

Experimentalphysik IV - Zusammenfassung

Luca Cordes

9. Juni 2024

Inhaltsverzeichnis

10 Formelzeichen und ihre Bedeutung

10

1	Erste Einweise auf eine Diskretisierung auf der kleinsten Ebene	1
2	Drehimpuls	2
3	Spin	2
4	Magnetisches Moment:	3
5	Erwartungswerte	3
6	Ein Elektron Atome	4
6.1	Herleitung	4
6.1.1	DGL Gesamt	4
6.1.2	Zerlegung der Gesamt-DGL . . .	4
6.1.3	DGL $\Phi(\phi)$	4
6.1.4	DGL $\Theta(\theta)$	4
6.1.5	DGL $R(r)$	4
6.2	Kompakt	5
6.3	Korrekturen	6
6.3.1	Normaler Zeeman-Effekt:	6
6.3.2	Anormaler Zeeman Effekt	6
6.3.3	Paschen-Back Effekt	6
6.3.4	Stark Effekt	6
6.3.5	Feinstruktur:	6
6.3.6	Lamb-Shift	7
6.3.7	Hyperfineinstruktur:	7
7	Viel Elektron Atome	7
7.1	Abschirmung	7
7.2	Polarisation	7
7.3	Drehimpuls-Kopplungen	7
7.4	Besetzungsregel	8
8	Atomübergänge und Strahlung	8
8.1	Kategorisierung	8
8.2	Berechnung der Einsteinkoeffizienten . .	8
8.3	Messung der Einsteinkoeffizienten	8
8.4	Elektrische Multipolstrahlung	8
8.5	Breite von Spektrallinien	9
9	Experimente	9
9.1	Massenspektrometer nach Thomsons (1912)	9
9.2	Einstein de Haas Experiment	9
9.3	Penning-Falle	9
9.4	Elektron-Spin Resonanz (ESR)	10
9.5	Dopplerfreie Sättigungsspektroskopie . .	10

1	Erste Einweise auf eine Diskretisierung auf der kleinsten Ebene	1
2		2
2	• Gesetz der konstanten Proportionen: In der Chemie wurde im 19. Jahrhundert entdeckt, dass viele chemische Reaktionen in ganzzahligen Verhältnissen ablaufen, z.B. für 100g Wasser: 11.1g Wasserstoff + 88.9g Sauerstoff → Massenverhältnis 1:8	3
3		3
3		3
4		4
4	• Gesetz konstanter Volumina: Bei gleicher Temperatur und Druck reagieren Gase in konstanten ganzzahligen Volumenverhältnissen. Dies kann mit der idealen Gasgleichung so erklärt werden, dass bei gleicher Temperatur und Druck das Volumenverhältnissen gleich dem Verhältnis an Teilchenzahlen ist $\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1}{N_2}$.	4
4		4
4	• Periodizität chemischer Eigenschaften von Elementen mit Ordnungszahl Z: Mitte des 19ten Jahrhunderts durch Dmitri Mendelejew und Lothar Meyer entdeckt; Führte zur Entwicklung des Periodensystems.	4
4		4
4	• Brownsche Molekularbewegung: Zitterbewegungen kleiner Mikropartikel aufgrund von zufälligen Kollisionen mit Atomen/Molekülen in der Umgebung.	4

2 Drehimpuls

Beschreibung: Eine klassisch verständliche Eigenschaft.

Operator: $\vec{J} = (J_x, J_y, J_z)$. Gehorcht der Vertauschungsrelation von Drehimpulsen $[J_x, J_y] = i\hbar J_z$. Da die drei Komponenten nicht mit einander vertauschen wählt man als maximal möglicher Satz vertauschbarer Operatoren $|\vec{J}|$ und J_z .

