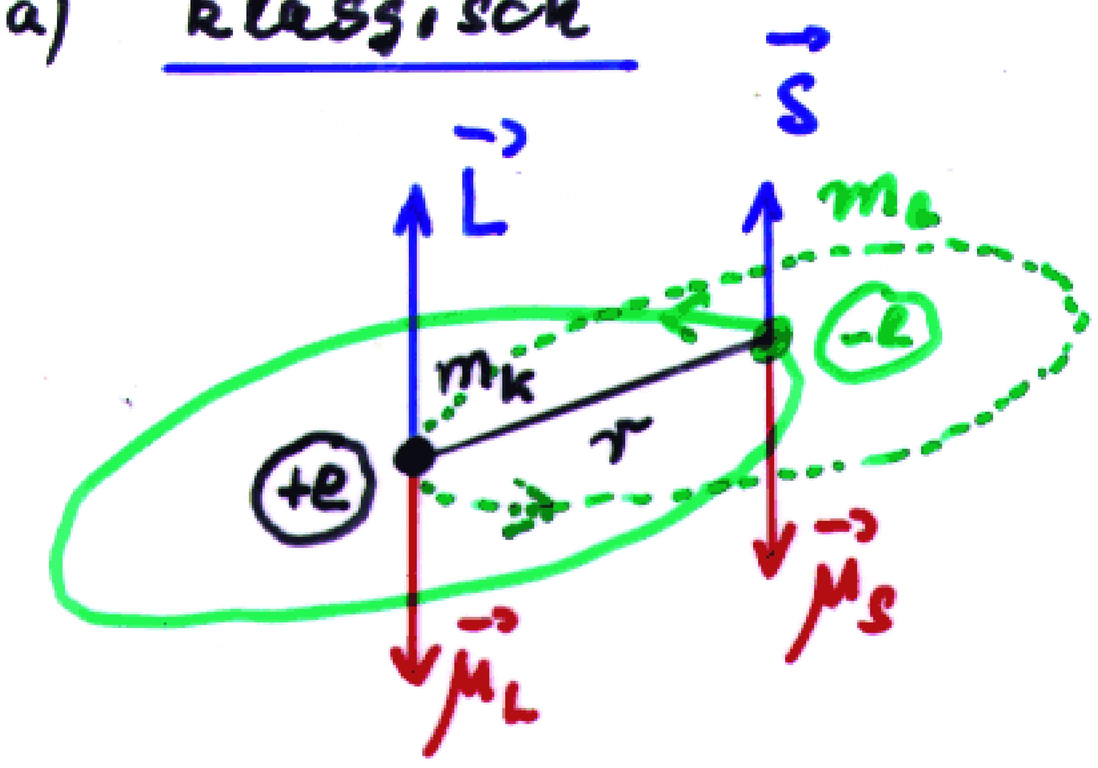
III.C Feinstruktur

C.1. Spin-Bahn-Kopplung

a) "klassisch"



$$W_{LS} = -\vec{\mu}_{S_z} \cdot \vec{B}_{L_z} = +2 m_s \mu_B B_L$$
$$= \pm \mu_B \cdot B_L$$
$$B_L = \mu_0 \cdot \frac{v \cdot e}{2r}$$

Zahlenwerte für Bohrsche Bahnen

	B_L	$\Delta\bar{\nu}$	$\Delta\lambda$
$n=1$	12,51 T	11,68 cm^{-1}	5,03 Å
$n=2$	0,391 T	0,366 cm^{-1}	0,16 Å

exp.: Balmer H_α $(n=3 \to n=2)$: $\lambda_{H_\alpha} = 6563$ Å

$\Delta\lambda = 0{,}14$ Å

L, S-Abhängigkeit

$$\left.\begin{aligned} \vec{\mu}_S &= -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \\ \vec{B}_L &= \mu_0 \frac{e}{2r} \frac{\vec{L}}{2\pi m_e r^2} \end{aligned}\right\} W_{LS} = \frac{\mu_0}{\pi r^3} \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\boxed{W_{LS} = \lambda \, \vec{L} \cdot \vec{S}}$$

$\lambda \sim \langle \frac{1}{r^3} \rangle$

bei Vielelektronenproblemen brauchbar!

Korrekteres Bild: relativistischer Effekt!

$$\boxed{W_{LS} = \langle \xi(r) \rangle \, (\vec{L}\cdot\vec{S})}$$ Einelektronenatom

$$\boxed{W_{LS} = \lambda \, (\vec{L}\cdot\vec{S})}$$ allgemein, auch Vielel. syst. (R-S).

