IV. 2 Russel-Saunders / (LS) - Kopplung

2.A Vektorgerüstmodell

a) $\boxed{\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i}$

V_{ik}: Kräfte → Drehmomente → Präzession

$$L = \sum_{i=1}^{N} l_i \,,\ \sum_{i=1}^{N} l_i - 1 \,,\ \ldots ,\ |l_1 - l_2 - \cdots - l_N| \geq 0$$

bei $l_1 \geq l_2 \geq l_3 \ldots$

zB zwei Elektronen $l_1 = 1$, $l_2 = 2$

$$L = 3;\ 2;\ 1$$

$$\langle|\vec{L}|\rangle = \sqrt{3\cdot 4}\,\hbar;\ \sqrt{2\cdot 3}\,\hbar;\ \sqrt{1\cdot 2}\,\hbar$$

$$\langle L_z \rangle = M_L \hbar \,,\quad M_L = L, L-1, \ldots, -L$$

zB drei inäquivalente Elektronen ($n_1 \neq n_2 \neq n_3$)

$$l_1 = l_2 = l_3 = 1 \ \rightarrow\ L = 3;\ 2;\ 1;\ 0$$

b) $\boxed{\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i}$

$$S = \sum_{i=1}^{N} s_i \,,\ \sum s_i - 1 \,,\ \ldots ,\ \geq 0$$

S ganzzahlig für gerade Elektronenzahl

halbzahlig für ungerade Elektronenzahl

zB $s_1 = s_2 = 1/2 \ \rightarrow\ S = 1;\ 0$

$M_S = +1, 0, -1;\ M_S = 0$

$\vec{s}_1 \uparrow\downarrow \vec{s}_2$

$\vec{S} = 0$!

antiparallel

zB $s_1 = s_2 = s_3 = 1/2 \ \rightarrow\ S = 3/2;\ 1/2$

$M_S = \pm 3/2, \pm 1/2$ $\quad$ $M_S = \pm 1/2$

c) $\boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}}$ $\quad \langle|\vec{J}|\rangle = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar$

$\langle J_z\rangle = M_J \hbar \; ; \; M_J = J, J-1, \ldots, -J$

$L > S$: $J = L+S, L+S-1, \ldots, L-S$ $\quad 2S+1$ Werte

$L < S$: $J = S+L, S+L-1, \ldots, S-L$ $\quad 2L+1$ Werte

allgem: $J = L+S, L+S-1, \ldots, |L-S|; \geq 0$

zB 2-Elektronen-Beispiel: $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$; $l_1 = 1$, $l_2 = 2$

J= S \ L	3	2	1	J-Werte:
1	4, 3, 2 $\;{}^3F_{4,3,2}$	3, 2, 1 $\;{}^3D_{3,2,1}$	2, 1, 0 $\;{}^3P_{2,1,0}$	je 3 für S=1
0	3 $\;{}^1F_3$	2 $\;{}^1D_2$	1 $\;{}^1P_1$	je 1 für S=0

(insgesamt 12 wie bei j-j-Kopplung)

2.B Termsymbole der Russel-Saunders-Terme

$\boxed{{}^{2S+1}\text{"}L\text{"}_J}$

L=	0	1	2	3	4	5	6	7
"L"	S	P	D	F	G	H	I	K

analog zu Einelektronenatomen

Multiplizität
= Anzahl der J-Werte eines Multipletts

2S+1 = 1	Singulett	2S+1 = 2	Dublett
3	Triplett	4	Quartett
5	Quintett	6	Sextett
7	Septett	8	Oktett

zB ${}^3F_3$ „Triplett-F-3"