Bahndrehimpuls:		
Größe	Quantenzahl	Wert
\vec{L}		nicht scharf messbar
$ \vec{L} $	$l = 0, \dots, n-1$	$\sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$
L_z	$m_l = 0, \dots, \pm l$	$m_l \hbar$

Drehimpuls-Addition:

Ausgangspunkt: zwei Drehimpulse, mit v.S.k.O. und Eigenzuständen

$$\vec{J}_1^2, J_{1z}, \vec{J}_2, J_{2z} \rightarrow |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$$

Die beiden Drehimpulse koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$. Es gilt $J_z = J_{1z} + J_{2z}$, aber die Basis besteht im allgemeinen nicht aus Eigenvektoren von \vec{J}^2 .

Lösung: Wechsel den v.S.k.O. zu

$$\vec{J}^2, J_z, \vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2 \rightarrow |j, m, j_1, j_2\rangle$$

Gesamtdrehimpuls:		
Größe	Quantenzahl	Wert
$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$		nicht scharf messbar
$ \vec{J} $	$j = j_1 - j_2 , \dots, j_1 + j_2$	$\sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar$
J_z	$m_j = m_{j_1} + m_{j_2} = -(j_1 + j_2), \dots, j_1 + j_2$	$m_j \hbar$

3 Spin

Beschreibung: Rein quantenmechanische Eigenschaft, welche einem Drehimpuls ähnelt.

Operator: $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$. Gehorcht der Vertauschungsrelation von Drehimpulsen $[S_x, S_y] = i\hbar S_z$. Da die drei Komponenten nicht mit einander vertauschen wählt man als maximal möglicher Satz vertauschbarer Operatoren $|\vec{S}|$ und S_z .

Größe	Quantenzahl	Wert
\vec{S}		nicht scharf messbar
S_z	m_s	$S_z = m_s \hbar$
S	$s = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$	$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$

Verschiedene Teilchen:

Spin	Typ	Teilchen (Beispiele)
0	Boson	Higgs-Boson
$\frac{1}{2}\hbar$	Fermion	Elektron, Proton, Neutrino, Quarks
$1\hbar$	Boson	Photon, Gluon, W-Boson und Z-Boson

Photonen mit $m_s = +1$ sind rechts-zirkular polarisiert, $m_s = -1$ sind links-zirkular polarisiert, linear polarisiertes Licht ist nicht etwa $m_s = 0$, sondern eine Überlagerung von zwei Photonen mit $m_s = +1$ und $m_s = -1$.

4 Magnetisches Moment:

Beschreibung: Magnetisches Moment das von einem Teilchen oder einem Verbund dieser ausgeht. Semiklassisch lässt sich das magnetische Moment auf die bewegten Ladungsträger z.B. in der Atomschale zurückführen. Dennoch führt jeder Drehimpuls eines Ladungsträgers zu einem B-Feld, jedoch ist auch die rein quantenmechanische Eigenschaft des Spins Ursache eines magnetischen Moments. Magnetisches Moment und Drehimpulse werden durch die gleichen Quantenzahlen beschrieben.

Operator:

Größe	Quantenzahl	Wert
$\vec{\mu}_J = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$		nicht scharf messbar
$ \vec{\mu}_J $	j	$ \vec{\mu}_J = -g_J \mu_B \sqrt{j(j+1)}$
μ_z	m_j	$\mu_z = -g_J \mu_B m_j$

Lande-Faktoren:

Bezug	Formelzeichen	Wert
Bahndrehimpuls	g_l	1
Spin	g_s	2.00232
Wasserstoffatom (für $\langle \vec{\mu}_J \rangle$)	g_J	$1 + \frac{j(j+1) + m(m+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$
Wasserstoff Atomkern	$g_I = g_p$	5.6

5 Erwartungswerte

Physikalische Größe (n, l, m)-Abhängigkeit

Energie:	$E_n = -\frac{\text{Ry}}{n^2}$
Energiebeitrag durch B-Feld:	$\Delta E_B = \mu_B m_l \vec{B} $
Radius:	$\langle r_{nl} \rangle = \frac{a_0}{2} (3n^2 - l(l+1)) \geq a_0 n^2$
Periodendauer für Umlauf:	$T_n \propto n^3$
Strahlungslebensdauer:	$\propto n^3$
Kritische Feldstärke:	$E_c = \pi \epsilon_0 \text{Ry}^2 e^{-3} n^{-4}$

