Angeregte Atomzustände	281
8.1	Einfachanregungen	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation	286
8.2.2	Innerschalenanregungen	287
8.3	Röntgenstrahlung	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung	308
9	Moleküle	313
9.1	Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — H_2 -Molekül	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen	332
9.2.4	Die Molekülbindung	334
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	336
9.4	Die Kernbewegung	340
9.4.1	Der starre Rotator	340
9.4.2	Molekülschwingungen	343
II	Wärme-statistik	349
10	Grundlagen der Wärmelehre	351
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht	352
10.1.1	Systeme	352
10.1.2	Phasen	352
10.1.3	Gleichgewicht	353
10.2	Zustandsgrößen	355
10.2.1	Definitionen	355
10.2.2	Die Temperatur	357
10.2.3	Der Druck	357
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl	358
10.2.5	Die Entropie	359
10.3	Die thermodynamischen Potenziale	360
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie	360
10.3.2	Innere Energie als Potenzial	360
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial	361
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial	361
10.3.5	Die Enthalpie	362
10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial	363
10.3.7	Die Maxwell-Relationen	364
10.3.8	Thermodynamische Stabilität	365
10.4	Die kinetische Gastheorie	367
10.4.1	Druck und Temperatur	367
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	368
10.4.3	Freiheitsgrade	369
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz	370

10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze	371
10.5.1	Energieformen	371
10.5.2	Energieumwandlung	373
10.5.3	Die Wärmekapazität	374
10.5.4	Zustandsänderungen	375
11	Statistische Beschreibung	377
11.1	Grundbegriffe der Statistik	379
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten	379
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung	380
11.2	Phasenraum und Verteilungen	382
11.2.1	Mikro- und Makrozustände	382
11.2.2	Der Phasenraum	382
11.2.3	Verteilungen	383
11.3	Das Spin-1/2 System	386
11.3.1	Die Magnetisierung	387
11.3.2	Entartung der Zustände	388
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung	390
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N	392
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems	393
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik	394
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel	396
11.5	Systeme in thermischem Kontakt	399
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial	406
11.6.1	Entropie	406
11.6.2	Statistische Definition der Temperatur	408
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potenzials	408
11.6.4	Der 3. Hauptsatz	409
11.6.5	Der 2. Hauptsatz	409
11.6.6	Wärmefluss	410
11.6.7	Teilchenfluss	411
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen	412
11.7	Der Zeitpfeil	415
11.8	Magnetische Kühlung	416

12 Verteilungsfunktionen	423
12.1 Repräsentative Ensemble	424
12.1.1 Abgeschlossenes System	424
12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	424
12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir	425
12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren	426
12.2.1 Der Gibbs-Faktor	428
12.2.2 Der Boltzmann-Faktor	428
12.3 Zustandssummen und Mittelwerte	431
12.3.1 Große Zustandssumme	431
12.3.2 Mittelwerte	431
12.3.3 Zustandssumme	433
12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften	436
12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen	438
12.4.1 Das ideale einatomige Gas	438
12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung	441
12.4.3 Der Gleichverteilungssatz	442
12.5 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	446
12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages	448
12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente	451
12.5.3 Die barometrische Höhenformel	453
12.5.4 Thermalisierung	454
13 Quantenstatistik	461
13.1 Identische Teilchen	462
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik	462
13.1.2 Quantenmechanischer Fall	462
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen	465
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung	465
13.2.2 Photonen-Statistik	468
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik	469
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik	472
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall	473
13.3 Die Zustandsdichte	477

13.3.1	Das freie Elektronengas	480
13.3.2	Das Photonengas	484
13.4	Vertiefungsthema:	
	Die Bose-Einstein Kondensation	487
13.4.1	Historische Entwicklung	487
13.4.2	Temperatur der Bose-Einstein Kondensation	488
13.4.3	Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats	494
13.4.4	Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation	498
13.4.5	Atomlaser und Kohärenz	500
III	Anhang	505
A	Rutherfordsche Streuformel	507
B	Krummlinige Koordinaten	512
C	\hat{L}_i, \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten	518
D	Vertauschungsrelationen \hat{L}_i, \hat{L}^2	520
E	Heliumatom	522
F	Literatur	525
G	SI-Einheiten	527
G.1	Geschichte des SI Systems	527
G.2	Die SI Basiseinheiten	529
G.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten	530
G.4	Vorsätze	532
G.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren	533
H	Physikalische Konstanten	537

Kapitel 7

Mehrelektronenatome

Wir wollen uns in diesem Kapitel mit Atomen beschäftigen, die *mehr als ein Elektron* in ihrer Hülle besitzen. Bei diesen Atomen treten neue Phänomene auf, die mit der gegenseitigen elektrostatischen und magnetischen Wechselwirkung der Elektronen zusammenhängen. Wir werden ferner berücksichtigen müssen, dass die Elektronen ununterscheidbar sind und eine bestimmte Austauschsymmetrie besitzen. Wir haben bereits in Abschnitt 1.6 gelernt, dass Elektronen als Spin-1/2 Teilchen einen antisymmetrischen Austausch zeigen.

Betrachten wir ein Mehrelektronenatom, so wäre es unsere Aufgabe, die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i,k=1; i < k}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_k|} + \sum_{i=1}^Z \Gamma(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (7.0.1)$$

zu lösen. Der erste Summand bezeichnet den kinetischen Anteil aller Elektronen plus die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern. Es handelt sich dabei um eine Summe von Einteilchenproblemen, die wir mit den bisher entwickelten Konzepten angehen könnten. Der zweite Summand wird nötig, da die Elektronen als geladene Teilchen miteinander wechselwirken. Der dritte Summand beinhaltet die Spin-Bahn- Wechselwirkung.¹ Das mathematische Problem, die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Mehrelektronen-Hamilton-Operators zu finden, ist einer analytischen Lösung nicht zugänglich. Mit modernen Rechnern ist es allerdings möglich, Mehrelektronenatome inklusive der relativistischen Korrekturen numerisch mit hoher Genauigkeit zu behandeln.

Wir werden im Folgenden skizzieren, wie man trotz der mathematischen Schwierigkeiten die charakteristischen Eigenschaften der Mehrelektronenatome durch geeignete Modelle und Annahmen beschreiben kann. Wir wollen dabei die grundsätzlichen Dinge anhand des einfachsten Mehrelektronenatoms – des Heliumatoms mit 2 Elektronen – klarmachen und dann das Aufbauprinzip für Atome mit einer größeren Elektronenzahl kennenlernen. Entscheidend wird dabei die Beachtung von Symmetrieprinzipien, wie der Austauschsymmetrie, und die richtige Kopplung der Drehimpulse der einzelnen Elektronen sein.

¹Dabei haben wir das tatsächliche physikalische System bereits angenähert. Im Grunde müssten wir die Wechselwirkung von Spin und Bahndrehimpuls in allen möglichen Kombinationen – also \mathbf{l}_i mit \mathbf{s}_j – erlauben. Der magnetische Wechselwirkungsterm wird zunächst vernachlässigt und erst in Abschnitt 7.3 aufgegriffen.

7.1 Das Heliumatom

Das Heliumatom besteht aus einem Kern mit Kernladungszahl $Z = 2$ und der Masse $m_K \simeq 4m_H$ und zwei Elektronen. Der Zustand der Elektronen kann durch die Wellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

beschrieben werden, die von den Ortskoordinaten der beiden Elektronen abhängt. Da $m_K > 7300m_e$, ist die effektive Masse

$$\mu = \frac{m_K m_e}{m_K + m_e}$$

in sehr guter Näherung gleich der Elektronenmasse m_e . Wir werden deshalb in allen folgenden Gleichungen die Elektronenmasse m_e benutzen und sie kurz mit m bezeichnen.

Die potentielle Energie der beiden Elektronen, die die Abstände r_1 und r_2 vom Kern und einen gegenseitigen Abstand $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ haben, beträgt

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) . \quad (7.1.1)$$

Der Operator der kinetischen Energie der beiden Elektronen ist im Schwerpunktsystem

$$\hat{E}_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2(\mathbf{r}_1) + \nabla_2^2(\mathbf{r}_2)) , \quad (7.1.2)$$

wobei der Operator ∇_i^2 auf die Koordinate \mathbf{r}_i wirkt. Damit erhalten wir die Schrödinger-Gleichung für das Heliumatom zu

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \end{aligned} \quad (7.1.3)$$

Der Term $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ in der potentiellen Energie bewirkt, dass das Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist, sondern vom Winkel α zwischen den Radiusvektoren der beiden Elektronen abhängt (siehe Abb. 7.1). Es gilt

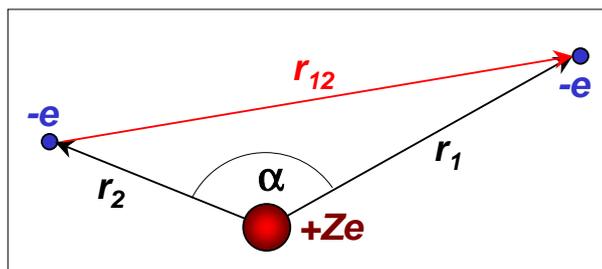


Abbildung 7.1: Heliumatom.

$$r_{12}^2 = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \alpha . \quad (7.1.4)$$

Ein wichtige Folge dieser Tatsache ist, dass wir jetzt nicht mehr wie beim Wasserstoffatom die Wellenfunktion in einen Radial- und einen Winkelanteil separieren können. Die Schrödinger-Gleichung ist deshalb nicht mehr analytisch lösbar. Diese Feststellung trifft natürlich auch auf Atome mit einer größeren Anzahl von Elektronen zu.

7.1.1 Die Zentralfeldnäherung

Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander verhindert eine Trennung des mathematischen Problems bezüglich der Variablen der Einzelelektronen. Als Ausgangspunkt weiterer Betrachtungen benutzen wir deshalb Modellsysteme, bei denen der Einfluss der restlichen Elektronen auf den Zustand eines bestimmten Elektrons i durch ein effektives, kugelsymmetrisches Zentralpotenzial $V_Z(r_i)$ beschrieben wird. Wir erhalten also eine Summe von Einteilchenoperatoren der Form

$$\hat{H}_Z = \sum_{i=1}^Z -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}_Z(r_i) , \quad (7.1.5)$$

wobei die Summe beim Heliumatom bis $Z = 2$ läuft. Alle über das Zentralfeld hinausgehenden Korrekturen sind als Störungen zu betrachten. Für das Helium wäre die Störung dann²

$$\hat{H}_{\text{kor}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} . \quad (7.1.6)$$

Die einfachste Näherung wäre diejenige, diesen Term einfach zu vernachlässigen. Wir könnten dann die Schrödinger-Gleichung durch einen Produktansatz $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2)$ lösen. Mit diesem Ansatz

²Für Atome mit einer größeren Anzahl von Atomen erhält man

$$\hat{H}_{\text{kor}} = \sum_{i,k=1;i < k}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \sum_{i=1}^Z \Gamma(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i,$$

wobei zusätzlich noch die Spin-Bahn-Kopplungsterme berücksichtigt wurden.

geht die Schrödinger-Gleichung in zwei getrennte Schrödinger-Gleichungen für die beiden Elektronen über. Berechnet man die Gesamtenergie des tiefsten Heliumzustandes, in dem sich beide Elektronen im Zustand mit $n = 1$ befinden, so erhält man

$$E_{\text{He}} = -2 \cdot Z^2 \cdot E_H = -2 \cdot 4 \cdot 13.6 \text{ eV} = -108.8 \text{ eV} .$$

Die experimentell gemessene Energie beträgt allerdings nur -78.93 eV . Das heißt, durch die Vernachlässigung der Wechselwirkung der beiden Elektronen erhalten wir einen Fehler von etwa 40%, was nicht tolerabel ist.

Eine wesentlich bessere Näherung erhalten wir, wenn wir berücksichtigen, dass sich jedes der beiden Elektronen in einem Potenzial bewegt, das sich aus dem Coulomb-Potenzial des Kerns mit $Z = 2$ und der im zeitlichen Mittel kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des anderen Elektrons zusammensetzt. Diese negative Ladung schirmt das Coulomb-Feld des Kerns teilweise ab. Dieses teilweise abgeschirmte Feld kann für das zweite Elektron wie ein Zentralfeld beschrieben werden, das durch eine *effektive Kernladung* $(Z - \Sigma) \cdot e$ erzeugt wird. Die Größe Σ bezeichnen wird als den *Abschirmparameter*.

Bei vollständiger Abschirmung durch das eine Elektron beträgt die Bindungsenergie des anderen Elektrons gerade noch $-E_H$, für das zweite Elektron beträgt die Bindungsenergie dagegen $-Z^2 E_H$. Somit erhält man unter dieser Annahme insgesamt die Bindungsenergie der beiden Elektronen im Heliumatom ($Z = 2$) zu

$$E_{\text{He}} = -E_H - Z^2 E_H = -5 E_H = -67.5 \text{ eV} .$$

Dieser Wert liegt wesentlich näher am experimentell bestimmten Wert von 79.93 eV .

Bei nur teilweiser Abschirmung des Coulomb-Feldes durch ein Elektron wird die Energie des Grundzustandes des Heliumatoms

$$E_{\text{He}} = -(Z - \Sigma)^2 E_H - Z^2 E_H . \quad (7.1.7)$$

Den experimentellen Wert von -78.983 eV erhält man gerade für $\Sigma = 0.656$. Die Tatsache, dass der Abschirmparameter für das Heliumatom zwischen 0 und 1 (bzw. zwischen 0 und $(Z - 1)$ für Atome mit einer größeren Zahl von Elektronen) liegen muss, lässt sich leicht einsehen. Wir wissen ja, dass das Elektron verschiedene Abstände vom Kern haben kann. Für sehr kleine Abstände wird das herausgegriffene Elektron in erster Linie das Kernpotenzial³

$$\phi_Z(r_i) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad r_i \rightarrow 0 \quad (7.1.8)$$

³Die Elektronen halten sich nur im zeitlichen Mittel in einem gewissen Abstand vom Kern auf. Man beachte in diesem Zusammenhang, dass sowieso nur die *s*-Elektronen eine am Kern endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweisen. Klassisch kann man sich die Situation so vorstellen, dass sich das herausgegriffene Elektron im Inneren einer Ladungsschale befindet, welche durch die Restelektronen erzeugt wird. Dieser Faraday-Käfig ist frei von Feldern, d.h. er besitzt ein konstantes Potenzial plus das $1/r$ -Potenzial des Kerns.

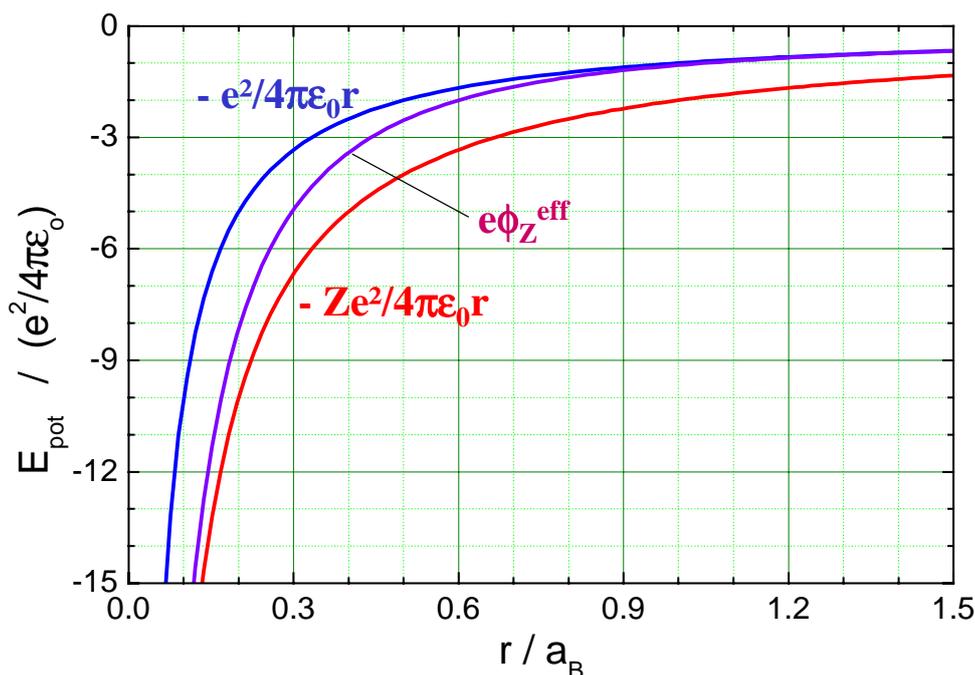


Abbildung 7.2: Effektive potentielle Energie $E_{\text{pot}}^{\text{eff}}(r) = e\phi_Z^{\text{eff}}(r)$ nach (7.1.12). Das effektive Potenzial interpoliert zwischen dem kernnahen Bereich ($\propto -1/r$) und dem Fernfeld ($\propto -Z/r$).

spüren. Dies würde einem Abschirmparameter $\Sigma = 0$ entsprechen. Für sehr große Abstände wird das Kernpotenzial durch die $Z - 1$ Restelektronen abgeschirmt. Wir erhalten also ein effektives Potenzial

$$\phi_Z(r_i) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad r_i \rightarrow \infty, \quad (7.1.9)$$

welches dem Potenzial eines Elektrons im Wasserstoffatom (bzw. einem Abschirmparameter $\Sigma = Z - 1$) entspricht.⁴ Zwischen den beiden Grenzen können wir einen glatten Übergang erwarten. Dies ist in Abb. 7.2 gezeigt. Mittelt man über verschiedene Abstände, so erhält man einen mittleren Abschirmparameter Σ .

Wir betrachten den Fall des Heliumatoms noch etwas genauer. Da die Ladungsverteilung des abschirmenden Elektrons e_2 , das sich im $1s$ -Zustand befinden soll, durch

$$\rho_2 = e \cdot \Psi_2^*(1s)\Psi_2(1s) \quad (7.1.10)$$

gegeben ist, erhalten wir für die potentielle Energie des anderen Elektrons

$$E_{\text{pot}}(r_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} - \int \int \int \frac{\Psi_2^* \Psi_2}{r_{12}} dV_2 \right). \quad (7.1.11)$$

⁴Diesen Fall hatten wir bereits im Zusammenhang mit den Rydbergatomen kennengelernt. Da hier ein Elektron einen Zustand mit sehr großer Quantenzahl und deshalb sehr großem mittleren Bahnradius besetzt, ist (7.1.9) eine sehr gute Näherung für das effektive Potenzial.

