



5-4 / 2 L-S und j-j Kopplung

Kopplung von Drehimpulsen im Atom:

- Abhängig von Verhältnis der Kopplungsenergien
 - zwischen magnetischen Bahnmomenten $a_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$ und Spinmomenten $b_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$ der Elektronen
 - zwischen Bahn- und Spinmoment eines einzelnen Elektrons $c_{sl} \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$

Grenzfälle:

- L-S Kopplung: $a_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j, b_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \gg c_{sl} \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$
- j-j Kopplung: $a_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j, b_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \ll c_{sl} \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$

5-4 / 3 L-S Kopplung

Kopplung von:

- Bahndrehimpulsen zu $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ mit $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar$
- Elektronenspins zu $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ mit $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$
- \vec{S} und \vec{L} zu Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ mit $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$

Für L-S Kopplung gilt:

- Feinstrukturaufspaltung $\ll \Delta E_{nl}$
→ Multipllettstruktur in Termschema und Spektren
- Feinstrukturaufspaltung wird mit wachsendem n kleiner
- L-S Kopplung dominant für leichte Elemente

5-4 / 4 L-S Kopplung

Beispiel: 2 p-Elektronen

L	S	J	
2	1	3, 2, 1	(³ D ₃ , ³ D ₂ , ³ D ₁)
2	0	2	¹ D ₂
1	1	2, 1, 0	³ P ₂ , ³ P ₁ , ³ P ₀ (...) nur für n ₁ ≠ n ₂
1	0	1	(¹ P ₁)
0	1	1	(³ S ₁)
0	0	0	¹ S ₀

Spin- und Bahndrehimpuls-Einstellungen der 2 Elektronen

M _S	M _L					
	+2	+1	0	-1	-2	
-1	(1↓, 1↓)	1↓, 0↓	1↓, -1↓	-1↓, 0↓	(-1↓, -1↓)	l ₁ =1=l ₂ ; s ₁ =1/2=s ₂
0	1↑, 1↓	1↑, 0↓	1↑, -1↓	0↑, -1↓	-1↑, -1↓	m _{l1} , m _{l2} = -1, 0, 1
+1	(1↑, 1↑)	1↑, 0↑	1↑, -1↑	0↓, -1↑	(-1↑, -1↑)	m _{s1} , m _{s2} = -1/2(↓), 1/2(↑)

5-4 / 5**Grundzustand bei L-S Kopplung**

Der energetisch am tiefsten liegende Zustand ist durch folgende empirische Regeln bestimmt (Hundsche Regeln):

- Voll aufgefüllte s, p, d, f Unterschalen liefern stets $\vec{L} = 0$ und $\vec{S} = 0$.
- In teilweise gefüllter Unterschale liegen die Terme mit maximalem S (d.h. höchster Multiplizität) am tiefsten.
- Für Terme mit maximalem S werden die Elektronen so auf die Unterzustände m_l verteilt, dass $|\vec{L}_z| = \sum m_l \hbar = m_{L,\max} \hbar$ maximal wird. Die Drehimpuls-Quantenzahl L ist dann gleich $|m_{L,\max}|$.
- Ist die Unterschale weniger als halbgefüllt ist der Term mit $J = |L - S|$ Grundzustand, ist die mehr als halbgefüllt, der Term mit $J = L + S$.

Damit ergibt sich der durch das Termsymbol $^{2S+1}L_J$ bezeichnete Grundzustand.

5-4 / 6**j-j Kopplung**

Kopplung von:

- Elektronendrehimpulsen \vec{j}_i
zu Gesamtdrehimpuls des Atoms $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$ mit $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$

Für j-j Kopplung gilt:

- Keine definierten L und S Werte
→ keine Multiplettsstruktur
- j-j Kopplung dominant für sehr schwere Elemente