2.C Multiplett-Aufspaltung

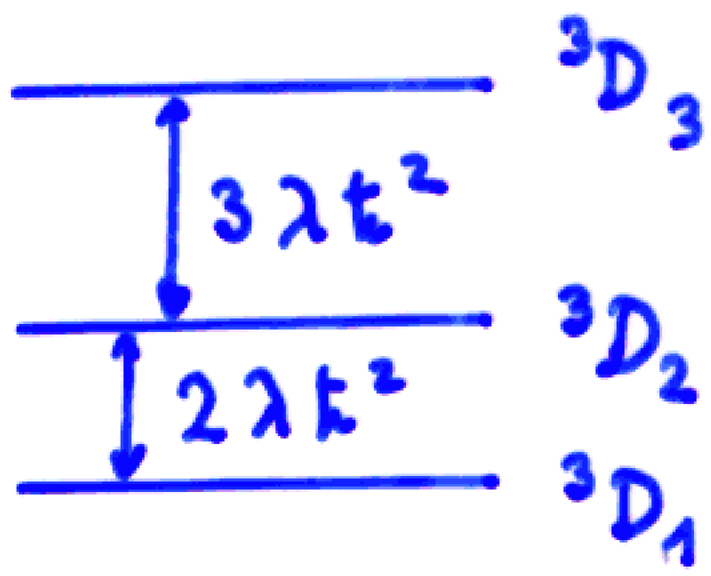
$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda \, \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$E_{LS} = \frac{\lambda}{2} \hbar^2 \left(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right)$$

$$\Delta E_{LS} = \frac{\lambda}{2} \hbar^2 \left(J_>(J_>+1) - J_<(J_<+1) \right)$$

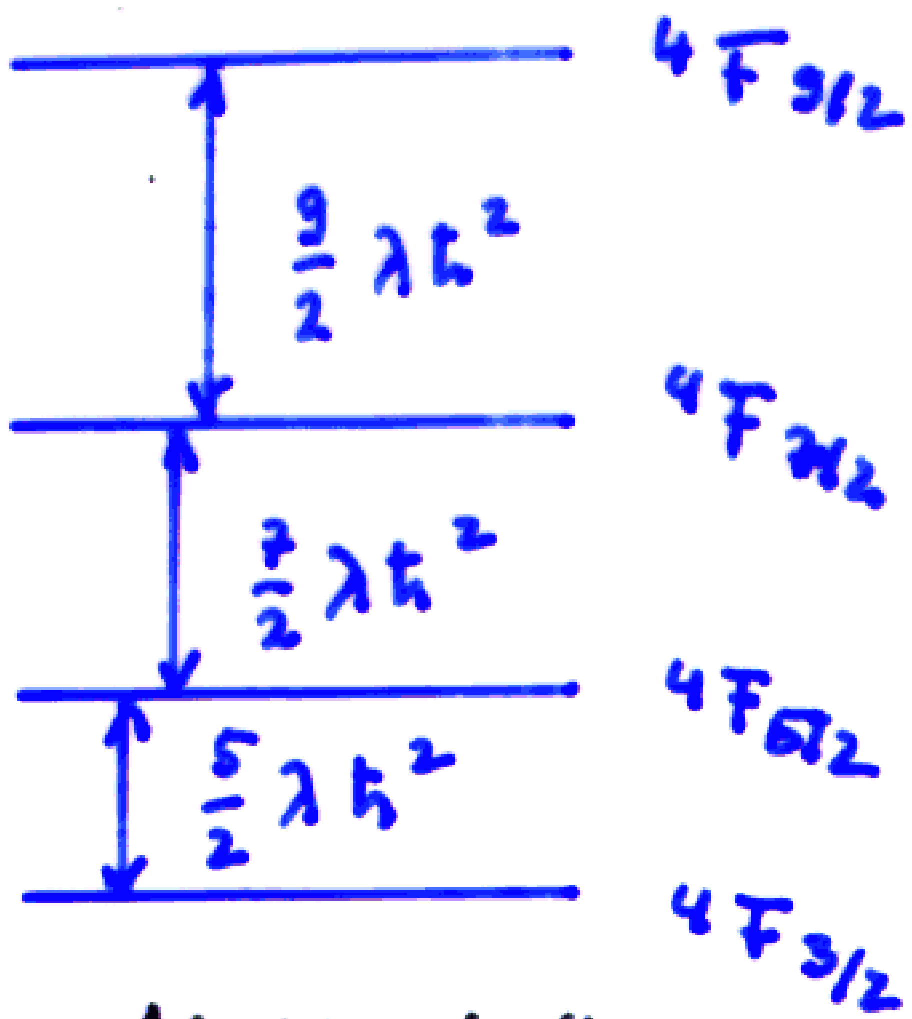
$$= \lambda \hbar^2 \cdot J_>$$

zB $L = 2$, $S = 1$



$\lambda > 0$

zB $L = 3$, $S = 3/2$



(L-S-Kopplung: $\updownarrow$ eng im Vergleich zu sonstigen Term-abständen)