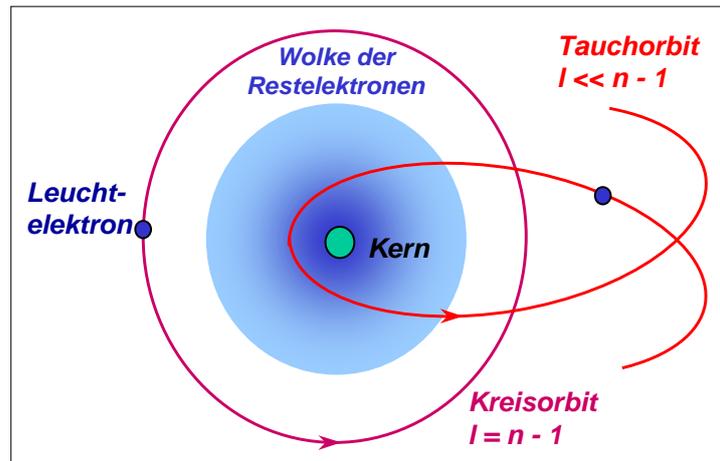


Abbildung 7.3: Zur Veranschaulichung der Aufhebung der l -Entartung mit Hilfe des Sommerfeldschen Modells. Für $l = n - 1$ haben wir es mit einem Orbital zu tun, das einer klassischen Kreisbahn sehr nahe kommt. Für $l \ll n - 1$ hingegen ist das Sommerfeldsche Orbit sehr stark elliptisch. Das Elektron kommt auf seiner "Tauchbahn" dem ungeschirmten Kern häufiger sehr nahe, was auf Grund der Attraktivität der Wechselwirkung zu einer Absenkung der Energieniveaus führt.

Nehmen wir an, dass die Ladungsverteilung des Elektrons e_2 nicht wesentlich durch die Anwesenheit des anderen Elektrons e_1 gestört wird, so erhalten wir (siehe Anhang E)

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}}(r_1) &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} - 2 \left(\frac{Z}{a_B} \right)^3 \int_{r_2} \frac{\exp(-2Zr_2/a_B)}{r_{12}} dr_2 \right) \\
 &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z-1}{r_1} + \left(\frac{Z}{a_B} + \frac{1}{r_1} \right) \exp(-2Zr_1/a_B) \right]. \quad (7.1.12)
 \end{aligned}$$

Es lässt sich leicht zeigen, dass diese potentielle Energie für $r_1 \rightarrow 0$ und $r_1 \rightarrow \infty$ die Grenzwerte (7.1.8) und (7.1.9) besitzt.

Aufhebung der l -Entartung

Die Einteilchenfunktionen des Hamilton-Operators (7.1.5) lassen sich, wie wir wissen, mit Hilfe der Quantenzahlen (n, l, m, m_s) klassifizieren. Die Hauptquantenzahl n ist dabei wie im Falle des Wasserstoffatoms über die Lösungen der Radialgleichung definiert. Zu jedem n gibt es Bahndrehimpulsquantenzahlen $l \leq n - 1$. Da wir es jetzt zwar mit einem kugelsymmetrischen, nicht aber mit einem einfachen $1/r$ -Potenzial zu tun haben, ist die l -Entartung aufgehoben. Die m -Entartung ist dagegen eine reine Folge der sphärischen Symmetrie des Potenzials und besteht somit weiterhin. Wir erhalten jetzt also

$$E_i = E_i(n, l). \quad (7.1.13)$$

Die Aufhebung der l -Entartung kann man sehr gut verstehen, wenn man beachtet, dass kleinere l eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe implizieren. Wir hatten diesen Sachverhalt auch im

Zusammenhang mit den Rydberg-Atomen (siehe Abschnitt 5.3) erwähnt: Orbitale mit $l = n - 1$ entsprechen am ehesten den klassischen Kreisbahnen. Für kleinere l folgt das Elektron im Sommerfeldschen Bild so genannten Tauchbahnen, bei denen es dem Kern sehr nahe kommt (siehe Abb. 7.3). Nahe beim Kern ist die Kernladung weniger abgeschirmt. Dies führt zu einer größeren Bindungsenergie und damit zu einer Absenkung der Energieniveaus.

7.1.2 Symmetrie der Wellenfunktion

Wir wollen uns jetzt etwas genauer mit den Lösungen der Zentralfeldnäherung beschäftigen. Kennen wir die Eigenfunktionen

$$\Psi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{r}_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, Z \quad (7.1.14)$$

zu den Einteilchen-Hamilton-Operatoren

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}_Z(r_i) , \quad (7.1.15)$$

für die dann

$$\hat{H}_i \Psi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{r}_i) = E_i \Psi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{r}_i) \quad (7.1.16)$$

gilt, so lässt sich leicht verifizieren, dass wir mit dem Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \Psi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z}(\mathbf{r}_Z) \quad (7.1.17)$$

auch eine Eigenfunktion zum Mehrteilchenoperator

$$\hat{H}_Z = \sum_{i=1}^Z \hat{H}_i \quad (7.1.18)$$

gefunden haben (vergleiche (7.1.5)).⁵ Die Gesamtenergie setzt sich dabei aus der Summe der Einzelenergien zusammen:

⁵Die Einteilchenwellenfunktionen selbst können dabei über die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung numerisch berechnet werden.

$$E_{\text{gesamt}} = \sum_{i=1}^Z E_i . \quad (7.1.19)$$

Wir betrachten nun wiederum die Situation für das Heliumatom. Um uns Schreibarbeit zu ersparen, bezeichnen wir die Quantenzahlen (n_1, l_1, m_1) und (n_2, l_2, m_2) für die beiden Elektronen e_1 und e_2 mit a und b . Nach (7.1.17) können wir die Wellenfunktion der beiden Elektronen für den Zustand, in dem sich e_1 im Zustand a und e_2 im Zustand b befindet, als

$$\Psi_{ab}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_2) \quad (7.1.20)$$

schreiben. Äquivalent dazu können wir die Wellenfunktion für den Zustand, in dem sich e_1 im Zustand b und e_2 im Zustand a befindet, als

$$\Psi_{ab}^{II}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \Psi_a(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_1) \quad (7.1.21)$$

schreiben.

Nun sind aber die beiden Elektronen nicht unterscheidbar. Das bedeutet, dass sich die Ladungsverteilung des Gesamtatoms bei einer Vertauschung der beiden Elektronen nicht ändern darf. Es muss also

$$|\Psi_{ab}^I|^2 = |\Psi_{ab}^{II}|^2 \Rightarrow \Psi_{ab}^I = \pm \Psi_{ab}^{II} \quad (7.1.22)$$

gelten, so dass bei nochmaliger Vertauschung wiederum der Ausgangszustand erhalten wird. Wie wir bereits in Abschnitt 1.6 gesehen haben, erfüllen die Produktfunktionen (7.1.20) und (7.1.21) diese Forderung nicht. Wir können aber durch die folgenden symmetrischen und antisymmetrischen Linearkombinationen aus (7.1.20) und (7.1.21)

$$\Psi_{ab}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (7.1.23)$$

$$\Psi_{ab}^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_2) - \Psi_a(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (7.1.24)$$

die Forderung (7.1.22) erfüllen, die aus der Ununterscheidbarkeit der beiden Elektronen resultiert. Der Faktor $1/\sqrt{2}$ resultiert aus der Normierungsbedingung $\int |\Psi_{ab}|^2 dV = 1$. Hierbei geht Ψ^s bei Vertauschung der Elektronen in sich über, während Ψ^a in $-\Psi^a$ übergeht. Die Funktionen Ψ^s und Ψ^a geben die Wahrscheinlichkeitsamplituden dafür an, dass sich ein Elektron im Zustand a und das andere in Zustand

b befindet. Wir wissen dabei aber nicht, welches der beiden Elektronen sich in a und welches sich in b befindet.

Wir haben bereits gesehen, dass wir für die Beschreibung des Gesamtzustandes des Elektronensystems den Spin der Elektronen berücksichtigen müssen. Dies haben wir dadurch getan, dass wir die Gesamtwellenfunktion als Produktfunktion aus Orts- und Spinfunktion ausgedrückt haben. Für Mehrelektronensysteme schreiben wir analog (vergleiche hierzu Abschnitt 1.6 und 3.4.2):

$$\Phi(a, b, S, M_S) = \Psi_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \sigma(S, M_S) . \quad (7.1.25)$$

Hierbei ist $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ der Gesamtspin mit $|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$ und $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$ die Gesamtspinorientierungsquantenzahl mit $S_z = M_S \hbar$.

Die Spinfunktion

Wir wissen, dass Elektronen den Spin $s = 1/2$ besitzen (z.B. aus dem Stern-Gerlach-Experiment). Die Orientierungsquantenzahl m_{s_i} kann deshalb nur die Werte $\pm 1/2$ annehmen. Diese beiden Einstellmöglichkeiten wollen wir durch die Spinfunktionen σ^+ und σ^- beschreiben. Wir wollen nun aus den Spinfunktionen der Einzelelektronen die Gesamtspinfunktion konstruieren.

Zum Spinzustand des Heliumatoms mit parallelem Spin der beiden Elektronen ($S = 1$) gehören die symmetrischen Spinfunktionen (siehe hierzu auch Abb. 7.4)

$$\sigma_1^s = \sigma^+(1) \cdot \sigma^+(2) \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = +1 \quad (7.1.26)$$

$$\sigma_2^s = \sigma^-(1) \cdot \sigma^-(2) \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = -1 . \quad (7.1.27)$$

Da die beiden Elektronen ununterscheidbar sind, müssen die beiden Zustände $(\sigma^+(1), \sigma^-(2))$ und $(\sigma^+(2), \sigma^-(1))$ als identisch angesehen werden. Analog zu (7.1.23) müssen wir die Linearkombination

$$\sigma_3^s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(1) \cdot \sigma^-(2) + \sigma^+(2) \cdot \sigma^-(1)] \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0 \quad (7.1.28)$$

verwenden. Hierbei ist $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ein Normierungsfaktor, damit $|\sigma^* \sigma| = 1$. Da der Gesamtspin \mathbf{S} drei räumliche Einstellmöglichkeiten $M_S = 0, \pm 1$ hat, nennen wir den $S = 1$ Zustand einen *Triplet-Zustand*.

Zum Spinzustand des Heliumatoms mit antiparallelem Spin der beiden Elektronen ($S = 0$) gehört die antisymmetrische Spinfunktion

$$\sigma^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(1) \cdot \sigma^-(2) - \sigma^+(2) \cdot \sigma^-(1)] \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0 . \quad (7.1.29)$$

Es gibt für den $S = 0$ Zustand nur einen möglichen Zustand, den wir *Singulett-Zustand* nennen.

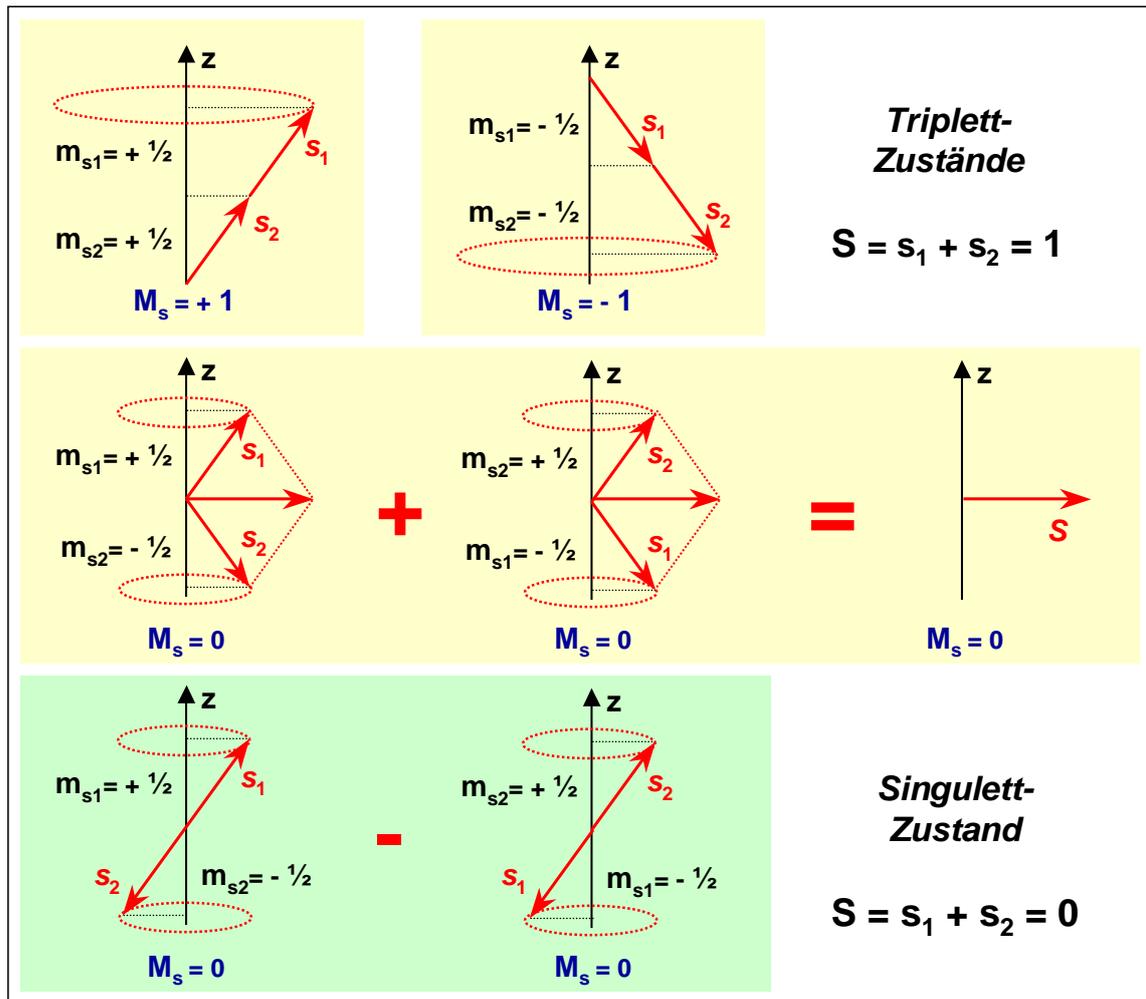


Abbildung 7.4: Vektormodell der drei Triplett-Zustände mit $S = 1$ und $M_S = 0, \pm 1$ und des Singulett-Zustands mit $S = 0$ und $M_S = 0$.

Das Pauli-Verbot

Die experimentelle Untersuchung der Spektren von Mehrelektronenatomen brachte das überraschende Ergebnis, dass es nur Atomzustände gibt, deren Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen ist (vergleiche hierzu Abschnitt 1.6.2). Befinden sich also z.B. die zwei Elektronen des Heliumatoms beide im gleichen Zustand $\Psi_{n,l,m}$, d.h. besitzen sie die gleichen Quantenzahlen (n, l, m) , so folgt aus (7.1.24) dass die antisymmetrische Ortsfunktion Null ist. Das bedeutet, dass das Atom durch eine bezüglich Elektronenvertauschung symmetrische Ortsfunktion beschrieben wird. Da die Gesamtwellenfunktion aber antisymmetrisch gegen Vertauschung sein muss, muss die Spinfunktion antisymmetrisch sein. Bei einer antisymmetrischen Spinfunktion unterscheiden sich die Projektionen $m_{s1}\hbar$ und $m_{s2}\hbar$ der Spins der beiden Elektronen in ihrem Vorzeichen, d.h. sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Quantenzahl m_s . Wir sehen also, dass zwei Elektronen, deren räumliche Quantenzahlen (n, l, m) gleich sind, sich in ihrer Spinquantenzahl m_s unterscheiden müssen.

Aufgrund dieser Überlegung und der experimentellen Befunde formulierte **Wolfgang Pauli** im Jahr 1925 folgendes verallgemeinerte Postulat, das für alle Fermionen, also Teilchen mit halbzahligem Spin (vergleiche hierzu auch Abschnitt 1.6.2), gilt:

Pauli-Verbot für Fermionen (äquivalente Formulierungen):

- Die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus mehreren Fermionen ist immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen.
- In einem abgeschlossenen System können deshalb keine zwei Fermionen existieren, die einen völlig identischen Satz (n, l, m, m_s) von Quantenzahlen besitzen.
- Ein Zustand mit den räumlichen Quantenzahlen (n, l, m) kann höchstens von zwei Elektronen besetzt werden, deren Spinquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ sich dann unterscheiden müssen.

Vertiefungsthema:

Erweiterung auf Atome mit Z Elektronen

Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ist die Funktion (7.1.17) mit allen anderen Funktionen äquivalent, die sich aus (7.1.17) durch Permutation der Ortsvariablen ergeben. Ein Beispiel für eine permutierte Funktion ist

$$\Psi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \Psi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{r}_Z) \cdot \Psi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z}(\mathbf{r}_1), \quad (7.1.30)$$

bei der das Elektron mit dem Label 1 seinen Einteilchenzustand mit dem Elektron mit dem Label Z vertauscht. Die Energie bleibt bei der Permutation unverändert. Es ist allgemein möglich, Eigenfunktionen zu derselben Energie über eine *Linearkombination permutierter Produkte* zu bilden. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen muss das Absolutquadrat der Funktionen invariant gegen Permutation sein, d.h. es muss

$$|\Psi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)|^2$$

gelten. Ferner muss aufgrund des Pauli-Prinzips, das ja für Elektronen als Spin $1/2$ Teilchen gilt, die Eigenfunktion bei Vertauschung zweier Teilchen antisymmetrisch sein. Diese Anforderungen können erfüllt werden, indem wir die Wellenfunktion in Form einer so genannten Slater-Determinante⁶ schreiben (vergleiche hierzu (1.6.9) in Abschnitt 1.6):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \frac{1}{Z!} \begin{vmatrix} \Psi_{n_1, l_1, m_1, m_{s_1}}(\mathbf{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_{n_1, l_1, m_1, m_{s_1}}(\mathbf{r}_Z) \\ \Psi_{n_2, l_2, m_2, m_{s_2}}(\mathbf{r}_1) & \Psi_{n_2, l_2, m_2, m_{s_2}}(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z, m_{s_Z}}(\mathbf{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z, m_{s_Z}}(\mathbf{r}_Z) \end{vmatrix}, \quad (7.1.31)$$

⁶Es sollte der Vollständigkeit halber gesagt werden, dass die Slater-Determinante eines Satzes von Einteilchenfunktionen den Lösungsraum des Mehrteilchen-Hamilton-Operators nicht vollständig aufspannt. Dazu sind im Prinzip unendlich viele Slater-Determinanten nötig.