Spin-Bahn-Kopplungskonstante

exp. Werte

	$_3$Li	$_{11}$Na	$_{19}$K	$_{37}$Rb	$_{55}$Cs	
$\frac{\lambda\cdot\hbar^2}{hc}$	0,23	11,46	38,4	158,4	369,5	cm^{-1}

b) relativistischer Effekt:

e^- mit $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m_e}$ durch radiales $\vec{E}$-Feld auf Bahn gehalten "sieht" Magnetfeld

$$\vec{H} = \varepsilon_0 \, (\vec{E}\times\vec{v})$$

$$\vec{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \, (\vec{E}\times\vec{v}) = \frac{1}{c^2} \, (\vec{E}\times\vec{v}) \; ; \qquad \vec{E} = E(r)\,\frac{\vec{r}}{r}$$

$$W = -\frac{1}{2}\,\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$ (Thomas-Korrektur, 1926)

$$= -\frac{1}{2}\left(-2\,\frac{\mu_B}{\hbar}\,\vec{S}\right)\cdot\frac{1}{c^2}\,\frac{E(r)}{r}\,\frac{1}{m_e}\,\underbrace{(\vec{r}\times\vec{p})}_{\vec{L}}$$

$$\boxed{\xi(r) = \frac{e}{2m_e^2c^2}\,\frac{E(r)}{r} = \frac{1}{2m_e^2c^2}\,\frac{1}{r}\,\frac{dV(r)}{dr}} \sim r^{-3}$$

$$\left(\mathcal{H}_{LS} = -\frac{1}{2m_e^2c^2}\,\vec{S}\cdot(\vec{p}\times \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, V(r)) \qquad \mathrm{grad}\,V \to \frac{dV}{dr}\cdot\frac{\vec{r}}{r} \right)$$

!

Wasserstoff-Funktionen: (ohne relativist. Korrekt.)

$$\boxed{\langle \xi(r) \rangle_{n,\ell} = \frac{2}{\hbar^2}\,\frac{m_e c^2}{4}\,\frac{(Z\alpha)^4}{n^3\,\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}}$$

III. C.1 Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$

$$\boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}}$$

Infolge $\vec{L} \leftrightarrow \vec{S}$ - Wechselwirkung ist nur Gesamtdrehimpuls stationär

$$\boxed{\langle |\vec{J}| \rangle = \sqrt{j(j+1)}\,\hbar}$$

$$\langle J_z \rangle = m_j \hbar \quad ; \quad m_j = j, j-1, \dots, -j \; ; \; (2j+1) \text{ Werte}$$

kl.: $J_z = L_z + S_z \rightarrow m_j = m_\ell + m_s = m_\ell \pm \frac{1}{2}$

$$\boxed{j = \ell \pm \frac{1}{2} = \ell \pm s}$$

experimentell bestätigt über Zeeman-Effekt

immer ganzzahlig

immer halbzahlig bei Einelektronenatom !