<u>Landé'sche Intervall-Regel</u> von Multipletts:

Verhältnis der Abstände = Verhältnis der jeweils größeren Gesamtdrehimpuls-Quantenzahlen

<u>Reguläre</u> Multiplettlage $\lambda > 0$

weniger als halbgefüllte Schale

p^N $(N \leq 3)$; d^N $(N \leq 5)$; f^N $(N \leq 7)$

<u>verkehrte</u> Multiplettlage $\lambda < 0$

mehr als halbgefüllte Schale

zB $2p^5$, $3d^7$

(= Löcher in gefüllter Schale, $+e$)

2.D Magnetisches Moment, Landé'scher g-Faktor

wie zuvor

$$\boxed{\begin{aligned} \langle |\vec{\mu}_J| \rangle &= g_J \sqrt{J(J+1)}\, \mu_B \\ \langle \mu_{Jz} \rangle &= -g_J\, M_J\, \mu_B \end{aligned}}$$

$(2J+1)$ M_J-Werte

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

2.E LS-Kopplung und Pauli-Prinzip

a) inäquivalente Elektronen (bisher!)

keine zusätzlichen Einschränkungen

zB n_1, l_1; n_2, l_2 $\quad n_1 \neq n_2, \quad l_1 = l_2 = 1$

$L = 2, 1, 0$
$S = 1, 0$] jede Kombination!

$2S+1 = 3, 1$

hier $L < S$ Multiplizität „nicht voll entwickelt"

$^3D_{3,2,1}$ $\quad ^3P_{2,1,0}$ $\quad ^3S_1$

$^1D_2$ $\quad ^1P_1$ $\quad ^1S_0$

b) äquivalente Elektronen n, l, m_l, m_s

z.B. $^{12}_{6}C \quad 1s^2 \; 2s^2 p^2$ $n_1 = n_2 = 2$

$l_1 = l_2 = 1$

Pauli-Prinzip beachten!

m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}	M_L	M_S			(qualitativ) (Lin.-Komb.)
+1	+1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	+2	0			1x
	0	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	+1	0	0, ±1		4x
	−1	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	0	0	0, ±1		4x } 5x
0	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0			0	1x
	−1	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	−1	0	0, ±1		4x
−1	−1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−2	0			1x
					5x	3x	1x	$(2S+1)(2L+1)$
					$^1D_2$	$^3P_{2,1,0}$	$^1S_0$	

Vergl. a) → nur Teil der Kombinationen zulässig!

Elektron	"Loch"	mit Pauli-Prinzip verträglich:
ns^2	–	$^1S_0$
np^1	np^5	$^2P_{3/2,\,1/2}$
np^2	np^4	$^1S_0$; $^3P_{2,1,0}$; $^1D_2$
np^3		$^4S_{3/2}$; $^2P_{3/2,\,1/2}$; $^2D_{5/2,\,3/2}$
nd	nd^9	^2D
nd^2	nd^8	^1S ; ^1D ; ^1G ; ^3P ; ^3F
nd^3	nd^7	^2P ; ^2D ; ^2F ; ^2G ; ^2H ; ^4P, ^4F
nd^4	nd^6	^1S ; ^1D ; ^1F ; ^1G ; ^1I ; ^3P ; ^3D ; ^3F ; ^3G ; ^3H ; ^5D
nd^5		^2S ; ^2P ; ^2D ; ^2F ; ^2G , ^2H ; ^2I ; ^4P ; ^4D ; ^4F ; ^4G ; ^6S

Grundzustand?