In der Slater-Determinante werden die Elektronen entlang der Zeilen und die Einteilchenfunktionen entlang der Spalten permutiert.⁷ Wie wir aus der Mathematik wissen, ändert die Determinante bei Vertauschen von zwei Spalten oder zwei Zeilen ihr Vorzeichen. Auf die Spalten der Slater-Determinante angewandt garantiert diese Eigenschaft die Antisymmetrie der Wellenfunktion bei Teilchenpermutation. Des weiteren ist die Determinante Null, falls zwei Zeilen oder Spalten identisch sind. Dadurch wird das Pauli-Verbot erfüllt.

⁷Die Slater-Determinante stellt somit eine sehr kompakte Schreibweise für aus Einteilchenfunktionen generierte, antisymmetrisierte Mehrteilchenwellenfunktionen dar.

7.2 Numerische Methoden und Näherungsverfahren

Wir hatten bei der Behandlung des Heliumatoms in vorangegangenen Abschnitt darauf hingewiesen, dass eine exakte analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung für Vielelektronenatome wegen der nicht mehr kugelsymmetrischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen nicht möglich ist. Wir müssen deshalb numerische Methoden oder Näherungsverfahren einsetzen. Bei letzteren beginnt man mit einem vereinfachten Atommodell, das man zwar auch nicht analytisch behandeln kann, aber mit relativ geringem numerischem Aufwand lösen kann. Der Weg der Näherungsverfahren hat den Vorteil, dass er einen Einblick in die Größenordnung der vernachlässigten Effekte gibt, die man dann nachträglich wieder zum vereinfachten Modell hinzufügen kann.

7.2.1 Das Modell unabhängiger Elektronen

Mit jedem Elektron i der Elektronenhülle, das sich in einem Einteilchenzustand Ψ_{q_i} befindet, ist eine Ladungsverteilung

$$\rho(\mathbf{r}_i) = -e|\Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (7.2.1)$$

verbunden. Hierbei steht $q_i = n_i, l_i, m_i, m_{s_i}$ für die den Zustand charakterisierenden Quantenzahlen. Wie wir aus der Elektrostatik wissen, erzeugt diese Ladungsverteilung für andere geladene Teilchen am Ort \mathbf{r}_j ein Potenzial

$$\phi(\mathbf{r}_j) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{|\Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}} d^3 r_i, \quad (7.2.2)$$

wobei $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$. Damit erhalten wir für das Potential, dem ein willkürlich herausgegriffenes Elektron j auf Grund der Präsenz der anderen Elektronen ausgesetzt ist,

$$\phi_j(\mathbf{r}_j) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int_V \frac{|\Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}} d^3 r_i. \quad (7.2.3)$$

Mitteln wir dieses Potenzial über alle Winkel, so erhalten wir zusammen mit dem Kernpotenzial ein effektives, kugelsymmetrisches Zentralpotenzial $\phi_{\text{eff}}(r)$:

$$\phi_{j,\text{eff}}(r_j) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z}{r_j} - \left\langle \sum_{i \neq j} \int_V \frac{|\Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}} d^3 r_i \right\rangle \right]. \quad (7.2.4)$$

Hierbei bedeutet $\langle \rangle$ eine Mittelung über alle Winkel. In diesem Zentralpotential bewegt sich dann ein beliebig herausgegriffenes Elektron unabhängig vom momentanen Ort der anderen Elektronen. Wir haben dadurch das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert und können für dieses die Schrödinger-Gleichung lösen.

Die Lösungsfunktionen Ψ_{q_j} haben aufgrund der Kugelsymmetrie des effektiven Potenzials die gleichen Winkelanteile wie beim Wasserstoffatom, besitzen allerdings andere Radialanteile, da das Potenzial jetzt kein reines Coulomb-Potenzial mit $1/r$ -Abhängigkeit mehr ist. Mit Hilfe dieses *Einteilchenmodells* können wir jedem Elektron Energiezustände E_{n_i, l_i, m_i, m_s_i} zuordnen. Jeder dieser Zustände kann aufgrund des Pauli-Prinzips mit nur einem Elektron besetzt werden.

Es stellt sich nun die Frage, wie wir das effektive Potenzial erhalten können. Wir sehen aus (7.2.4), dass das Potenzial von den Lösungsfunktionen Ψ_{q_i} abhängt, die wir aber mit Hilfe des effektiven Potenzials durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erst bestimmen müssen. Wir haben es hier also mit einem *selbstkonsistenten Problem* zu tun. Derartige rückkoppelnde Probleme werden in der Regel mit Hilfe von Iterationsverfahren gelöst.

7.2.2 Das Hartree-Verfahren

In dem von **Douglas Rayner Hartree** (1897-1958) entwickelten Iterationsverfahren startet man mit einem kugelsymmetrischen Potenzial $\phi_{\text{eff}}^0(r)$, das die Abschirmung der Elektronen nur grob berücksichtigt. Dieses Potenzial könnte z.B. die Form

$$\phi_{\text{eff}}^0(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z}{r} - a \cdot e^{-br} \right] \quad (7.2.5)$$

schreiben. Diese nullte Näherung setzen wir dann in die Schrödinger-Gleichung für das j -te Elektron ein und berechnen die Wellenfunktionen $\Psi_{q_j}^0$ und die Energieeigenwerte $E_{q_j}^0$. Dies machen wir für alle N Elektronen. Die Energiezustände werden jetzt von niedrigen zu hohen Energiewerten besetzt, bis alle N Elektronen untergebracht sind.

Mit den Wellenfunktionen $\Psi_{q_i}^0$ können wir jetzt das effektive Potenzial für das j -te Elektron

$$\phi_{j,\text{eff}}^1(r_j) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z}{r_j} - \left\langle \sum_{i \neq j} \int \frac{|\Psi_{q_i}^0(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}} d^3r_i \right\rangle \right] \quad (7.2.6)$$

in 1. Näherung berechnen, das durch alle Elektronen $i \neq j$ und das Kernpotenzial erzeugt wird. Durch Einsetzen dieses Potenzials in die Schrödinger-Gleichung erhalten wir man die Wellenfunktionen und die Energieeigenwerte in 1. Näherung. Dieses Verfahren wiederholen wir iterativ so lange, bis zwischen den Wellenfunktionen und Energieeigenwerten der n -ten und $(n+1)$ -ten Ordnung nur noch eine genügend kleine Abweichung vorliegt. Wir haben dann eine *selbstkonsistente Lösung* des Problems gefunden. Das Verfahren wird mit *Hartree-Verfahren* bezeichnet. Der entscheidende Punkt des Verfahrens ist, dass die gesamte Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ eines Atoms mit N Elektronen auf das Produkt $\Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(\mathbf{r}_N)$ von Einteilchenwellenfunktionen zurückgeführt wird.

Wir haben bei der obigen Argumentation nicht beachtet, dass die Wellenfunktionen antisymmetrisch bzgl. der Permutation von Teilchen sein müssen. Setzen wir als Lösungen nicht einfache Produkte sondern Slater-Determinanten an, so ist folgende Gleichung selbstkonsistent zu lösen:⁸

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + e\phi_{j,\text{eff}}(r_j) \right] \Psi_{q_j}(\mathbf{r}_j) + \sum_{j,j \neq i} \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \Psi_{q_i}^*(\mathbf{r}_i) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_{q_j}(\mathbf{r}_j) d^3r_i \right] \cdot \Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i) = E \Psi_{q_j}(\mathbf{r}_j) . \quad (7.2.7)$$

Der zusätzlich zur Hartree-Gleichung auftretende Term heißt *Austauschterm*.⁹ Der Austauschterm ist so konstruiert, dass die Coulomb-Abstoßung von Elektronen im gleichen Spinzustand gegenüber solchen in antiparallelen Zuständen verstärkt wird. Die Lösung erfolgt wieder iterativ. Das Verfahren heißt *Hartree-Fock-Verfahren*.¹⁰

In der modernen Physik wird zur Bestimmung von Elektronenverteilungen in Atomen, Molekülen und Festkörpern heute im verstärkten Maße die *Dichtefunktionalmethode* benutzt.¹¹

⁸Eine Ableitung kann in Lehrbüchern der Theoretischen Physik gefunden werden.

⁹siehe z.B. F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer Verlag, Berlin (1993).

¹⁰siehe z.B. H. Friedrich, *Theoretische Atomphysik*, Springer Verlag, Berlin (1994).

¹¹Für die Entwicklung dieser Methode wurde 1998 der Nobelpreis für Chemie an Walter Kohn, University of California at Santa Barbara, USA, und Professor John A. Pople, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA, vergeben. Beide Wissenschaftler haben die grundlegenden Beiträge zur Entwicklung von Verfahren geliefert, die das theoretische Studium der Eigenschaften von Molekülen und chemischen Prozessen erlauben. Würdigung: "to Walter Kohn for his development of the density-functional theory and to John Pople for his development of computational methods in quantum chemistry."

7.3 Der Gesamtdrehimpuls

Bei Atomen mit mehreren Elektronen müssen wir außer der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen und mit dem positiv geladenen Atomkern auch magnetische Wechselwirkungen berücksichtigen. Diese basieren auf den magnetischen Momenten der Elektronen und des Atomkerns und bewirken wie beim Einelektronenatom eine Aufspaltung der Energieniveaus in verschiedene Feinstrukturkomponenten. Im Gegensatz zum Einelektronenatom, wo wegen $s = 1/2$ nur zwei Feinstrukturkomponenten (*Dublett*) auftreten, können es bei Mehrelektronenatomen weit mehr sein. Man spricht dann von einem *Multiplett*.

Haben wir z.B. zwei Elektronen in der $2s$ -Unterschale und 3 Elektronen in der $2p$ -Unterschale, so liegt die Elektronenkonfiguration $2s^2 2p^3$ vor. Der Gesamtzustand hängt nun davon ab, wie die Drehimpulse der einzelnen Elektronen koppeln.

Wir werden folgende Nomenklatur verwenden:

Gesamtdrehimpulse aller Elektronen:	$\mathbf{L}, \mathbf{J}, \mathbf{S}$
zugehörige Quantenzahlen:	L, J, S
Drehimpulse der einzelnen Elektronen:	$\mathbf{l}, \mathbf{j}, \mathbf{s}$
zugehörige Quantenzahlen:	l, j, s

7.3.1 Die L-S- oder Russel-Saunders-Kopplung

Wenn sowohl die Kopplungsenergie zwischen den Bahndrehimpulsen der einzelnen Elektronen als auch die Kopplungsenergie zwischen den einzelnen Spins der Elektronen groß ist gegenüber der Kopplungsenergie zwischen dem Spin- und Bahnmoment, d.h. wenn gilt

$$W_{l_i, l_k} = A_{ik} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_k, \quad W_{s_i, s_k} = B_{ik} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_k \gg W_{l_i, s_i} = C_{ii} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (7.3.1)$$

dann koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse und Spins zu einem Gesamtdrehimpuls bzw Gesamtspin

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad |\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad (7.3.2)$$

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar. \quad (7.3.3)$$

Der Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle ist dann

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad |\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar. \quad (7.3.4)$$

Dieser Grenzfall der Drehimpuls-Kopplung heißt *Russel-Saunders-Kopplung* (siehe Abb. 7.5a).

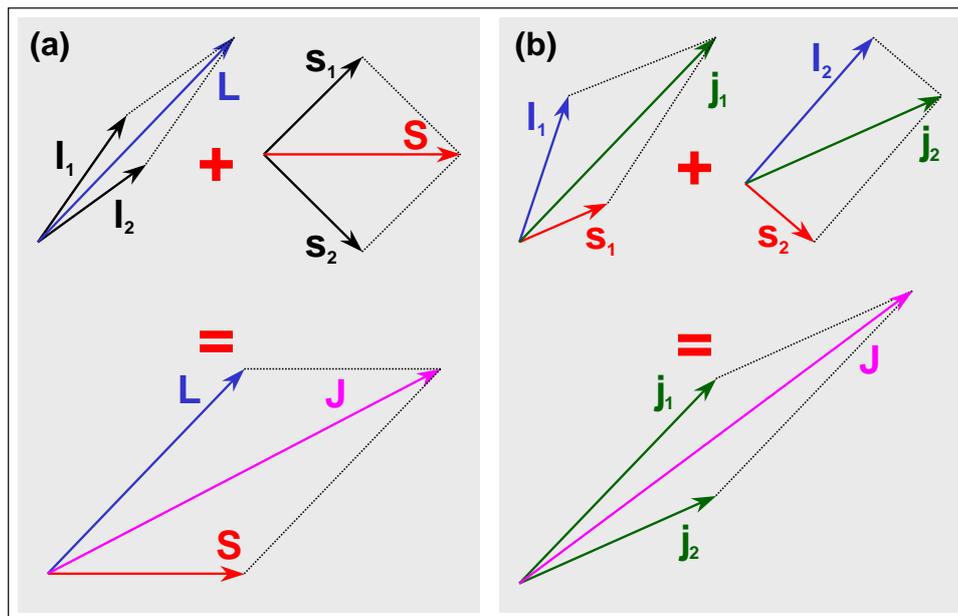


Abbildung 7.5: Vektormodell der L-S-Kopplung (a) und der j-j-Kopplung (b).

Das Zustandekommen der L-S-Kopplung können wir uns folgendermaßen klar machen. Die einzelnen Elektronen der Hülle unterliegen nicht nur dem Zentralfeld des Kerns, sondern es existiert auch eine gegenseitige Coulomb-Abstoßung (siehe Hartree-Verfahren). Ist letztere groß gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung für jedes einzelne Elektron, dann sind Spin- und Bahnmomente als getrennte Systeme zu betrachten, die jeweils zu einem Gesamtsystem koppeln. Die Russel-Saunders-Kopplung hat also folgende Hierarchie der Wechselwirkungsenergien im Atom zur Voraussetzung:

1. Hauptbeitrag ist die Coulomb-Energie jedes Elektrons im Zentralfeld des Kerns.
2. An zweiter Stelle kommt die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander.
3. An dritter Stelle rangiert die Wechselwirkungsenergie von Spin s_i und Bahndrehimpuls l_i .

Diese Hierarchie bewirkt, dass die Feinstrukturaufspaltung klein gegenüber dem energetischen Abstand von Termen mit verschiedenen Werten der Quantenzahlen L bzw. S ist. Man sieht deshalb im Spektrum eine deutliche Multiplett-Struktur von eng benachbarten Feinstrukturkomponenten. Abb. 7.6 zeigt die Vektordiagramme der Kopplungsmöglichkeiten zweier p -Elektronen ($l_1 = l_2 = 1$, $s_1 = s_2 = 1/2$). Für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl L sind die Werte zwischen $l_1 + l_2 = 2$ und $l_1 - l_2 = 0$, also $L = 0, 1, 2$ möglich. Analog gilt für die Gesamtspinquantenzahl $S = 0, 1$. Wir erkennen aus der Abbildung, dass die Parallelstellung zweier Drehimpulse niemals möglich ist, während eine antiparallele Einstellung erlaubt ist. Es ergeben sich bereits für den in Abb. 7.6 gezeigten einfachen Fall viele Werte für L und S . Die daraus resultierenden Werte für J sind in Tabelle 7.1 gezeigt.

7.3.2 Die j-j-Kopplung

Wenn sowohl die Kopplungsenergie zwischen den Bahndrehimpulsen der einzelnen Elektronen als auch die Kopplungsenergie zwischen den einzelnen Spins der Elektronen klein ist gegenüber der Kopplungsenergie zwischen den Spin- und Bahnmoment, d.h. wenn gilt

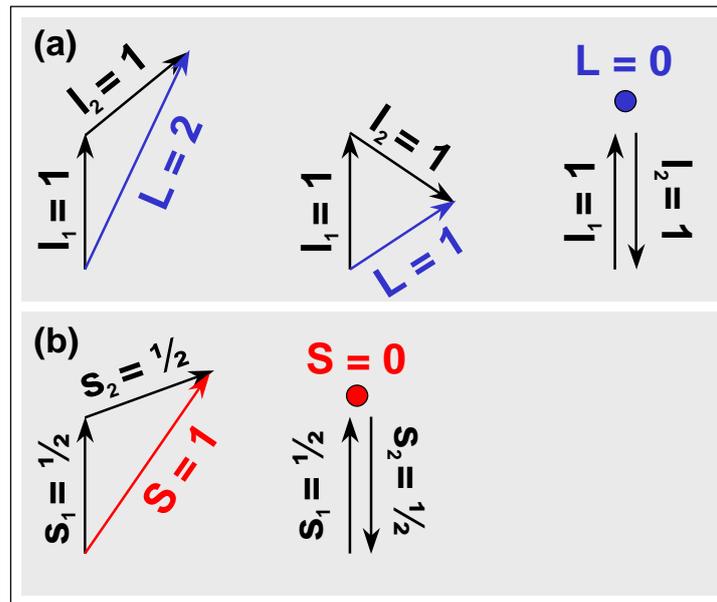


Abbildung 7.6: (a) Kopplungsmöglichkeiten (schematisch) zweier Bahndrehimpulse $l_1 = l_2 = 1$ (p^2 -Konfiguration) und (b) zweier Elektronenspins $s_1 = s_2 = 1/2$.

$$W_{l_i, l_k} = A_{ik} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_k, \quad W_{s_i, s_k} = B_{ik} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_k \ll W_{l_i, s_i} = C_{ii} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (7.3.5)$$

dann koppeln die Bahndrehimpulse \mathbf{l}_i und Spins \mathbf{s}_i der einzelnen Elektronen zuerst zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{j}_i des Einzelelektrons, die dann anschließend zu dem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} der Elektronenhülle koppeln. Es gilt dann

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i \quad \mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i. \quad (7.3.6)$$

Dieser Kopplungsfall heißt **j-j-Kopplung** (siehe Abb. 7.5b).