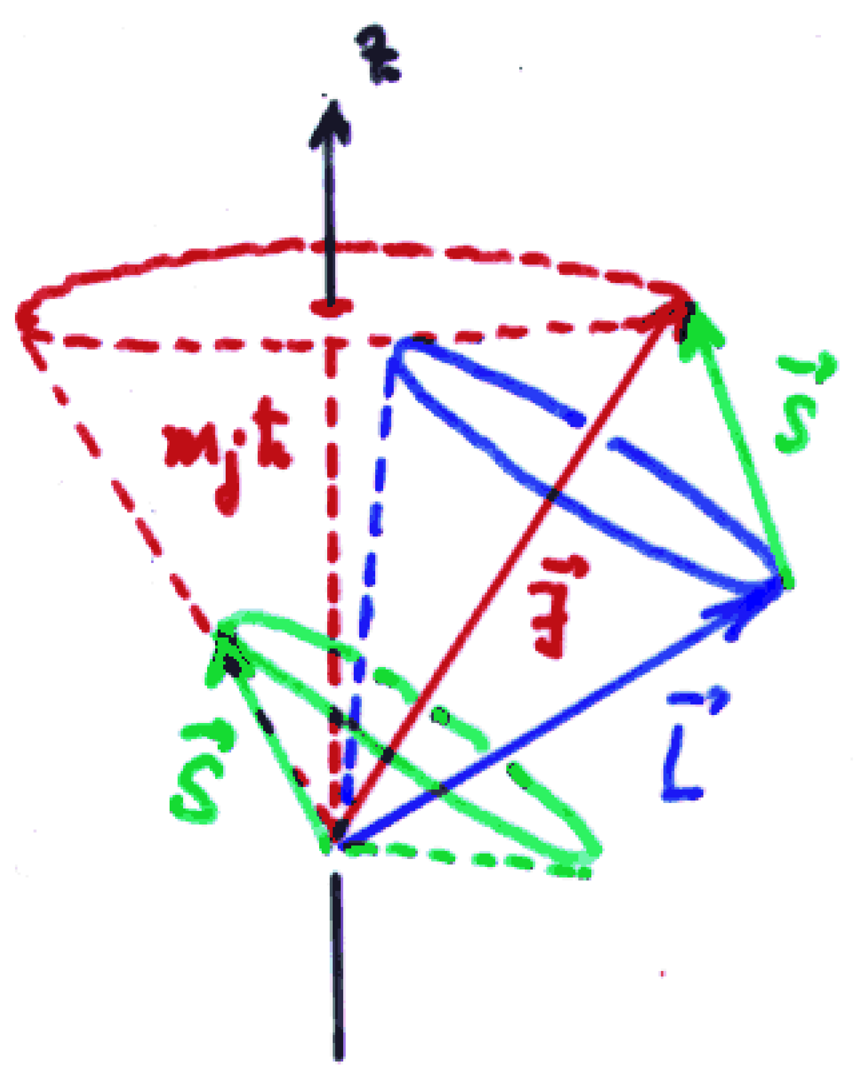
zB: $\ell = 1$, $s = 1/2 \rightarrow j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$

a) Vektorgerüst-Modell

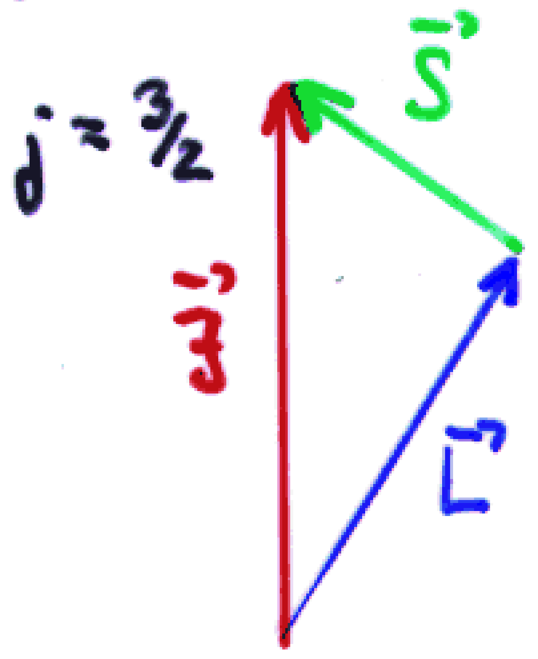
klassische Vektoren mit QM-Beträgen als Längen