(J ? wie zuvor)

IV. 2. F Hundsche Regeln

Empirisch aus spektroskopischen Daten vieler Atome

→ Grundzustand (energetisch tiefster Zustand)
- entscheidend für alle Anregungsprozesse
- bestimmt magnetisches Verhalten, auch für Ionen im Festkörper

0. Regel: $\boxed{\text{Voll aufgefüllte } s, p, d, f\text{-Unterschalen liefern stets } L=0 \text{ und } S=0. \ (\to J=0)}$

$ns^2, np^6, nd^{10}, nf^{14} \to L=0, S=0, J=0$

1. Regel: $\boxed{\text{In einer unabgeschlossenen } s, p, d, f\text{-Unterschale liegen die Terme mit maximalem } S \text{ (d.h. höchste Multiplizität) am tiefsten.} \ \to S_{gr.} = S_{max}}$

2. Regel: $\boxed{\text{Von den Termen mit maximalem } S \text{ liegen die Terme mit maximalem (damit verträglichem) } L \text{ am tiefsten.} \ \to L_{gr} = L_{max}(S_{max})}$

3. Regel: $\boxed{\text{Ist die } s, p, d, f\text{-Unterschale weniger als halbgefüllt, bildet der Term mit } J=|L-S| \text{ den Grundzustand, ist sie mehr als halbgefüllt, der Term mit } J=L+S.}$

$$\boxed{\to J_{gr} = \begin{cases} |L-S| & \text{f. weniger als halbgef.} \\ L+S & \text{f. mehr} \end{cases}}$$

$$\boxed{\text{Grundzustand} \quad {}^{2S+1}\text{"}L\text{"}_J}$$

a) Beispiele

$(\uparrow m_s = +1/2 \, , \, \downarrow m_s = -1/2)$

$\boxed{{}_6C: 1s^2 2s^2 p^2}$

$1s^2$ $\uparrow\downarrow$
$2s^2$ $\uparrow\downarrow$ } voll besetzt $\rightarrow L, S, J = 0$

p^2 $\quad m_s \quad \uparrow\uparrow \qquad M_S = 1 \rightarrow S_{max} = 1 \qquad 2S+1 = 3$

$l=1 \quad m_l \quad +1 \; 0 \qquad M_L = 1 \rightarrow L_{max} = 1 \qquad$ "P"

weniger als 3 El. $\qquad J_{gr} = L - S = 0 \qquad \boxed{{}^3P_0}$ Grundzustand

$\boxed{{}_9F: 1s^2 2s^2 p^5}$

$p^5 \quad m_s \quad \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \qquad M_S = 1/2 \rightarrow S_{max} = 1/2 \qquad 2S+1 = 2$

$l=1 \quad m_l \quad +1 \; 0 \; -1 \; +1 \; 0 \qquad M_L = 1 \rightarrow L_{max} = 1 \qquad$ "P"

mehr als halbgef. $\qquad J_{gr} = L + S = \frac{3}{2} \qquad \boxed{{}^2P_{3/2}}$

$\boxed{\text{Eisenreihe}}$

Fe : $3d^6\, 4s^2$ gefüllt, kein Einfluß, i.d.R. am leichtesten abgegeben

Fe^{2+} : $3d^6$

Fe^{3+} : $3d^5$

$3d^5\ (Fe^{3+})$

$m_s \quad \uparrow \; \uparrow \; \uparrow \; \uparrow \; \uparrow \qquad M_S = \frac{5}{2} \rightarrow S_{max} = \frac{5}{2}$

$l=2 \quad m_l \quad +2 \; +1 \; 0 \; -1 \; -2 \qquad M_L = 0 \rightarrow L_{max} = 0 \qquad$ "S"

halbgefüllt! $\qquad \boxed{{}^6S_{5/2}}$

$3d^6\ (Fe, Fe^{2+})$

$m_s \quad \uparrow \; \uparrow \; \uparrow \; \uparrow \; \uparrow \; \downarrow \qquad M_S = 2 \rightarrow S_{max} = 2$

$l=2 \quad m_l \quad +2 \; +1 \; 0 \; -1 \; -2 \; +2 \qquad M_L = 2 \rightarrow L_{max} = 2 \qquad$ "D"

mehr als halbgefüllt $\qquad J_{gr} = L + S = 4 \qquad \boxed{{}^5D_4}$