Ob im Einzelfall **L-S-** oder **j-j-Kopplung** vorliegt, hängt von den involvierten Wechselwirkungsenergien ab. Wir haben bereits gelernt (siehe (4.3.25) in Abschnitt 4.3.4), dass die Feinstrukturaufspaltung, welche ein Maß der Kopplung von \mathbf{l}_i und \mathbf{s}_i ist, proportional zu Z^4/n^3 ansteigt, während der Abstand der Terme mit unterschiedlichem L nur mit Z^2/n^3 anwächst. Die Feinstrukturaufspaltung ist also umso größer je größer Z ist. Die **j-j-Kopplung** tritt deshalb bei schweren Atomen auf. Gegenüber der Hierarchie der Wechselwirkungsenergien bei der Russel-Saunders-Kopplung sind hier 2. und 3. vertauscht. Ist die Spin-Bahn-Kopplung für jedes einzelne Elektron groß gegenüber der Coulomb-Abstoßung der einzelnen Elektronen, so dürfen Spin- und Bahnmomente der Elektronen nicht mehr als getrennte Systeme betrachtet werden. Vielmehr bildet jedes einzelne Elektron aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung ein getrenntes Drehimpulssystem. Die Gesamtdrehimpulse \mathbf{j}_i der einzelnen Elektronen koppeln dann zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} der Elektronenhülle.

Da bei **j-j-Kopplung** die Quantenzahlen L und S keine guten Quantenzahlen mehr sind, ist das Spektrum bei Vorliegen einer **j-j-Kopplung** sehr komplex. Wir wollen uns im Folgenden nur mit dem einfacheren Fall der **L-S-Kopplung** befassen.

7.3.3 Termschema bei L-S-Kopplung

Bei Vorliegen der L-S-Kopplung führt eine Elektronenkonfiguration mit Gesamtbahndrehimpuls \mathbf{L} und Gesamtspin \mathbf{S} je nach Kopplung von \mathbf{L} und \mathbf{S} zu \mathbf{J} zu verschiedenen Feinstrukturkomponenten, die sich nur in ihrer Quantenzahl J unterscheiden. Wir müssen jetzt überlegen, wie die zulässigen Werte des Gesamtdrehimpulses J zu bilden sind. Die Orientierungsquantenzahlen m_j folgen dann automatisch.

Beim Wasserstoffatom war die Situation sehr einfach. Hier war nur $j = l \pm s = l \pm 1/2$ möglich, da für ein einzelnes Elektron immer $s = 1/2$ ist. Die Verallgemeinerung auf Vielelektronenatome ist offenkundig. Es gilt, dass J die Werte zwischen

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad (7.3.7)$$

in ganzzahligen Schritten annehmen kann. Da J nicht negativ sein kann, $L < S$ aber vorkommen kann, muss das Absolutzeichen in (7.3.7) verwendet werden. Die Anzahl der verschiedenen möglichen J -Werte gibt dann die Zahl der Feinstrukturkomponenten an. Gleichung (7.3.7) zeigt, dass die Zahl k der Feinstrukturkomponenten durch die kleinere der beiden Zahlen $(2S + 1)$ und $(2L + 1)$ gegeben ist, da es bei vorgegebenem L und S genauso viele Kopplungsmöglichkeiten $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$ gibt.

Spektroskopische Notation

Es ist offenbar notwendig, eine geeignete Nomenklatur einzuführen, mit der die Vielzahl der möglichen Zustände klassifiziert werden kann. Dazu dienen die *spektroskopischen Symbole* (vergleiche hierzu die bei der Diskussion des Wasserstoffs eingeführte Notation für Eielektronenatome in Abschnitt 4.3.4)

1. Zur Benennung der Quantenzahl L des Gesamtdrehimpulses benutzen wir zunächst die bekannte Buchstabensequenz S, P, D, F, \dots . Wir benutzen hierbei große Buchstaben, um sie von den Symbolen s, p, d, f, \dots der Bahndrehimpulsquantenzahlen l_i der einzelnen Elektronen zu unterscheiden.
2. Die Zahl k der Feinstrukturkomponenten, also die Zahl der möglichen Werte von J , ist $2S + 1$ bzw. $2L + 1$, je nachdem welche der beiden Zahlen kleiner ist. Falls $L < S$ existieren also nur $2L + 1$ Werte von J statt $2S + 1$. Trotzdem wird hier zur Kennzeichnung des Zustandes weiterhin $2S + 1$ verwendet. Dies tun wir deshalb, um eine Aussage über S in der spektroskopischen Notation machen zu können. Die Zahl $2S + 1$ bezeichnen wir als *Multiplizität* und setzen sie als Hochzahl dem Buchstabensymbol der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl voraus. Einen Zustand mit Multiplizität 1 bezeichnen wir als *Singulett*, mit 2 als *Dublett*, mit 3 als *Triplet*, mit 4 als *Quartett*, usw. Falls $L < S$ sprechen wir von einer nicht *vollständig entwickelten Multiplizität*, da jetzt statt $2S + 1$ nur noch $2L + 1$ Werte für J möglich sind.
3. Schließlich benötigen wir zur Charakterisierung des Zustandes die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses. Man schreibt den Wert von J als Index rechts unter das Buchstabensymbol des Gesamtbahndrehimpulses.

Insgesamt ergibt sich damit folgende spektroskopische Notation:

$${}^{2S+1}L_J \quad L = S, P, D, F, \dots \quad (7.3.8)$$

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass diese Notation natürlich L-S-Kopplung voraussetzt.

Elektronen- konfiguration	Drehimpulsquantenzahlen			Spektroskopische Symbole
	L	S	J	
s	0	1/2	1/2	$^2S_{1/2}$
s ²	0	0	0	1S_0
	0	1	1	3S_1
sp	1	0	1	1P_1
	1	1	0,1,2	3P_0 3P_1 3P_2
p ²	0	0	0	1S_0
	1	1	0,1,2	3P_0 3P_1 3P_2
	2	0	2	1D_2
	0	1	1	3S_1
	1	0	1	1P_1
	2	1	1,2,3	$^3D_{1,2,3}$

Tabelle 7.1: Mögliche Gesamtdrehimpulse und spektroskopische Symbole für verschiedene Elektronenkonfigurationen. Die rot markierten Terme sind aufgrund des Pauli-Prinzips für $n_1 = n_2$ verboten.

7.3.4 Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata

In Tabelle 7.1 sind Kopplungsmöglichkeiten der Drehimpulse für einige einfache Fälle dargestellt. Es ist wichtig festzuhalten, dass einige Zustände für gleiche Hauptquantenzahl ($n_1 = n_2$) der beiden Elektronen in Tabelle 7.1 aufgrund des Pauli-Prinzips verboten sind. So ist z.B. der 1P_1 -Zustand der p^2 Elektronenkonfiguration nicht erlaubt. Da die Spins einen Singulett-Zustand mit antisymmetrischer Wellenfunktion bilden, muss die Ortsfunktion symmetrisch gegen Vertauschung der beiden Elektronen sein. Für $m_{l_1} = 1$ und $m_{l_2} = 0$ kann es aber keine symmetrische Wellenfunktion geben. Da $-J \leq m_J \leq +J$ gibt es für die fünf erlaubten Terme $^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2$ der p^2 Konfiguration insgesamt 15 mögliche Zustände (siehe Tabelle 7.2).

L	S	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}	M_S	M_J	Term
0	0	0	0	+ 1/2	- 1/2	0	0	1S_0
1	0	0	-1	+ 1/2	+ 1/2	+1	0	3P_0
1	1	+1	-1	+ 1/2	+ 1/2	+1	+1	3P_1
		+1	0	- 1/2	- 1/2	-1	0	
		+1	-1	- 1/2	- 1/2	-1	-1	
1	1	+1	0	+ 1/2	+ 1/2	+1	+2	3P_2
		+1	-1	+ 1/2	+ 1/2	+1	+1	
		0	0	+ 1/2	- 1/2	0	0	
		+1	-1	- 1/2	- 1/2	-1	-1	
2	0	0	-1	- 1/2	- 1/2	-1	-2	1D_2
		0	-1	- 1/2	- 1/2	-1	-2	
		0	-1	+ 1/2	- 1/2	0	+1	
		-1	-1	+ 1/2	- 1/2	0	0	

Tabelle 7.2: Mögliche Zustände der Konfiguration np^2 mit Quantenzahlen $L, S, m_{l_1}, m_{l_2}, m_{s_1}, m_{s_2}, M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$ und $M_J = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{s_1} + m_{s_2}$ für gleiche Hauptquantenzahlen $n_1 = n_2$ der beiden p -Elektronen.

In Abb. 7.7 sind als Beispiel die möglichen Atomterme der p^2 -Elektronenkonfiguration gezeigt. Die durch das Pauli-Prinzip verbotenen Zustände sind wiederum rot markiert.

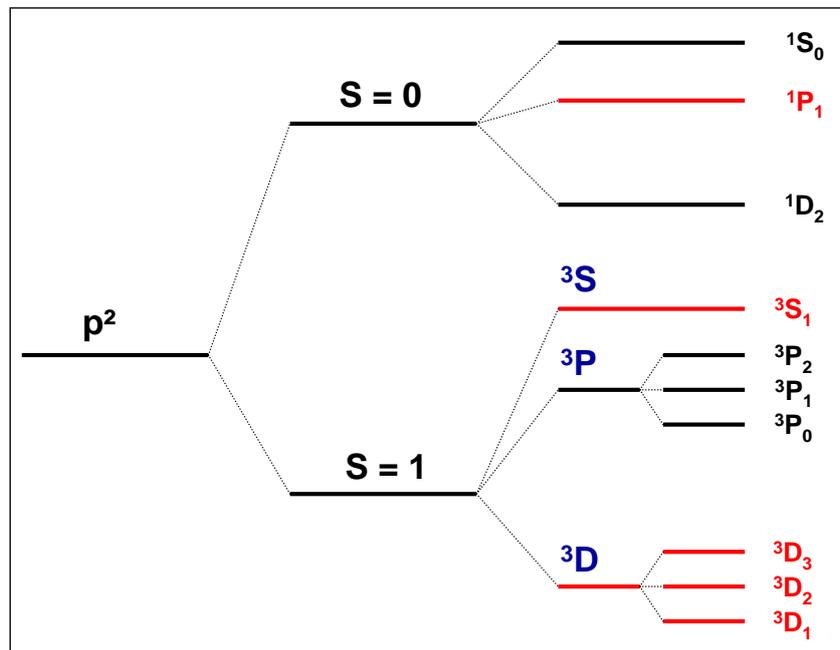


Abbildung 7.7: Mögliche Atomterme der p^2 -Konfiguration. Die rot markierten Terme sind aufgrund des Pauli-Prinzips verboten.

7.4 Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hund'sche Regeln

Wir haben gesehen, dass durch die Kopplung der Drehimpulse eine Vielzahl von möglichen Termen für eine bestimmte Elektronenkonfiguration möglich ist. Ein Beispiel für die p^2 -Konfiguration wurde in Tabelle 7.1 gezeigt. Einer der vielen elektronischen Zustände muss der energetisch tiefste sein, den dann das Atom im Grundzustand einnimmt. Aus spektroskopischen Daten vieler Atome wurden von **Friedrich Hund**¹² die folgenden Regeln für das Auffinden des Grundzustandsterms aufgestellt:

Friedrich Hund (1896 - 1997) :

Friedrich Hund wurde 1896 in Karlsruhe geboren. Er studierte Mathematik, Physik und Geographie in Göttingen und Marburg und promovierte und habilitierte sich bei Born in Göttingen. Er war Privatdozent für theoretische Physik in Göttingen (1925) und wurde Professor in Rostock (1927). 1929 kam er nach Leipzig als enger Kollege Heisenbergs. Er war anschließend Professor in Jena (1946), Frankfurt (1951) und ab 1956 wieder in Göttingen an. Insgesamt wurden mehr als 100 Schriften und Aufsätze von Hund veröffentlicht.

Friedrich Hund starb 1997 in Göttingen.



1. Für abgeschlossene Schalen und Unterschalen gilt: $L = 0$, $S = 0$ und somit auch $J = 0$.

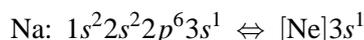
Bei geschlossenen Schalen sind alle Orbitale mit gleichem l aber unterschiedlichem m doppelt besetzt. Damit ist

$$M = \sum_{i=1}^{2l+1} m_i = \sum_{i=-m}^m i = 0 .$$

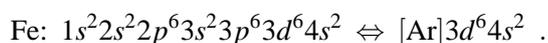
Andere M sind nicht zu verwirklichen. Daraus folgt wegen $L = M_{\max}$ unmittelbar $L = 0$. Das analoge Argument gilt für S .

Die Überlagerung der Wellenfunktionen von geschlossenen Schalen führt auf eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Die zugehörige spektroskopische Notation lautet: 1S_0 . Wir haben es mit einem Singulett-Zustand zu tun, d.h. der Zustand besitzt wegen $J = L$ keine Feinstruktur.

Diese Regel erlaubt es, in anderen Elektronenkonfigurationen sich auf die Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen zu beschränken, um die Werte für L , S und J festzulegen. Man schreibt dann die Elektronenkonfiguration oft so, dass man nur die abgeschlossene Edelgaskonfiguration und die Konfiguration der offenen Schale angibt. Zum Beispiel:



oder



¹²Friedrich Hund (1896-1997). Nobelpreis für Physik im Jahre 1945 für seine bahnbrechenden Beiträge in der Quantenmechanik und Molekülphysik.

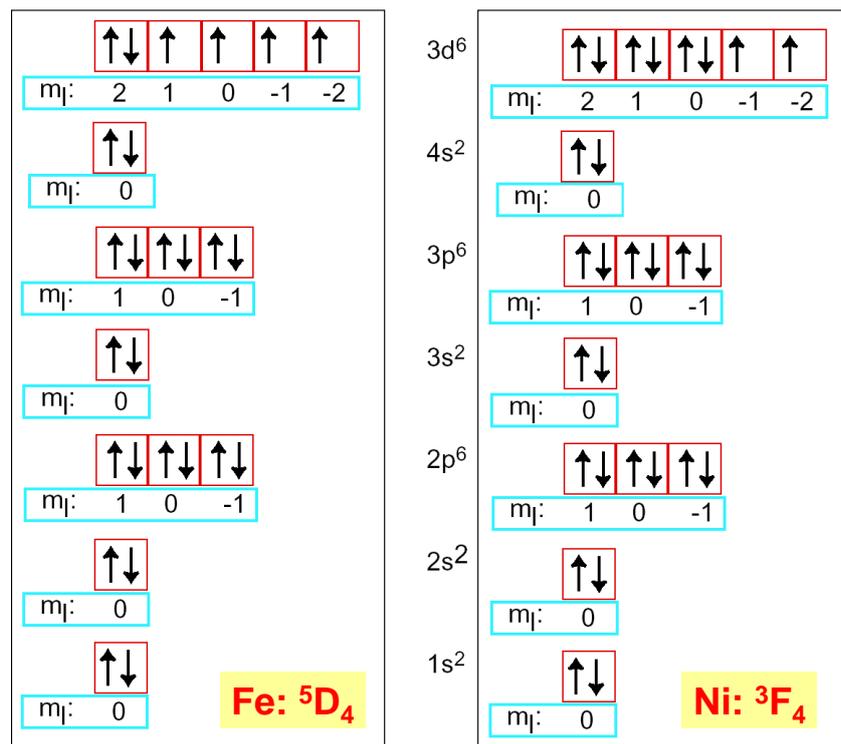


Abbildung 7.8: Grundzustand der Übergangsmetalle Eisen und Nickel entsprechend den Hund'schen Regeln.

2. In einer offenen s -, p -, d - oder f -Unterschale liegen die Zustände mit maximalen S energetisch am tiefsten.

Aufgrund dieser Regel werden zuerst alle mit dem Pauli-Prinzip verträglichen Ortsorbitale einfach besetzt, wodurch alle Spins parallel ausgerichtet werden können. Die zweite Hund'sche Regel wird verständlich, wenn man beachtet, dass bei Elektronen in unterschiedlichen Ortsorbitalen der mittlere Abstand maximiert und damit die Coulomb-Wechselwirkung minimiert wird. Die Multiplizität (Anzahl der verschiedenen mit S und L kompatiblen J -Werte) wird somit maximal. Da es zu S und L die möglichen J -Werte $|L - S|, \dots, L + S$ gibt, haben wir es mit Multipletts zu tun, deren Dimension für $S \leq L$ durch $2S + 1$ und für $S > L$ durch $2L + 1$ festgelegt ist.

3. Für die Terme mit maximalen S liegen die Terme mit maximalen L am tiefsten.

Die zu einer Unterschale, d.h. zu einem l gehörenden m -Zustände werden also so aufgefüllt, dass die Elektronen mit Spin- \uparrow zuerst in das Orbital $m = l$, dann in das Orbital $m = l - 1$ usw. gesetzt werden. Sind alle Orbitale einfach besetzt, so wird die Prozedur mit dem komplementären Spinzustand (Spin- \downarrow) wiederholt.

Beispiel Kohlenstoff: Die $1s$ - und $2s$ -Unterschalen sind mit jeweils 2 Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt. Die Schalen sind abgeschlossen und tragen weder Spin noch Bahndrehimpuls. Wir haben es mit der Elektronenkonfiguration des Berylliums zu tun. Es verbleiben zwei weitere Elektronen. Deren Spins sind parallel ausgerichtet und besetzen die p -Orbitale mit $m = 1$ und $m = 0$. Dies ergibt einen Gesamtspin $S = 1$ und Gesamtbahndrehimpuls $L = 1$.