$(\ell = 1 \rightarrow \langle |\vec{L}| \rangle = \sqrt{2}\,\hbar)$

$(s = 1/2 \rightarrow \langle |\vec{S}| \rangle = \sqrt{3}/2\,\hbar)$



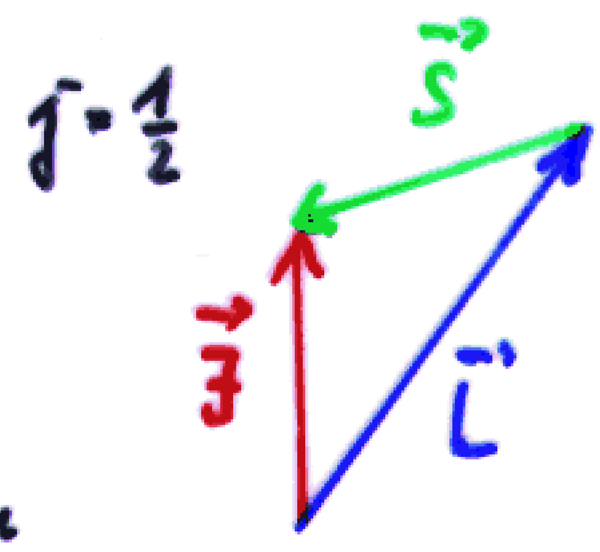
L-S-Kopplung → Präzession



$\langle |\vec{J}| \rangle = \sqrt{15}/2\,\hbar$

$m_j = +3/2, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$

4 Einstellungen



$\langle |\vec{J}| \rangle = \sqrt{3}/2\,\hbar$

$m_j = +1/2, -1/2$

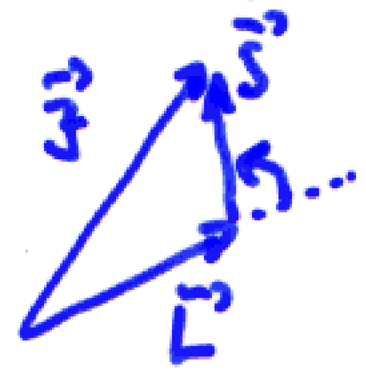
2 Einstellungen

nie parallel oder antiparallel !

b) Spin-Bahn-Aufspaltung → Feinstruktur

$$W_{LS} = \lambda\, \vec{L}\cdot\vec{S} \quad \rightarrow \quad E_{LS} = \lambda \langle \vec{L}\cdot\vec{S} \rangle$$

Vektorgerüstmodell: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$



$$(\vec{J})^2 = (\vec{L}+\vec{S})^2 = \vec{L}^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S} + \vec{S}^2$$

$$\vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

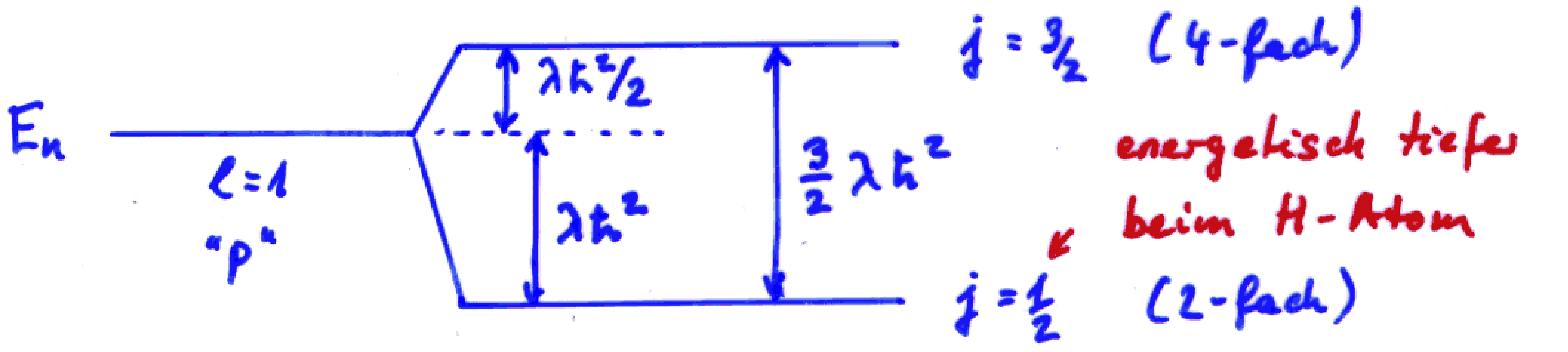
$$E_{LS} = \frac{\lambda}{2}\left(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right)\hbar^2$$

$$\boxed{E_{LS} = \frac{\lambda\hbar^2}{2}\left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right)}$$

z.B. $l=1$; $j=\frac{3}{2}$: $E_{3/2} = \frac{\lambda\hbar^2}{2}\left(\frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4}\right) = \frac{\lambda\hbar^2}{2} = +l\,\frac{\lambda\hbar^2}{2}$

$j=\frac{1}{2}$: $E_{1/2} = \frac{\lambda\hbar^2}{2}\left(\frac{3}{4} - 2 - \frac{3}{4}\right) = -2\,\frac{\lambda\hbar^2}{2} = -(l+1)\frac{\lambda\hbar^2}{2}$

$$\Delta E = \frac{\lambda\hbar^2}{2}\left(j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)\right) = (2l+1)\frac{\lambda\hbar^2}{2}$$



(Schwerpunkt unverändert)

Bilanz für H-Atom

$(n, l, \cancel{m_l}, (s), \cancel{m_s}, j, m_j) \rightarrow n, l, j, m_j$

K $\quad 1s_{1/2}$

L $\quad 2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$

M $\quad 3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$