Physikalische Größe	(n, l, m)-Abhängigkeit
Energie	$E_n = -\frac{\text{Ry}}{n^2}$
Energiebeitrag durch B-Feld	$\Delta E_B = \mu_B m_l \vec{B} $
Radius	$\langle r_{nl} \rangle = \frac{a_0}{2} (3n^2 - l(l+1)) \geq a_0 n^2$
Periodendauer für Umlauf	$T_n \propto n^3$
Kritische Feldstärke	$E_c = \pi \epsilon_0 \text{Ry}^2 e^{-3} n^{-4}$

6 Ein Elektron Atome

6.1 Herleitung

6.1.1 DGL Gesamt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2Am_p}\Delta_p + V(\vec{r}_e, \vec{r}_p)\right) \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) = E \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p)$$

mit

$$V(\vec{r}_e, \vec{r}_p) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_p|}$$

Transformation ins Schwerpunkt und Relativsystem:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \cdot \varphi(\vec{R})$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \frac{m_e \vec{r}_e + A m_p \vec{r}_p}{m_e + A m_p} \quad \text{und} \quad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p \\ \vec{r}_e &= \vec{R} + \frac{A m_p}{m_e + A m_p} \vec{r} \quad \text{und} \quad \vec{r}_p = \vec{R} - \frac{m_e}{m_e + A m_p} \vec{r} \end{aligned}$$

6.1.2 Zerlegung der Gesamt-DGL

DGL Schwerpunktbewegung

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R \varphi(\vec{R}) = E_s \varphi(\vec{R}), \quad M = m_e + A \cdot m_p$$

Lösung: Wellenpaket einer Teilchenwelle

$$\varphi(\vec{R}) = \int d\mathbf{k} \, c(\mathbf{k}) e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

DGL Relativbewegung

$$\begin{aligned} E_r \psi(\vec{r}) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) \\ \mu &= \frac{Z m_e m_p}{m_e + Z m_p} \neq \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \end{aligned}$$

Zerlegung der Relativbewegung:

$$\psi(\vec{r}) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

6.1.3 DGL $\Phi(\phi)$

$$-\frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = m^2 \Phi(\phi)$$

Randbedingungen:

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi), \quad 1 = \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi \, d\phi$$

Lösung:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\phi}, \quad m \in \mathbb{Z}$$

Anmerkungen:

$$L_z \Phi(\phi) = \hbar m \Phi(\phi)$$

6.1.4 DGL $\Theta(\theta)$

$$\left(-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta}\right) \Theta(\theta) = l(l+1) \Theta(\theta)$$

Lösung:

$$\Theta(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

mit $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ als assoziierte Legendrepolynome, und $l \in \mathbb{N}$ und $0 \leq |m| \leq l$.

Anmerkungen: $\Upsilon_l^{(m)} = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \equiv$ Kugelflächenfunktionen:

$$\Upsilon_l^{(m)} = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \int_{\partial K} d\Omega \left(\Upsilon_{l'}^{(m')} \right)^* \Upsilon_l^{(m)} &= \delta_{l',l} \delta_{m',m} \\ \sum_{m=-l}^l |\Upsilon_l^{(m)}|^2 &= \frac{2l+1}{4\pi} \end{aligned}$$

6.1.5 DGL $R(r)$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E_r - V(r)) \right) R(r) = l(l+1) R(r)$$

Nebenbedingung:

$$R(\infty) = 0$$

Lösung (Laguerre Polynome):

$$R_{n,l}(r) = \sum_{j=1}^{n-1} b_j r^j e^{-\kappa r}$$

mit

$$b_j = 2b_{j-1} \frac{\kappa j - a}{j(j+1) - l(l+1)}, \quad j \geq l$$

$$b_n = 0$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{-2\mu E_r}{\hbar^2}}$$

$$a = \frac{\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \equiv \frac{Z}{a_0}$$