4. Ist die s -, p -, d - oder f -Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit $J = |L - S|$ den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit $J = L + S$.

Beim Wasserstoffatom hatten wir gelernt, dass die Zustände mit dem kleinsten j energetisch am tiefsten lagen. Im klassischen Bild war dies eine Folge der Tatsache, dass für ein negativ geladenes

Teilchen das durch die Bahnbewegung erzeugte Magnetfeld so geartet ist, dass sich der Spin darin antiparallel zum Bahndrehimpuls ausrichten möchte. Das beim Wasserstoff festgestellte Verhalten finden wir auch bei Mehrelektronenatomen mit weniger als halbgefüllten Schalen wieder.

Dazu betrachten wir erneut den Kohlenstoff. Der Spin $S = 1$ kann mit dem Bahndrehimpuls $L = 1$ zu $J = 2, 1, 0$ koppeln, was das Triplett ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ ergibt. Davon liegt, wie experimentell bestätigt wird, der 3P_0 -Zustand energetisch am günstigsten (siehe Abb. 7.7). J wird also minimiert. Eine zu mehr als die Hälfte aufgefüllte Schale kann als gefüllte Schale mit positiven Löchern aufgefasst werden. Da für positive Teilchen die parallele Ausrichtung von Spin und Bahnmoment bevorzugt wird, liegen die Zustände mit maximalem J energetisch am günstigsten.

Beispiele für entsprechend den Hundschen Regeln abgeleiteten Elektronenkonfigurationen sind in Abb. 7.8 gezeigt.

7.5 Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus

Mit dem Drehimpulssystem ist ein atomares magnetisches Moment verbunden. Wie wir wissen, stimmt die Richtung des gesamten magnetischen Moments auf Grund der unterschiedlichen g -Faktoren von Bahndrehimpuls und Spin nicht mit der Richtung des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} überein. Für den Betrag des magnetischen Moments erhalten wir

$$|\mu_J| = -|g_J| \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (7.5.1)$$

Die Projektion auf die Magnetfeldachse ist durch

$$\mu_{J,z} = -g_J \mu_B m_J \quad (7.5.2)$$

gegeben. Der atomare g_J -Faktor (Landé-Faktor) lautet bei **L-S**-Kopplung in völliger Analogie zum H-Atom (vergleiche (4.7.9))

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (7.5.3)$$

Der einzige Unterschied besteht darin, dass L und S jetzt der Gesamtdrehimpuls und -spin aller Elektronen ist.

Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen sind diamagnetisch, da sie weder ein Spin- noch ein Bahnmoment besitzen. Prominente Beispiele sind die Edelgase. Aber auch Kohlenstoff besitzt wegen $J = 0$ kein magnetisches Moment, d.h. Spin und Bahnmoment addieren sich zu Null. Beim Diamagnetismus kommt der zu B^2 proportionale Kopplungsterm zum tragen (vergleiche (4.6.25)). Man kann sich das diamagnetische Verhalten so vorstellen, dass durch das Feld ein Wahrscheinlichkeitsstrom im Atom induziert wird. Dieser ist so geartet, dass er das äußere Feld abschirmt. Das damit verbundene magnetische Moment steht antiparallel zu \mathbf{B} . Da das Moment selbst zu B proportional ist, erhalten wir eine B^2 -abhängige Kopplung.

Typische Vertreter von paramagnetischen Atomen sind die Übergangsmetalle. In diesem Fall richten sich die schon vorhandenen atomaren magnetischen Momente im äußeren Feld parallel aus.

7.6 Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen

Mit den in den letzten Abschnitten abgeleiteten Kenntnissen zur Symmetrie der Zustandsfunktionen und zum Pauli-Verbot können wir nun den Elektronengrundzustand von Vielelektronensystemen aufbauen. Dabei müssen wir im Wesentlichen zwei Sachverhalte berücksichtigen:

- Wegen des Pauli-Prinzips darf ein Zustand mit den Quantenzahlen (n, l, m, m_s) nur einmal besetzt werden.
- Die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Energiezustände (n, l, m, m_s) erfolgt so, dass die Gesamtenergie aller Elektronen für den Grundzustand jedes Atoms minimal ist.

Es zeigt sich, dass die Elektronenstruktur aller Atome nach diesen beiden Kriterien erklärt werden kann. Insbesondere lässt sich die Anordnung der chemischen Elemente in Spalten und Reihen des *Periodensystems der Elemente*, die ursprünglich aufgrund der chemischen Eigenschaften der Elemente vorgenommen wurde, auf die Struktur der Elektronenhülle zurückführen.

Die energetische Abfolge der Besetzung der verschiedenen Energiezustände $E_{n,l}$ hängt glücklicherweise nicht stark von der exakten Form des Zentralpotentials V_z ab. Sie ist durch die Folge

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow [4s, 3d] \rightarrow 4p \rightarrow [5s, 4d] \rightarrow 5p \\ \rightarrow [6s, 4f, 5d] \rightarrow 6p \rightarrow [7s, 5f, 6d] \quad (7.6.1)$$

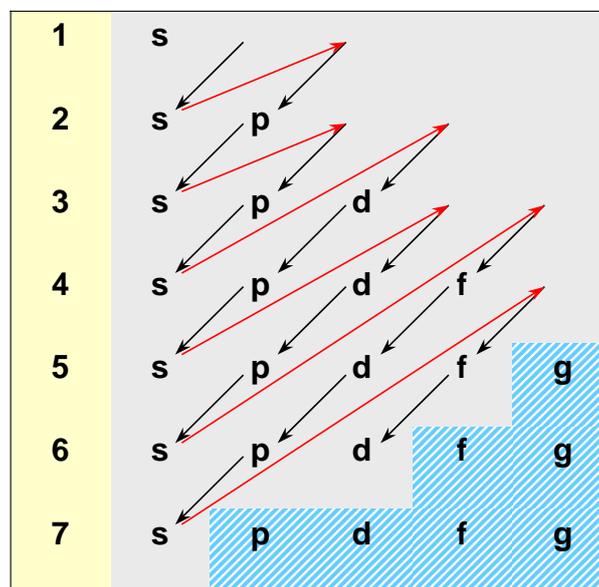


Abbildung 7.9: Graphisches Merkverfahren zur energetischen Abfolge der Einteilchenniveaus. Die Zahlen geben die Schale an, die Buchstaben die zu jeder Schale gehörigen Unterschalen. Die schraffiert hinterlegten Niveaus werden im Grundzustand der stabilen Atome nicht mehr besetzt.

gegeben (siehe hierzu auch auch Abb. 7.9). Die eckigen Klammern in (7.6.1) deuten an, dass die entsprechenden Einteilchenenergien sehr nahe beieinander liegen und es deshalb dort zu Variationen in der energetischen Reihenfolge abhängig von der jeweiligen Kernladungszahl Z kommen kann. Für ein reines Coulomb-Potenzial liegt der $4s$ -Zustand oberhalb des $3d$ -Zustandes. Bei den meisten Atomen ist

die Reihenfolge jedoch umgedreht. Auf analoge Weise erhalten wir die Konfigurationen der angeregten Zustände, indem wir einzelne Elektronen, bzw. ganze Gruppen von Atomen in energetisch höher liegende Niveaus anheben. Auch dabei ist das Pauli-Prinzip zu beachten.

7.6.1 Schalen und Unterschalen

Elektronische Zustände mit gleichen Hauptquantenzahlen n werden als *Schalen*, solche mit gleichen Haupt- und Bahndrehimpulszahlen (n, l) als *Unterschalen* bezeichnet. Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons wird durch $r^2 |R_{n,l}(r)|^2$ gegeben und damit durch die Hauptquantenzahl n und die Bahndrehimpulsquantenzahl l (siehe Abschnitt 3.3.7). Wir haben in Abschnitt 3.3.6 ferner gesehen, dass es zu jedem Wert von l genau $(2l + 1)$ Wellenfunktionen Y_l^m mit verschiedenen Quantenzahlen m , d.h. mit verschiedener Winkelverteilung gibt. Da $0 \leq l \leq n - 1$, gibt es für eine Hauptquantenzahl n genau

$$h = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (7.6.2)$$

verschiedene Zustände, die durch die Wellenfunktionen $\Psi_{n,l,m}$ beschrieben werden. Berücksichtigt man noch die Spinquantenzahl $m_s = \pm 1/2$, so können diese Zustände mit insgesamt

$$h = 2 \cdot \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \cdot n^2 \quad (7.6.3)$$

Elektronen besetzt werden.

Die gesamte zeitlich gemittelte Ladungsdichteverteilung

$$e|\Psi_n|^2 = e \sum_l \sum_m |\Psi_{n,l,m}|^2 = C \cdot 2n^2 \cdot e \sum_l |R_{n,l}(r)|^2 \quad (7.6.4)$$

aller $2n^2$ Elektronen mit gleicher Hauptquantenzahl n erhalten wir durch Summation über alle zugelassenen Werte von l und m . Die so erhaltene Ladungsverteilung ist kugelsymmetrisch, da die Summe über alle Kugelflächenfunktionen Y_l^m bei festem n eine kugelsymmetrische Verteilung ergibt. Die Ladungsverteilungen $e|\Psi_n|^2$ haben Maxima bei bestimmten Werten des Abstandes r_n vom Kern, die von der Hauptquantenzahl abhängen (siehe Abb. 7.10). Wir nennen die kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen bei gegebener Hauptquantenzahl *Elektronenschalen* und benennen sie mit Buchstaben:

$n = 1$:	K-Schale
$n = 2$:	L-Schale
$n = 3$:	M-Schale
$n = 4$:	N-Schale
$n = 5$:	O-Schale

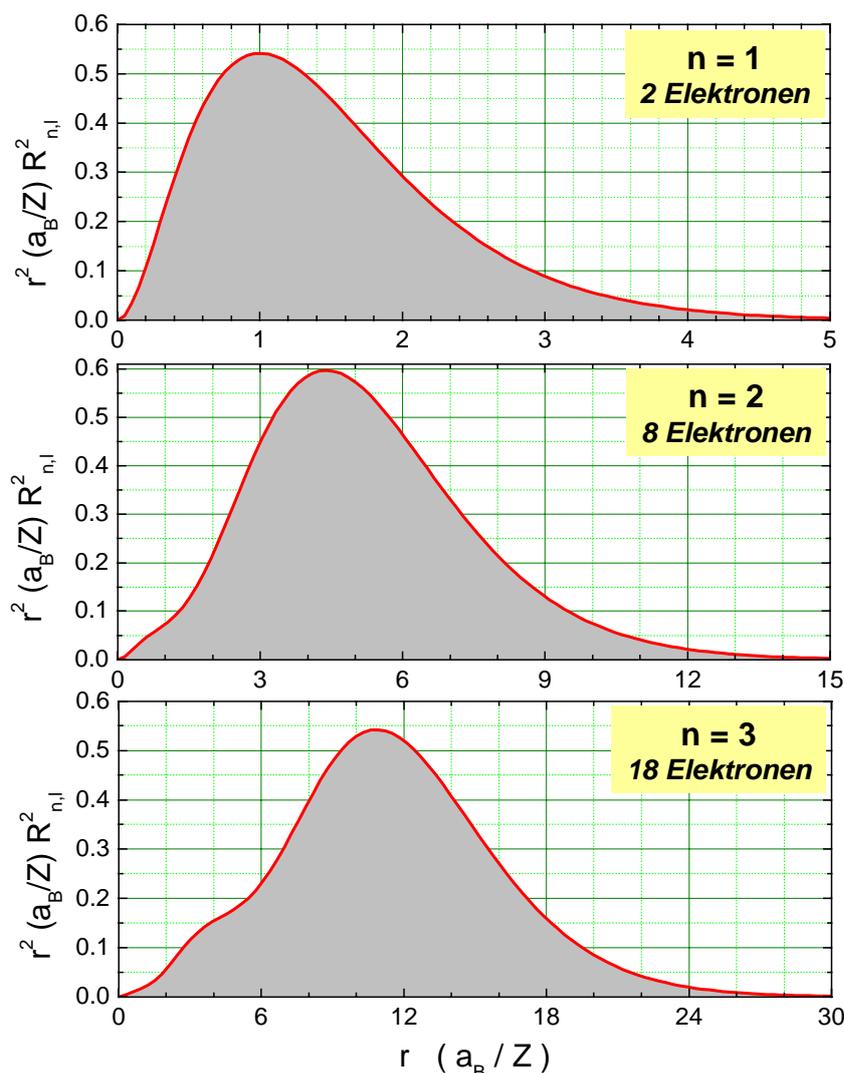


Abbildung 7.10: Radialverteilung der Elektronendichte bei voll besetzten Schalen. Man beachte, dass die Längeneinheit a_B/Z ist. Für $n = 1$ wurde die Kernladungszahl $Z = 2$ (He), für $n = 2$ die Kernladungszahl $Z = 10$ (Ne) und für $n = 3$ die Kernladungszahl $Z = 28$ gewählt. (Für $Z = 28$ gibt es kein physikalisches Analogon, da die $4s$ -Schale mit ^{19}K und ^{20}Ca vor der $3d$ -Schale gefüllt wird, welche mit ^{21}Sc beginnt und mit ^{30}Zn endet.

Aufgrund des Pauli-Prinzips kann deshalb jede Schale nur $2n^2$ Elektronen aufnehmen (siehe hierzu Tabelle 7.3), d.h. jede Schale besitzt $2n^2$ Zustände (n, l, m, m_s) , die zum Teil auch energetisch entartet sein können. So sind z.B. alle $(2l + 1)$ Zustände mit verschiedenem m ohne äußeres Magnetfeld entartet.

Da die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von der Bahndrehimpulsquantenzahl l abhängt, nennt man die Anordnung aller Elektronen mit gleichen Quantenzahlen (n, l) ein *Unterschale*. Zu jeder Hauptquantenzahl n gibt es n verschiedene Werte von l ($0 \leq l \leq n - 1$) und damit n Unterschalen. Die Unterschalen werden mit kleinen Buchstaben s, p, d, f, \dots bezeichnet.

Die Elektronenverteilung von aus Wasserstoffwellenfunktionen aufgebauten Schalen sind in Abb. 7.10 gezeigt. Wie zu erwarten, nimmt der mittlere Radius, bei dem das Maximum der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit beobachtet wird, mit steigendem n zu. Da die intrinsische Längenskala aber, wie bereits diskutiert wurde, durch a_B/Z gegeben ist (der Radius in Abb. 7.10 ist in Einheiten von a_B/Z angegeben), wird dieser Zuwachs schnell durch die größere Coulomb-Anziehung zum Kern kompensiert. Diese ist aber wiederum durch die Restelektronen abgeschirmt, so dass präzise Aussagen über die Aus-

Schale	K	L	M	N	O
Maximale Elektronenzahl in der Schale	2	8	18	32	50
Elektronenzahl in den Unterschalen	1s 2	2s 2p 2 6	3s 3p 3d 2 6 10	4s 4p 4d 4f 2 6 10 14	5s 5p 5d 5f 5g 2 6 10 14 18
Gesamtzahl aller Elektronen bis zur gefüllten Schale	2	10	28	60	110

Tabelle 7.3: Elektronenzahlen im Schalenmodell.

dehnung der Orbitale schwierig sind. Generell weichen die Atomradien aller Elemente aber erstaunlich wenig voneinander ab. Würde man die Elektronendichte in Abb. 7.10 in absoluten Einheiten des Radius auftragen, so würden die Maxima der drei Verteilungen für $n = 1, 2$ und 3 in etwa zusammenfallen. Eine Ausnahme bilden die Alkalimetalle, wie weiter unten noch diskutiert wird.

7.6.2 Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl

Das Auffüllen der Elektronenschalen nach dem Pauli-Prinzip und dem Prinzip der minimalen Grundzustandsenergie wird in Abb. 7.11 veranschaulicht, wo die Elektronenkonfigurationen der Grundzustände für die zehn leichtesten Atome dargestellt sind. Dabei steht \uparrow für $m_s = +1/2$ und \downarrow für $m_s = -1/2$. Zunächst gibt es für $n = 1$ nur zwei $1s$ -Zustände zu besetzen. Die entsprechenden Atome sind ${}^1_1\text{H}$ und ${}^4_2\text{He}$. Im Allgemeinen benutzt man für die Charakterisierung der *Elektronenkonfiguration* folgende Schreibweise:

$$[n \text{ als Zahl}] [l \text{ als Buchstabe}]^{\text{Zahl der Elektronen}} \quad (7.6.5)$$

also z.B. $1s^2$ für He oder $1s^2 2s^2 2p^2$ für Kohlenstoff.

Will man jenseits von Helium ein drittes Elektron einbringen, so ist für dieses Elektron in der K-Schale kein Platz mehr vorhanden. Man muss deshalb zu einem $n = 2$ Zustand übergehen. Zunächst werden in der L-Schale die $2s$ -Zustände besetzt mit den möglichen Quantenzahlen $n = 2, l = 0, m = 0, m_s = \pm 1/2$. Der Grundzustand des Li ist deshalb $2^2S_{1/2}$ (zur spektroskopischen Notation der Zustände siehe (7.3.8) in Abschnitt 7.3.3) und die Elektronenkonfiguration ist $1s^2 2s^1$. Das vierte Elektron beim Be kann noch

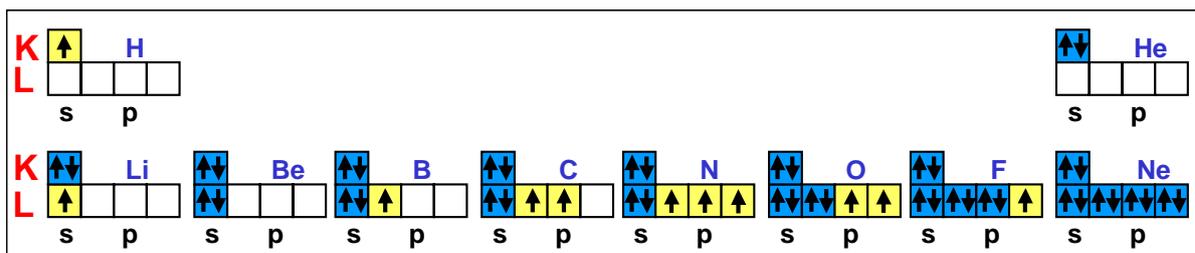


Abbildung 7.11: Darstellung der Elektronenkonfigurationen für die zehn leichtesten Elemente. Vollbesetzte Zustände sind blau, halbbesetzte sind gelb hinterlegt.

