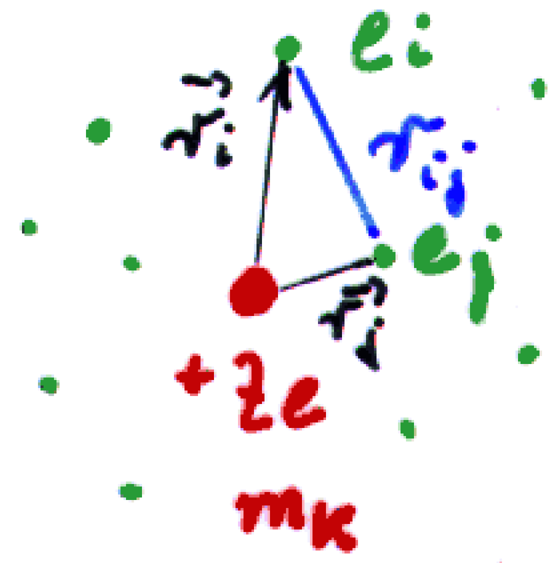
# IV.1.A Kopplungstypen bei Mehrelektronenatomen

## a) Nomenklatur




| | | | |
|---|---|---|---|
| klassische Größen) Operatoren | $\vec{L}$ | $\vec{S}$ | $\vec{J}$ |
| Einzel-Elektronen | $\vec{l}_i$ | $\vec{s}_i$ | $\vec{j}_i$ |
| Q.Z. | $l_i$ | $s_i = 1/2$ | $j_i$ |
| | $m_{l_i}$ | $m_{s_i}$ | $m_{j_i}$ |
| Gesamt-Atom Q.Z. | $L$ | $S$ | $J$ |
| | $M_L$ | $M_S$ | $M_J$ |

$J$, $M_J$ als Einzige streng (scharf) quantisiert

L-S-, mittlere, j-j-Kopplung

## b) Wechselwirkungen

| $\mathcal{H} = \sum \mathcal{H}_w =$ | | $E =$ | |
|---|---|---|---|
| $\mathcal{H}_0$ | $\sum_{i=1}^{N} \left( \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \right)$ | $E_{n_1, n_2, n_3 \dots, n_N}$ | kinetische Energie + Kernanziehung |
| $+\mathcal{H}_{Coul\,(e-e)}$ | $+\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1,\, i \neq k}^{N}{}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ik}}$ | $\sum_i \sum_k{}' V_{ik}$ (hebt Bahnentartung auf!) | gegenseitige Abstoßung |
| $+\mathcal{H}_{(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)}$ | $+\sum_{i=1}^{N} \xi(r_i)\, \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ | $\sum_i E_{l_i s_i}$ | Spin-Bahn-Kopplung für Elektron $i$ |
| $+\mathcal{H}_{(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_k)}$ | $+\sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N}{}' (\dots)$ | klein, wie relativist. Effekte vorerst vernachlässigt! | |
| $+\mathcal{H}_{(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_k)}$ | $+\sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N}{}' (\dots)$ | | |

## c) Kopplungstypen

### L-S-Kopplung
### Russel-Saunders-Kopplung

$$\boxed{V_{ik} \gg E_{l_i s_i}}$$

leichte Atome (gut noch für 3d-Ionen)

$$\left.\begin{aligned}\vec{L} &= \sum_i \vec{l}_i \\ \vec{S} &= \sum_i \vec{s}_i\end{aligned}\right\} \quad \vec{L}\cdot\vec{S}\text{ - Kopplung} \rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

### mittlere Kopplung
(intermediate coupling)

$$\boxed{V_{ik} \approx E_{l_i s_i}}$$

zB. Selten-Erd-Elemente

nur $J, M_J$ "scharfe" Q.Z. (schwierigste Situation)

### j-j-Kopplung

$$\boxed{E_{l_i s_i} \gg V_{ik}}$$

schwerste Atome, zB. Hg, Pb [auch in Kernen!]

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \,; \qquad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

---

zB angeregter Zustand von Pb (G.Z. [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^2$)

... 6p 7d

$n_1 = 6,\ l_1 = 1,\ s_1 = \frac{1}{2} \quad \rightarrow j_1 = 3/2,\ 1/2$

$n_2 = 7,\ l_2 = 2,\ s_2 = 1/2 \quad \rightarrow j_2 = 5/2,\ 3/2$

| $j_2$ \ $j_1$ | 3/2 | 1/2 |
|---|---|---|
| 5/2 | $J = 4, 3, 2, 1$ | $J = 3, 2$ |
| 3/2 | $J = 3, 2, 1, 0$ | $J = 2, 1$ |

$$\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$$

$J = j_1 + j_2,\ j_1 + j_2 - 1, \ldots$

$\ldots, j_1 - j_2$ für $j_1 > j_2$

12 Werte von $J$; ($M_J$ wie üblich); $\square$ jeweils energetisch benachbart