Schale			K				L			M			N									
Z	Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	Z	Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	
1	H Wasserstoff	1							28	Ni Nickel	2	2	6	2	6	8	2					
2	He Helium	2							29	Cu Kupfer	2	2	6	2	6	10	1					
3	Li Lithium	2	1						30	Zn Zink	2	2	6	2	6	10	2					
4	Be Beryllium	2	2						31	Ga Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1				
5	B Bor	2	2	1					32	Ge Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2				
6	C Kohlenstoff	2	2	2					33	Ar Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3				
7	N Stickstoff	2	2	3					34	Se Selen	2	2	6	2	6	10	2	4				
8	O Sauerstoff	2	2	4					35	Br Brom	2	2	6	2	6	10	2	5				
9	F Fluor	2	2	5					36	Kr Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6				
10	Ne Neon	2	2	6					37	Rb Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6			1	
11	Na Natrium	2	2	6	1				38	Sr Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6			2	
12	Mg Magnesium	2	2	6	2				39	Y Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2	
13	Al Aluminium	2	2	6	2	1			40	Zr Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2	
14	Si Silizium	2	2	6	2	2			41	Nb Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1	
15	P Phosphor	2	2	6	2	3			42	Mo Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1	
16	S Schwefel	2	2	6	2	4			43	Tc Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1	
17	Cl Chlor	2	2	6	2	5			44	Ru Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1	
18	Ar Argon	2	2	6	2	6			45	Rh Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1	
19	K Kalium	2	2	6	2	6		1	46	Pd Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10			
20	Ca Calcium	2	2	6	2	6		2	47	Ag Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1		
21	Sc Scandium	2	2	6	2	6	1	2	48	Cd Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2		
22	Ti Titan	2	2	6	2	6	2	2	49	In Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1	
23	V Vanadium	2	2	6	2	6	3	2	50	Sn Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	
24	Cr Chrom	2	2	6	2	6	5	1	51	Sb Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3	
25	Mn Mangan	2	2	6	2	6	5	2	52	Te Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4	
26	Fe Eisen	2	2	6	2	6	6	2	53	I Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5	
27	Co Kobalt	2	2	6	2	6	7	2	54	Xe Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	

Tabelle 7.4: Elektronenanzordnung der Elemente im Grundzustand: $Z = 1$ bis $Z = 54$.

den Zustand ($n = 2, l = 0, m = 0$) besetzen, wenn sich seine Spinquantenzahl von derjenigen des dritten Elektrons unterscheidet. Der Grundzustand des Be ist damit 2^1S_0 und die Elektronenkonfiguration ist $1s^2 2s^2$.

Beim Boratom mit $Z = 5$ ist der Zustand ($n = 2, l = 0$) bereits gefüllt. Das fünfte Elektron muss deshalb in die $2p$ -Unterschale ($n = 2, l = 1$). Sein Grundzustand ist deshalb $2^2P_{1/2}$ und die Elektronenkonfiguration lautet $1s^2 2s^2 2p^1$. Die nächsten Elemente, Kohlenstoff und Stickstoff können ihre zusätzlichen Elektronen noch in die $2p$ -Unterschale ($n = 2, l = 1, m = 0, \pm 1$) unterbringen. Hierbei tritt eine Besonderheit auf. Zunächst werden nämlich drei Elektronen mit $m_s = +1/2$ in die $2p$ -Unterschale eingebracht. Es findet also keine Spinabsättigung in Paaren statt. Die Ursache dafür ist ähnlich wie beim Singulett- und Triplett-Zustand des He-Atoms (siehe Abschnitt 7.7.1). Der Zustand mit größerem Gesamtspin besitzt eine niedrigere Gesamtenergie als die Zustände mit antiparallelem Spins. Dies liegt daran, dass zwei Elektronen mit parallelem Spin einen größeren mittleren Abstand r_{12} und damit eine geringere Coulomb-Abstoßungsenergie besitzen. Dieser Sachverhalt ist Teil der *Hundschen Regeln*, die wir weiter unten noch näher diskutieren werden (siehe Abschnitt 7.4).

Beim Neon ist die gesamte L-Schale besetzt. Der Gesamtdrehimpuls ist $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i = 0$ und der Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i = 0$. Die resultierende Ladungsverteilung ist im zeitlichen Mittel kugelsymmetrisch.

Vom Natrium mit $Z = 11$ beginnt das Auffüllen der M-Schale mit $n = 3$. Zunächst wird beim Natrium

Schale		N	O				P	Schale		N	O					P			Q
Z	Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	Z	Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
55	Cs Cäsium		2	6			1	80	Hg Quecksilber	14	2	6	10		2				
56	Ba Barium		2	6			2	81	Tl Thallium	14	2	6	10		2	1			
57	La Lanthan		2	6	1		2	82	Pb Blei	14	2	6	10		2	2			
58	Ce Cer	2	2	6			2	83	Bi Bismut	14	2	6	10		2	3			
59	Pr Praseodym	3	2	6			2	84	Po Polonium	14	2	6	10		2	4			
60	Nd Neodym	4	2	6			2	85	At Astat	14	2	6	10		2	5			
61	Pm Promethium	5	2	6			2	86	Rn Radon	14	2	6	10		2	6			
62	Sm Samarium	6	2	6			2	87	Fr Francium	14	2	6	10		2	6		1	
63	Eu Europium	7	2	6			2	88	Ra Radium	14	2	6	10		2	6		2	
64	Gd Gadolinium	7	2	6	1		2	89	Ac Actinium	14	2	6	10		2	6	1	2	
65	Tb Terbium	9	2	6			2	90	Th Thorium	14	2	6	10		2	6	2	2	
66	Dy Dysprosium	10	2	6			2	91	Pa Protactinium	14	2	6	10	2	2	6	1	2	
67	Ho Holmium	11	2	6			2	92	U Uran	14	2	6	10	3	2	6	1	2	
68	Er Erbium	12	2	6			2	93	Np Neptunium	14	2	6	10	5	2	6		2	
69	Tm Thulium	13	2	6			2	94	Pu Plutonium	14	2	6	10	6	2	6		2	
70	Yb Ytterbium	14	2	6			2	95	Am Americium	14	2	6	10	7	2	6		2	
71	Lu Lutetium	14	2	6	1		2	96	Cm Curium	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
72	Hf Hafnium	14	2	6	2		2	97	Bk Berkelium	14	2	6	10	8	2	6	1	2	
73	Ta Tantal	14	2	6	3		2	98	Cf Californium	14	2	6	10	10	2	6		2	
74	W Wolfram	14	2	6	4		2	99	Es Einsteinium	14	2	6	10	11	2	6		2	
75	Re Rhenium	14	2	6	5		2	100	Fm Fermium	14	2	6	10	12	2	6		2	
76	Os Osmium	14	2	6	6		2	101	Md Mendeleevium	14	2	6	10	13	2	6		2	
77	Ir Iridium	14	2	6	7		2	102	No Nobelium	14	2	6	10	14	2	6		2	
78	Pt Platin	14	2	6	9		1	103	Lr Lawrencium	14	2	6	10	14	2	6	1	2	
79	Au Gold	14	2	6	10		1	104	Rf Rutherfordium	14	2	6	10	14	2	6	2	2	

Tabelle 7.5: Elektronenanzordnung der Elemente im Grundzustand: $Z = 55$ bis $Z = 104$. Die K, L und M -Schale sowie die $4s, 4p$ und $4d$ -Unterschale sind vollständig gefüllt.

und Magnesium die $3s$ -Unterschale ($n = 3, l = 0$) aufgefüllt. Es folgt dann vom Al mit $Z = 13$ bis zum Argon mit $Z = 18$ das Auffüllen der $3p$ -Unterschale ($n = 3, l = 1$). Beginnend mit Kalium ($Z = 19$) müsste jetzt eigentlich die $3d$ -Unterschale aufgefüllt werden. Dies ist allerdings nicht der Fall, sondern es folgt zunächst beim Kalium und Calcium die Besetzung der $4s$ -Unterschale ($n = 4, l = 0$). Erst mit dem nächsten Element, dem Scandium ($Z = 21$) beginnt das Auffüllen der $3d$ -Unterschale bis zum Zink ($Z = 30$). Es gibt noch mehrere solcher Unregelmäßigkeiten beim Aufbau der Elektronenhülle der Atome (siehe Abb. 7.9). Ausführliche Computerrechnungen haben bestätigt, dass die in Tabelle 7.4 und 7.5 gezeigten Elektronenkonfigurationen immer einen Zustand minimaler Energie darstellen.

Ionisierungsenergien und Atomvolumina

Wir wollen hier kurz auf die Ionisierungsenergien und die Volumina von Atomen eingehen, da diese die eben diskutierte Schalenstruktur der Elektronenhüllen der Atome klar belegen.

Die Atomvolumina zeigen eine typische Periodizität (siehe Abb. 7.12a). Immer dann, wenn beim Einbau eines weiteren Elektrons in die Elektronenhülle eine neue Schale angefangen wird (Li, Na, K, Rb, Cs) steigt das Atomvolumen sprunghaft an. Die gleiche Periodizität findet man in der Ionisierungsenergie (siehe Abb. 7.12b), wobei jetzt für Li, Na, K, Rb, Cs gerade Minima vorliegen. Die Ionisierungsenergie eines Atoms ist diejenige Energie, die man aufwenden muss, um das am schwächsten gebundene Elektron aus seinem Zustand (n, l, m) mit dem mittleren Radius $\langle r \rangle = r_n$ ins Unendliche zu bringen. Das heißt, wir können die Ionisierungsenergie als

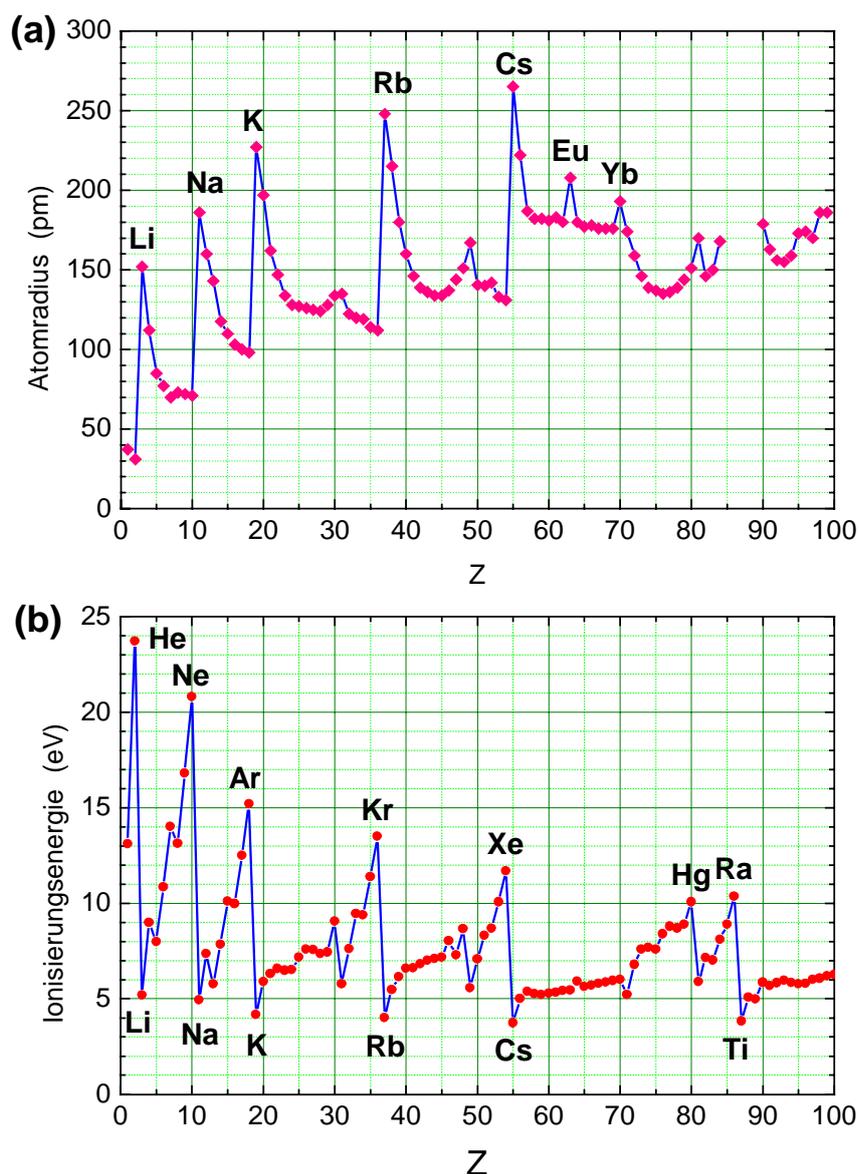


Abbildung 7.12: Atomradius (a) und Ionisierungsenergie (b) als Funktion der Kernladungszahl Z .

$$E_{\text{ion}} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr \quad (7.6.6)$$

schreiben, wobei $+eZ_{\text{eff}}$ die effektive, teilweise abgeschirmte Kernladung ist.

Abb. 7.12b zeigt, dass die Edelgase mit ihren abgeschlossenen Schalen die größte Ionisierungsenergie haben. Die Edelgase haben unter allen Elementen mit gleicher Anzahl von Schalen den kleinsten Wert von r_n und die größte effektive Kernladung und besitzen deshalb entsprechend (7.6.6) die größten Ionisierungsenergien. Die Alkaliatome besitzen dagegen die kleinsten Ionisierungsenergien. Dies liegt daran, dass bei diesen Atomen gerade mit dem Auffüllen einer neuen Schale begonnen wird. Zum Beispiel befindet sich das Na $3s$ -Elektron (erstes Elektron in der M-Schale) im Mittel wesentlich weiter außen

als die Elektronen der abgeschlossenen Ne-Schale. Dies zeigt sich im sprunghaften Anstieg des Atomdurchmessers zwischen Ne und Na (siehe Abb. 7.12a). Das sich weiter außen befindende $3s$ -Elektron sieht außerdem ein von der verbleibenden Ne-Edelgaskonfiguration gut abgeschirmtes Kernpotenzial. Das heißt, es liegt ein großes r_n und ein kleines Z_{eff} vor, was insgesamt in eine kleinen Ionisierungsenergie resultiert.¹³

Übergangselemente

Wir haben bereits gesehen, dass beim Aufbau der Elektronenhülle einige Unregelmäßigkeiten auftreten. So wird z.B. bei $Z = 18$, obwohl in der M-Schale noch die $3d$ -Unterschale leer ist, mit dem Auffüllen der $4s$ -Unterschale begonnen. Dieses verfrühte Auffüllen der $4s$ -Unterschale bedeutet, dass es energetisch günstiger ist, das nächste Elektron in die $4s$ - statt in die $3d$ -Unterschale einzubauen. Diese Abweichungen vom einfachen Aufbauprinzip der Elektronenhülle haben ihre Ursache in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Zustände mit kleinerem l tauchen stärker in die Elektronenhülle ein (siehe Abb. 7.3 und Diskussion zur Aufhebung der l -Entartung) und sehen dadurch eine weniger abgeschirmte Kernladung. Dies führt zu einer größeren Bindungsenergie und damit energetisch tieferliegenden Energieniveaus.

Bei $Z = 36$ (Krypton) liegt wieder eine Abweichung vor. Nachdem die $4s$ - und die $4p$ -Unterschale bei Krypton gefüllt ist, wird beim Rb ($Z = 37$) zuerst die $5s$ -Unterschale aufgefüllt. Die $4d$ -Unterschale wird dann erst zwischen $Z = 39$ und 48 aufgefüllt. Dann folgt die $5p$ -Unterschale und nicht die $4f$ -Unterschale.

Bei $Z = 54$ (Xenon) ist wiederum eine Abweichung vor. Nachdem die $5s$ - und die $5p$ -Unterschale bei Xenon ganz gefüllt wurde, wird beim Cs ($Z = 55$) und Ba ($Z = 56$) zuerst die $6s$ -Unterschale aufgefüllt. Dann erst folgt die $4f$ - und $5d$ -Unterschale zwischen $Z = 57$ und 79 und anschließend die $6p$ -Unterschale.

Bei $Z = 86$ (Radon) liegt die nächste Abweichung vor. Nachdem die $6s$ - und die $6p$ -Unterschale ganz gefüllt sind, wird beim Francium ($Z = 87$) und Radium ($Z = 88$) zuerst die $7s$ -Unterschale aufgefüllt. Dann erst folgen die $5f$ - und $6d$ -Unterschale.

Interessant ist, dass der Radius der Unterschalen offenbar in etwa proportional zur Hauptquantenzahl n leicht anwächst. Das bedeutet, dass z.B. bei dem nachträglichen Einbau der Elektronen in die $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -, $4f$ - und $5f$ -Schale offenbar Zustände besetzt werden, die eine geringere radiale Ausdehnung besitzen als die bereits vorab besetzten s und p -Unterschalen mit höherem n . Man spricht deshalb hier von inneren Schalen:

$$\text{innere Unterschalen: } 3d, 4d, 5d, 4f, 5f \quad (7.6.7)$$

Diejenigen Elemente, bei denen die inneren Unterschalen aufgefüllt werden, bezeichnet man als *Übergangselemente*. Sie zeichnen sich durch spezielle chemische und magnetische Eigenschaften aus.

¹³Genaue Daten zu den Atomeigenschaften können gefunden werden in:
J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, Oxford (1996).
C. C. Li, T. A. Carlson (eds.), *Atomic Data 1-3*, Academic Press, New York (1973).

7.6.3 Das Periodensystem der Elemente

Es war in der Chemie bereits seit längerem bekannt, dass die Elemente eine gewisse Periodizität in ihren grundlegenden chemischen Eigenschaften besitzen. Dies führte zur Aufstellung des *Periodensystems der Elemente* durch **Dimitrij Iwanowitsch Mendelejew** (1834-1907) und **Julius Lothar Meyer** (1830-1895). Sie hatten unabhängig voneinander alle damals bekannten chemischen Elemente nach steigenden Atomgewichten durchnummeriert und so in einer Tabelle in Zeilen und Spalten angeordnet, dass Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften untereinander stehen (siehe Abb, 7.13). Es ergaben sich sieben Zeilen (Perioden) und acht Spalten (Elementgruppen), wobei in jeder Gruppe alle chemisch ähnlichen Elemente zusammengefasst wurden. Die Alkali-Metalle bilden z.B. die erste Gruppe, die Erdalkali-Metalle die zweite Gruppe, die Halogene die siebte und die Edelgase die achte Gruppe. In der sechsten Periode sind in der dritten Gruppe alle seltenen Erden von La bis Lu und in der siebten alle Aktiniden und Transurane von Th bis zu den künstlich erzeugten schweren Elementen mit einer Ordnungszahl bis zu 103 zusammengefasst.

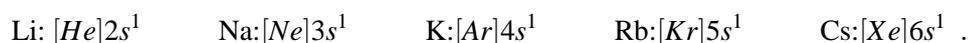
Auf unserer jetzigen Wissensbasis können wir das lange vor Kenntnis der Elektronenstruktur der Atomhülle aufgestellte Periodensystem einfach erklären:

- Die Ordnungszahl im Periodensystem entspricht der Kernladungszahl Z , d.h. der Zahl der Elektronen in der Atomhülle.
- Bei der n -ten Periode wird von links nach rechts die n -te Elektronenschale aufgefüllt.

Die im Periodensystem angegebenen Massenzahlen der einzelnen Elemente sind über die natürliche Isotopenverteilung gemittelte Werte und entsprechen deshalb keinen ganzen Zahlen (Zahl der Nukleonen im Kern). Nur bei Elementen mit nur einem Isotop liegt die Massenzahl nahe bei einer ganzen Zahl. Der geringe Unterschied wird durch den Massendefekt $\Delta M = E_B/c^2$ der Kernbindungsenergie E_B bewirkt.

Wir wollen nun einige Besonderheiten des Periodensystems diskutieren:

- Die *Edelgase* in der achten Gruppe besitzen eine vollständig gefüllte p -Unterschale. Man nennt diese Konfiguration auch *Edelgaskonfiguration*. Wie Abb. 7.12b zeigt, weisen die Edelgase im Vergleich zu ihren Nachbarn mit kleinerem, bzw. größerem Z sehr hohe Ionisierungsenergien auf. Das heißt, es ist sehr schwer, Elektronen auszulösen. Die große Energie, die zum Auslösen eines Elektrons aus der gefüllten p -Unterschale notwendig ist, steht bei chemischen Reaktionen meist nicht zur Verfügung. Deshalb sind Edelgase chemisch inert, sie reagieren unter normalen Bedingungen nicht mit anderen Atomen.
- Ganz anders verhalten sich die *Alkali-Metalle* (Li, Na, K, Rb, Cs) in der ersten Gruppe. Sie haben nur ein einzelnes Elektron in der äußersten s -Schale. Die Elektronen der nicht vollständig besetzten Schalen nennt man auch *Valenzelektronen*. Die Elektronenkonfiguration der Alkalimetalle kann mit Hilfe der Edelgase wie folgt angegeben werden:



Nach Abb. 7.12b sind die Ionisierungsenergien von Alkalimetallen im Vergleich zu denen ihren Nachbarn sehr gering. Sie geben bereitwillig das einzelne Elektron in der s -Unterschale ab, was sie zu chemisch aktiven Substanzen macht.

Periodensystem der Elemente

Periode	Hauptgruppen												Hauptgruppen								
	1 IA	2 IIA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA			
1	1 <u>H</u> 1.008																				2 <u>He</u> 4.003
2	3 <u>Li</u> 6.941	4 <u>Be</u> 9.012	Nebengruppen										5 <u>B</u> 10.81	6 <u>C</u> 12.01	7 <u>N</u> 14.01	8 <u>O</u> 16.00	9 <u>F</u> 19.00	10 <u>Ne</u> 20.18			
3	11 <u>Na</u> 22.99	12 <u>Mg</u> 24.31	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 IB	12 IIB	13 <u>Al</u> 26.98	14 <u>Si</u> 28.09	15 <u>P</u> 30.97	16 <u>S</u> 32.07	17 <u>Cl</u> 35.45	18 <u>Ar</u> 39.95			
4	19 <u>K</u> 39.10	20 <u>Ca</u> 40.08	21 <u>Sc</u> 44.96	22 <u>Ti</u> 47.88	23 <u>V</u> 50.94	24 <u>Cr</u> 52.00	25 <u>Mn</u> 54.94	26 <u>Fe</u> 55.85	27 <u>Co</u> 58.47	28 <u>Ni</u> 58.69	29 <u>Cu</u> 63.55	30 <u>Zn</u> 65.39	31 <u>Ga</u> 69.72	32 <u>Ge</u> 72.59	33 <u>As</u> 74.92	34 <u>Se</u> 78.96	35 <u>Br</u> 79.90	36 <u>Kr</u> 83.80			
5	37 <u>Rb</u> 85.47	38 <u>Sr</u> 87.62	39 <u>Y</u> 88.91	40 <u>Zr</u> 91.22	41 <u>Nb</u> 92.91	42 <u>Mo</u> 95.94	43 <u>Tc</u> (98)	44 <u>Ru</u> 101.1	45 <u>Rh</u> 102.9	46 <u>Pd</u> 106.4	47 <u>Ag</u> 107.9	48 <u>Cd</u> 112.4	49 <u>In</u> 114.8	50 <u>Sn</u> 118.7	51 <u>Sb</u> 121.8	52 <u>Te</u> 127.6	53 <u>I</u> 126.9	54 <u>Xe</u> 131.3			
6	55 <u>Cs</u> 132.9	56 <u>Ba</u> 137.3	57 <u>La</u> [*] 138.9	72 <u>Hf</u> 178.5	73 <u>Ta</u> 180.9	74 <u>W</u> 183.9	75 <u>Re</u> 186.2	76 <u>Os</u> 190.2	77 <u>Ir</u> 190.2	78 <u>Pt</u> 195.1	79 <u>Au</u> 197.0	80 <u>Hg</u> 200.5	81 <u>Tl</u> 204.4	82 <u>Pb</u> 207.2	83 <u>Bi</u> 209.0	84 <u>Po</u> (210)	85 <u>At</u> (210)	86 <u>Rn</u> (222)			
7	87 <u>Fr</u> (223)	88 <u>Ra</u> (226)	89 <u>Ac</u> [•] (227)	104 <u>Rf</u> (257)	105 <u>Db</u> (260)	106 <u>Sg</u> (263)	107 <u>Bh</u> (262)	108 <u>Hs</u> (265)	109 <u>Mt</u> (266)	110 --- (0)	111 --- (0)	112 --- (0)	114 --- (0)	116 --- (0)	118 --- (0)						
			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> künstlich erzeugt </div>																		
Lanthaniden [*]			58 <u>Ce</u> 140.1	59 <u>Pr</u> 140.9	60 <u>Nd</u> 144.2	61 <u>Pm</u> (147)	62 <u>Sm</u> 150.4	63 <u>Eu</u> 152.0	64 <u>Gd</u> 157.3	65 <u>Tb</u> 158.9	66 <u>Dy</u> 162.5	67 <u>Ho</u> 164.9	68 <u>Er</u> 167.3	69 <u>Tm</u> 168.9	70 <u>Yb</u> 173.0	71 <u>Lu</u> 175.0					
Actiniden [•]			90 <u>Th</u> 232.0	91 <u>Pa</u> (231)	92 <u>U</u> (238)	93 <u>Np</u> (237)	94 <u>Pu</u> (242)	95 <u>Am</u> (243)	96 <u>Cm</u> (247)	97 <u>Bk</u> (247)	98 <u>Cf</u> (249)	99 <u>Es</u> (254)	100 <u>Fm</u> (253)	101 <u>Md</u> (256)	102 <u>No</u> (254)	103 <u>Lr</u> (257)					

Abbildung 7.13: Periodensystem der Elemente mit ihren Kernladungszahlen (über Elementbezeichnung) und mittleren Massenzahlen gemittelt über die natürliche Isotopenverteilung (unter Elementbezeichnung). Die römischen Zahlen IA bis VIIIA bezeichnen die Hauptgruppen. Die Zahlen IB bis VIIB bezeichnen die Nebengruppen.

- Die *Halogene* (F, Cl, Br, J) der siebten Gruppe haben alle noch einen freien Platz in der äußersten Schale. Sie verhalten sich chemisch alle ähnlich und verbinden sich gerne mit den Alkalimetallen. Der Energiegewinn durch den Einbau des fehlenden Elektrons ist größer als der Energieaufwand, der zum Herauslösen des einzelnen Elektrons aus der Hülle des Alkaliatoms erforderlich ist. Die Alkali-Halogen-Moleküle bilden deshalb eine so genannte Ionenbindung ($\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^-$).
- Die *d-Übergangselemente* haben nicht abgeschlossenen *d*-Unterschalen (z.B. 3*d*-Übergangsmetalle von Sc bis Zn). Bei diesen Elementen überlappen allerdings die *s* und die *d*-Zustände noch genügend stark, um eine gewisse Teilnahme der *d*-Elektronen an der chemischen Bindung zu ermöglichen. Ihre chemischen Eigenschaften unterscheiden sich deshalb und man bildet im Periodensystem getrennte Perioden für die 3*d* (Sc bis Zn), die 4*d* (Y bis Cd), die 5*d* (La bis Hg) und die 6*d*-Elemente (Ac bis Mt). Die damit verbundenen Gruppen nennt man *Nebengruppen*.
- Bei den *f-Übergangselementen* liegt die nicht abgeschlossene Schale sehr weit im Inneren des Atoms. Die chemische Bindungsfähigkeit ist deshalb fast ausschließlich durch die äußeren *s*-Elektronen festgelegt. Die chemischen Eigenschaften dieser Elemente sind deshalb sehr ähnlich. Eine chemische Trennung der 4*f*-Übergangselemente (Lanthanide oder seltene Erden) konnte erst nach großem Aufwand erfolgreich durchgeführt werden. Die Lanthaniden und die Actiniden werden deshalb im Periodensystem häufig wie ein einziges Element geordnet (keine eigenen Nebengruppen wie bei den *d*-Übergangselementen).

7.7 Spektren der Mehrelektronenatomen

Die Spektren der Mehrelektronenatome sind zeigen eine wesentlich kompliziertere Struktur als die Eielektronenspektren. Wir wollen in diesem Abschnitt an drei einfachen Fällen (Alkali-Atome, Heliumatom, Erdalkaliatome) die grundsätzlichen Unterschiede zum Eielektronenatom herausarbeiten. Prinzipiell weisen die Mehrelektronenspektren im Vergleich zu den Eielektronenspektren folgende Unterschiede auf:

- Es können keine allgemeinen Seriengesetze mehr angegeben werden.
- Es treten mehrere Energieniveausysteme auf, z.B. beim Zweielektronenatom ein Singulett- und ein Triplettssystem. Optische Übergänge zwischen den Energieniveaus verschiedener Multiplizität sind verboten (*Interkombinationsverbot*).
- Es können *Mehrfachanregungen* auftreten, bei denen die einem Atom zugeführte Energie zur gleichzeitigen Anregung von mehreren Elektronen gleichzeitig erfolgt.

Der Einfachheit halber wollen wir im Folgenden annehmen, dass immer nur ein Elektron die Termfolge durchläuft (keine Mehrfachanregungen). Wir nennen dieses Elektron das *Leuchtelektron*. Durch Energiezufuhr von außen (z.B. Stoßanregung) wird das Leuchtelektron in einen angeregten Zustand gebracht, von dem es dann unter Aussendung von Licht wieder in seinen Grundzustand relaxiert. Dieser Prozess kann in mehreren Stufen erfolgen. Wir nehmen an, dass nur die am schwächsten gebundenen Elektronen, die sich außerhalb einer geschlossenen Edellgasschale befinden, als Leuchtelektronen fungieren. Inner-schalenanregungen werden wir später in Kapitel 8 diskutieren. Bei den optischen Strahlungsübergängen zwischen den angeregten Zuständen des Leuchtelektrons müssen wir die Auswahlregeln beachten, die wir bereits in Kapitel 6 diskutiert haben.

7.7.1 Termschema des Heliumatoms

Das einfachste Mehrelektronenspektrum besitzt das Helium ($Z = 2$). Der energetisch am tiefsten liegende Zustand des Heliumatoms wird realisiert, wenn beide Elektronen den Zustand mit $n = 1$ besetzen. Dann sind die drei räumlichen Quantenzahlen ($n_1 = n_2 = 1, l_1 = l_2 = 0, m_1 = m_2 = 0$) identisch. Das bedeutet, dass ihre Spinquantenzahlen $m_{s_1} = 1/2$ und $m_{s_2} = -1/2$ sich unterscheiden müssen. Anders ausgedrückt: Da die Ortsfunktion der beiden Elektronen symmetrisch ist, muss die Spinfunktion antisymmetrisch sein. Für den Gesamtspin muss somit $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = 0$ gelten, d.h. beide Spins sind antiparallel ausgerichtet und es gilt $M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$. Es liegt also im Grundzustand ein *Spin-Singulett-Zustand* vor. Wir haben bereits gelernt, dass man die Zahl $2S + 1$ der Einstellmöglichkeiten, die der Gesamtspin \mathbf{S} hat, die *Multiplizität* des atomaren Zustands nennt und sie als linken oberen Index vor das Termsymbol des Zustandes schreibt (vergleiche hierzu (7.3.8) in Abschnitt 7.3.3). Der Grundzustand des Heliumatoms wird dann als

$$1^1S_0 - \text{Zustand} \quad n = 1, S = 0, 2S + 1 = 1, L = 0, J = 0 \quad (7.7.1)$$

bezeichnet. Hierbei ist L die Quantenzahl des Gesamtbahndrehimpulses $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$ der beiden Elektronen und J die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ (bei leichten Kernen liegt \mathbf{L} - \mathbf{S} -Kopplung vor, siehe Abschnitt 7.3.1) mit $|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$. In der spektroskopischen Notation (7.7.1) steht J als rechter unterer Index.

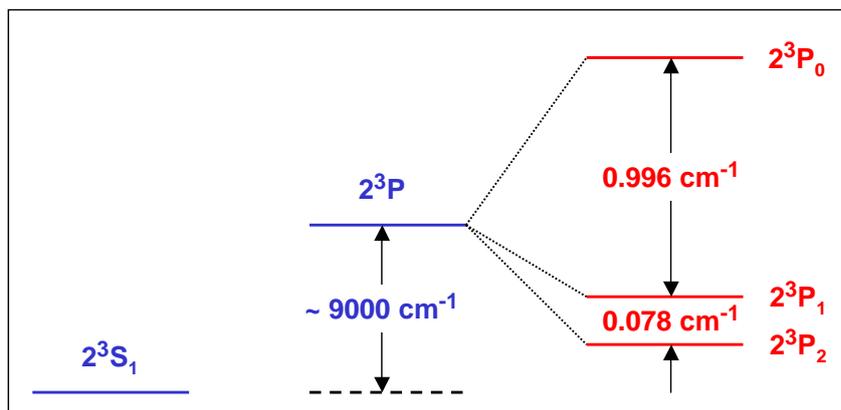


Abbildung 7.14: Feinstruktur des 2^3P -Triplet-Zustandes von Helium im Vergleich zum nichtaufgespaltenen 2^3S -Zustandes.

Wir betrachten nun den energetisch höher liegenden Zustand, bei dem ein Elektron (z.B. e_1) einen Zustand mit $n = 2$ besetzt. Jetzt kann die Bahndrehimpulsquantenzahl die Werte $l_1 = 1$ oder $l_1 = 0$ annehmen. Da sich die Hauptquantenzahlen ($n_1 \neq n_2$) unterscheiden, dürfen die anderen Quantenzahlen alle übereinstimmen. Deshalb können für $n_1 = 2$ folgende Zustände vorliegen, für die natürlich immer $n_2 = 1$, $l_2 = 0$ und $m_{s_2} = +1/2$ gelten soll:

$$\begin{array}{llllll}
 2^1S_0 & l_1 = 0, & m_1 = 0, & m_{s_1} = -1/2, & J = 0 \\
 2^1P_1 & l_1 = 1, & m_1 = 0, \pm 1, & m_{s_1} = -1/2, & J = 1 \\
 2^3S_1 & l_1 = 0, & m_1 = 0, & m_{s_1} = +1/2, & J = 1 \\
 2^3P_0 & l_1 = 1, & m_1 = -1, & m_{s_1} = +1/2, & J = 0 \\
 2^3P_1 & l_1 = 1, & m_1 = 0, & m_{s_1} = +1/2, & J = 1 \\
 2^3P_2 & l_1 = 1, & m_1 = 1, & m_{s_1} = +1/2, & J = 2
 \end{array} \tag{7.7.2}$$

Wir sehen, dass zwar der Grundzustand aufgrund des Pauli-Prinzips nur als Singulett-Zustand realisiert werden kann, dass aber die angeregten Zustände sowohl als *Singulett-* als auch als *Triplet-Zustände* vorkommen können.

Wegen der Spin-Bahn-Kopplung spalten die Triplet-Zustände mit der Spinquantenzahl $S = 1$ und der Bahndrehimpulsquantenzahl $L \geq 1$ in drei Feinstrukturkomponenten mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ auf (siehe Abb. 7.14). Die Größe der Aufspaltung und die Reihenfolge der Feinstrukturkomponenten hängt von der Art und der Stärke der Kopplung zwischen den einzelnen Drehimpulsen ab (siehe hierzu auch Abschnitt 7.3).

Das Termschema des Heliumatoms (siehe Abb. 7.15) besteht aus einem Singulett-System (einfache, nichtaufgespaltene Terme mit $S = 0$ und deshalb $J = L$) und einem Triplet-System, die völlig voneinander isoliert sind (Interkombinationsverbot). Die Energie der Singulett-Terme unterscheidet sich stark von derjenigen der Triplet-Terme mit gleichen Quantenzahlen (n_1, l_1, m_1). Dies liegt allerdings nicht an der Spin-Bahn-Kopplung, welche ja nur kleine Aufspaltungen bewirkt. Der energetische Unterschied wird indirekt durch das Pauli-Prinzip bewirkt (z.B. $E(2^1S) - E(2^3S) = 0.78 \text{ eV}$). Der 2^3S -Zustand wird durch eine antisymmetrische Ortsfunktion beschrieben, bei der die beiden Elektronen im zeitlichen Mittel einen größeren gegenseitigen Abstand r_{12} haben als im 2^1S -Zustand, dessen symmetrische räumliche Wellenfunktion auch für $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ nicht Null wird. Deshalb ist die mittlere positive Coulomb-Energie zwischen den beiden Elektronen im Triplet-Zustand kleiner als im Singulett-Zustand.

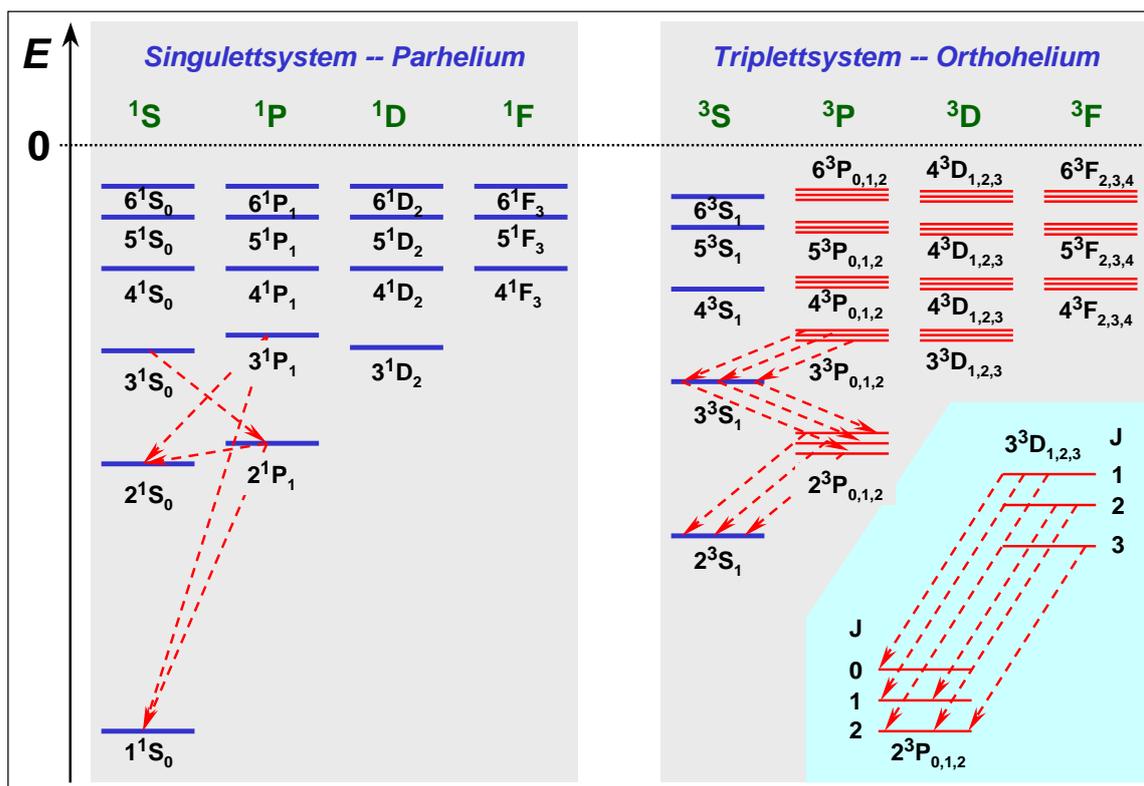


Abbildung 7.15: Energieniveauschema des Heliumatoms (qualitativ). Eingezeichnet sind einige Singulett- und Triplet-Übergänge im Emissionsspektrum von Helium. Die erlaubten Übergänge zwischen den Feinstrukturkomponenten von 3D - und 3P -Zuständen sind auf einer vergrößerten Skala gezeichnet.

Für die optischen Übergänge gelten die in Kapitel 6 diskutierten Auswahlregeln für die Änderung der Quantenzahlen (n, l, m, j, s) des angeregten Elektrons: $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1, \Delta s = 0$ und $\Delta j = 0, \pm 1$ außer $j = 0 \rightarrow j = 0$. Da sich bei der Anregung nur eines Elektrons (keine Mehrfachanregung) die Quantenzahlen des anderen nicht ändern können, gelten die Auswahlregeln entsprechend für die Gesamtdrehimpulse $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2, \mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ und $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$:

$$\Delta L = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ außer } J = 0 \rightarrow J = 0 . \quad (7.7.3)$$

Übergänge zwischen dem Singulett- ($S = 0$) und dem Triplettsystem ($S = 1$) sind demnach verboten. Dies gilt z.B. für den Übergang von 2^3S_1 nach 1^1S_0 . Für das Singulettssystem ist aufgrund der Auswahlregeln z.B. der Übergang von 2^1S_0 nach 1^1S_0 , für das Triplettsystem von 3^3S_1 nach 2^3S_1 verboten. Die Zustände 2^1S_0 und 2^3S_1 sind deshalb *metastabil* und besitzen große Lebensdauern. Bei Übergängen zwischen Zuständen mit $L \geq 1$ sind aufgrund der Auswahlregeln häufig mehr als drei Linienkomponenten erlaubt, wie es in Abb. 7.15 am Beispiel des Übergangs von 3^3D nach 2^3P gezeigt ist.

7.7.2 Alkalimetalle

Sehr einfache Beispiele für Mehrelektronenspektren liefern die Alkaliatome Na, Li, K, Rb, Cs und Fr. Wir hatten schon mehrfach erwähnt, dass die Alkaliatome dem Wasserstoffatom spektroskopisch sehr ähnlich sind. Sie besitzen außer ihren abgeschlossenen Elektronenschalen nur ein einzelnes Elektron in

der äußersten Schale. Die abgeschlossenen inneren Schalen besitzen im zeitlichen Mittel eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung mit $L = 0$ und $S = 0$. Das einzelne Elektron in der äußersten Schale bewegt sich deshalb in einem kugelsymmetrischen Potenzial, das durch die punktförmige Kernladung $+Ze$ und die räumlich ausgedehnte, kugelsymmetrische Elektronenverteilung der abgeschlossenen Schale mit einer Gesamtladung $-(Z-1)e$ gebildet wird. Das äußere Elektron kann in höhere Schalen angeregt werden und strahlt beim Zurückfallen in die tieferliegenden Zustände Licht ab. Es wird deshalb auch als *Leuchtelektron* bezeichnet.

Wie bereits in Abschnitt 7.1.1 diskutiert wurde, kann das effektive Potenzial für sehr große und kleine Abstände des Leuchtelektrons vom Kern durch

$$\phi_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow 0 \quad (7.7.4)$$

$$\phi_{\text{eff}}(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow \infty \quad (7.7.5)$$

beschrieben werden. Das heißt, für sehr kleine Abstände sieht das Elektron die volle Kernladung $+Ze$, während es für sehr große Abstände nur noch die Kernladung $+e$ sieht, also die von den $(Z-1)$ Elektronen der inneren Schalen abgeschirmte Kernladung.

Je näher das Leuchtelektron an den Kern kommt, desto schwächer wird die Abschirmung. Man kann im Prinzip jedem Abstand r eine effektive Kernladung Z_{eff} zuordnen und damit ein effektives Kernpotenzial $\phi_{\text{eff}}(r)$ ableiten. Ein Beispiel hierfür wurde in (7.1.12) angegeben und in Abb. 7.2 dargestellt.

Beim Wasserstoffatom waren alle Energieniveaus mit gleichen Quantenzahlen (n, l) entartet. Dies ist eine direkte Folge der $1/r$ -Abhängigkeit des Coulomb-Potenzials. Da das effektive Potenzial nun keine $1/r$ -Abhängigkeit mehr zeigt, wird diese Entartung bei den Alkalimetallen aufgehoben. Das heißt, Niveaus mit gleichen Quantenzahlen n aber verschiedenen Bahndrehimpulsquantenzahlen l haben unterschiedliche Energien. Die auftretenden Unterschiede sind umso größer, je niedriger die Hauptquantenzahl n ist, da dann die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Leuchtelektrons in Kernnähe größer wird. Die Eintauchwahrscheinlichkeit des Leuchtelektrons in kernnahe Bereiche wird mit abnehmendem Bahndrehimpuls größer (siehe hierzu die Diskussion zu Abb. 7.3). Dadurch wird die energetische Reihenfolge der Niveaus mit gleicher Hauptquantenzahl n zu

$$E_n(S) < E_n(P) < E_n(D) < \dots$$

Zur Illustration ist in Abb. 7.16 das Termschema des Natriumatoms gezeigt. Markant ist die bereits diskutierte Aufhebung der l -Entartung. Die Energiedifferenz ΔE_l zwischen zwei Termen mit gleicher Hauptquantenzahl n und benachbarten Bahndrehimpulsquantenzahlen l (z.B. $3s \leftrightarrow 3p$) ist jetzt nicht mehr klein gegenüber der Energiedifferenz ΔE_n zweier Niveaus mit unterschiedlicher Bahndrehimpulsquantenzahl aber gleicher Hauptquantenzahl (z.B. $3s \leftrightarrow 4s$). Dies ist eine direkte Folge der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

Da wir bei den Alkali-Atomen nur ein einzelnes Leuchtelektron berücksichtigen müssen, ist $S = 1/2$. Die Multiplizität der Zustände ist also $2S + 1 = 2$ und wir finden immer Dublett-Terme. Die erlaubten J -Werte sind dann $L + 1/2$ und $L - 1/2$ für alle Zustände mit $L \geq 1$ ($L > S$, voll ausgebildete Multiplizität), also ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$, ${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{5/2}$, ${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$, usw.. Für $L = 0$ ist die Multiplizität nicht voll entwickelt ($L < S$)

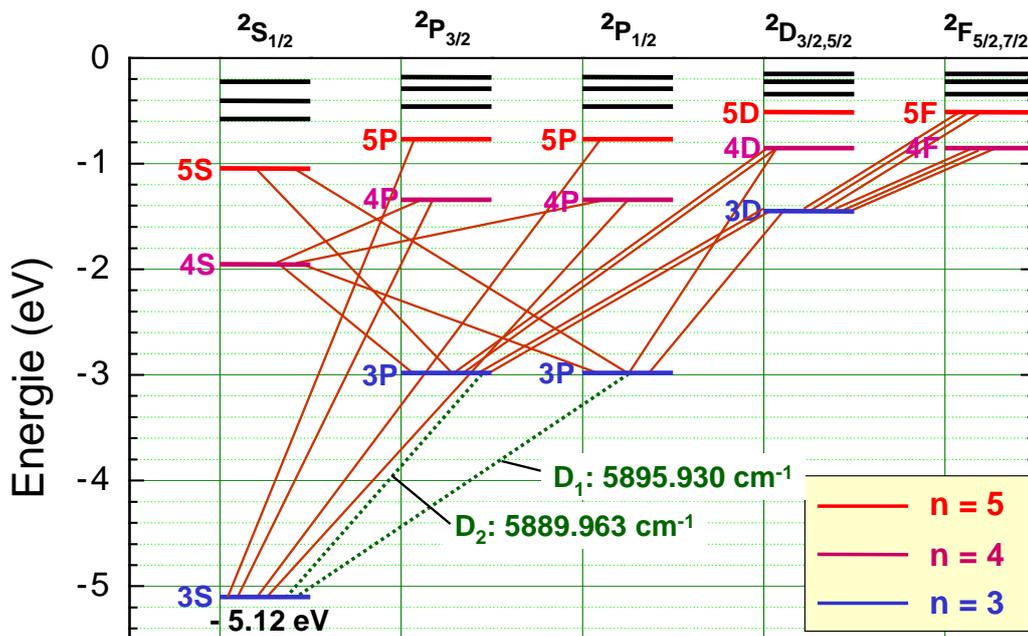


Abbildung 7.16: Termschema des Natriumatoms. Zur spektroskopischen Notation siehe (7.3.8). Besonders hervorgehoben ist die Dublettenstruktur der Natrium D-Linie.

und es gibt nur den $^2S_{1/2}$ -Term. Ferner gibt es für das Leuchtelektron nur Zustände mit $n = 3, 4, 5, \dots$, da die Zustände mit $n < 3$ alle besetzt sind. Der Übergang $3^2P \rightarrow 3^2S$ ist die bekannte Natrium D-Linie. Bei guter spektroskopischer Auflösung sieht man, dass sie aus zwei Komponenten besteht (siehe Abb. 7.16). Diese Dubletten-Struktur ist charakteristisch für die Spektrallinien der Alkali-Atome. Die Dubletten-Struktur ist allerdings streng nur für Übergänge zu Termen mit nicht voll entwickelter Multiplizität gegeben. Im Allgemeinen sind sowohl Anfangs- als auch Endzustände Dublett-Terme und es gibt gemäß den Auswahlregeln drei mögliche Spektraltermine. Ein Beispiel ist der Übergang $3^2D \rightarrow 3^2P$ (siehe Abb. 7.16).

Für große Hauptquantenzahlen n und somit große Abständen r des Leuchtelektrons vom Kern, können wir die Energiezustände der Alkaliatome gut durch die Rydberg-Formel

$$E_{n,l} = -E_{\text{Alkali}} \frac{1}{n_{\text{eff}}^2} = -E_{\text{Alkali}} \frac{1}{(n - \delta n_{n,l})^2} \tag{7.7.6}$$

beschreiben. Hierbei wird die ganzzahlige Hauptquantenzahl durch eine effektive Quantenzahl $n_{\text{eff}} = n - \delta n_{n,l}$ ersetzt, die um den von n und l abhängigen Quantendefekt vermindert ist. In Tabelle 7.6 sind die für die verschiedenen Zustände des Na-Atoms gemessenen Quantendefekte zusammengefasst.

Wir verstehen nun auch, warum das $3d$ -Niveau energetisch über dem $4s$ -Niveau liegen kann. Obwohl sich das $4s$ -Elektron im Mittel weiter vom Kern entfernt aufhält, ist seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in unmittelbarer Kernnähe (Eintauchwahrscheinlichkeit) größer als beim $3d$ -Orbital. In dieser unmittelbaren Kernnähe kommt es zu einer verstärkten, da nicht abgeschirmten Wechselwirkung mit dem Kern, was eine Absenkung der elektronischen Energie nach sich zieht. Wie wir gesehen haben, hat dies direkte Folgen für das Periodensystem. Die Übergangsmetalle beginnend mit Scandium, welche teilweise besetzte $3d$ -Niveaus aufweisen, sind in der 4. und nicht in der 3. Periode angeordnet.

Zustand	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8
S: $\ell = 0$	1.373	1.357	1.352	1.349	1.348	1.351
P: $\ell = 1$	0.883	0.867	0.862	0.859	0.858	0.857
D: $\ell = 2$	0.010	0.011	0.013	0.011	0.009	0.013
F: $\ell = 3$	--	0.000	- 0.001	- 0.008	- 0.012	-0.015

Tabelle 7.6: Gemessene Quantendefekte für das Natriumatom.

7.7.3 Erdalkalimetalle

Die Erdalkalimetalle besitzen zwei Elektronen außerhalb einer abgeschlossenen Edelgaskonfiguration (z.B. $\text{Ca} = [\text{Ar}]4s^2$), und können deshalb prinzipiell als Zweielektronensysteme betrachtet werden. Bei Ca steht jedes der beiden $4s$ -Elektronen als Leuchtelektron zur Verfügung. Wir beobachten aufgrund dieser Tatsache ein Termschema, das dem des Heliumatoms ähnlich ist. Insbesondere finden wir das für Zweielektronensysteme typische Singulett- und Triplettssystem, wobei Übergänge zwischen den beiden Systemen verboten sind (Interkombinationsverbot).

Zusammenfassung

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
- Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
 1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
 2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Bahndrehimpulsquantenzahl), m Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und m_s (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
- In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ($n = 1, 2, 3, 4, \dots \Leftrightarrow K, L, M, N, \dots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0, 1, 2, 3, \dots \Leftrightarrow s, p, d, f, \dots$) zusammen.
- Der Schalenbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.
- In einem Modell unabhängiger Elektronen nähert man die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Kernladung $+Ze$ und den verbleibenden $(Z - 1)$ anderen Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Potenzial. Dadurch wird das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert. Eine numerische Berechnung kann mit Hilfe des Hartree-Verfahren erfolgen. Die Vielelektronenwellenfunktion wird durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenfunktionen angenähert.
- Die Reihenfolge bei der Kopplung der Drehimpulse hängt von der Größe der beteiligten Wechselwirkungen ab:
 1. **L-S-Kopplung:**
Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spin zum Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Erst anschließend koppeln \mathbf{L} und \mathbf{S} zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des Atoms.
 2. **j-j-Kopplung:**
Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ der einzelnen Elektronen. Anschließend koppeln dann die verschiedenen \mathbf{j}_i zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$ des Atoms.
- Für das Auffinden des Drehimpulszustandes des Grundzustandes eines Atoms können die Hund'schen Regeln verwendet werden:

1. Für Atome mit angeschlossenen Schalen gilt $L = S = J = 0$.
 2. In offenen s -, p -, d - oder f -Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem S energetisch am tiefsten.
 3. Für die Terme mit maximalem S liegen die Terme mit maximalem L energetisch am tiefsten.
 4. Ist eine s -, p -, d - oder f -Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit $J = |L - S|$ den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit $J = L + S$.
- Es wird folgende spektroskopische Notation für die Bezeichnung der Energieniveaus von Mehrelektronenatomen verwendet:

$${}^M\mathbf{L}_J \quad \text{mit der Multiplizität } M = 2S + 1 \quad \text{und} \quad |L - S| \leq J \leq L + S .$$

Für $L > S$ entspricht die Zahl $2S + 1$ der Feinstrukturkomponenten der Multiplizität des Zustandes. Für $L < S$ ist die Zahl $2L + 1$ der möglichen Feinstrukturkomponenten dagegen kleiner als die Multiplizität und wir sprechen von einer nicht vollständig entwickelten Multiplizität.