Anmerkungen:

$$E_r = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6 \cdot Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

6.2 Kompakt

Quantenzahlen: Der Zustand eines Wasserstoff ähnlichen Atoms wird durch die fünf Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) charakterisiert:

- **Hauptquantenzahl:** $n \in \mathbb{N}$
- **Drehimpuls-Quantenzahl:** $\ell \in [0, n-1]$ mit der Buchstabenkonvention $(0, 1, 2, 3, 4, \dots) \equiv (s, p, d, f, g, \dots)$.
- **Magnetische Quantenzahl:** $m \in [-\ell, \ell]$, mit der Buchstabenkonvention $(0, 1, 2, 3, 4, \dots) \equiv (\sigma, \pi, \delta, \varphi, \gamma, \dots)$. Diese Quantenzahl ist mit der Projektion des Drehimpuls verknüpft.
- **Spin:** $m_s = \pm \frac{1}{2}$ mit der Notation $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \equiv (\uparrow, \downarrow)$, $s = \frac{1}{2}$ (für ein Elektron).
- **Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl:** $m_j = m_l + m_s$, $j =$

Notationen:

Normal: $(n, l, m_l, m_s) \rightarrow nlm_l m_s$ mit den entsprechenden Buchstaben.

Drehimpuls Notation: $(n, s, l, j) \rightarrow n^{2s+1}l_j$, nur l als Buchstabe sonst Zahlen

Erwartungswerte: Siehe Tabelle 5.

Für ein wasserstoffähnliches Atom welches sich nicht in einem äußerem Feld befindet, ist nur die Quantenzahl n relevant für die Energie. Damit ist die Entartung der Energieniveaus $k = \sum_{\ell, m, m_s} = 2n^2$.

Normaler Zeeman-Effekt: Befindet sich das Wasserstoffatom in einem inhomogenen B-Feld, haben die Quantenzahlen l, m_l einen (kleinen) Beitrag zur Energie. Damit spalten sich die bekannten Energieniveaus weiter auf. Es sind nur Übergänge erlaubt bei denen $\Delta \ell = \pm 1$, entsprechend dem Spin eines Photons. Damit ist $\Delta m = -1, 0, 1$. Anschaulich wird bei $\Delta m = \pm 1$ die z-Komponente des Drehimpulses geändert und ein zirkular polarisiertes Photon erzeugt. Für den Fall $\Delta m = 0$ überlagern sich beide zirkuläre Polarisationsrichtungen zu linear polarisiertem Licht. Die Auswahlregeln sind: $\Delta s = 0, \Delta m_s = 0, \Delta l = \pm 1, \Delta m_l = 0, \pm 1$

Anormaler Zeeman Effekt Analog zum normalen Zeeman Effekt, jedoch berücksichtigt man nun auch das magnetische Moment, welches durch den Spin verursacht wird. Also $\vec{\mu} \equiv \vec{\mu}_J = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$. Außerdem geht man davon aus, dass das Magnetfeld so schwach ist, dass die Kopplung von \vec{L} und \vec{S} zu \vec{J} nicht gestört wird.

$$\Delta E = -\langle \vec{\mu}_j \rangle_z B = m_j g_j \mu_B B$$

Paschen-Back Effekt Analog zum anormalen Zeeman Effekt, jedoch ist das Magnetfeld so stark, dass die Kopplung von \vec{L} und \vec{S} zu \vec{J} gestört wird.

$$\Delta E = (g_l m_l + g_s m_s) \mu_B B$$

Stark Effekt Auch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E} \cdot \vec{e}_z$ führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Die Ursache für die Verschiebung der Energieniveaus ist, dass das Coulomb-Potenzial wie folgt modifiziert wird:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + e \mathcal{E} z$$

Der radiale Abstand r des Elektrons hängt von l ab. Die Orientierung der Orbitale hängt von m_l ab. Dadurch wird das Potential für das Elektron abhängig von l und m_l unterschiedlich modifiziert. Durch diesen Effekt wird die ursprüngliche Entartung von l aufgehoben. Welche Aufspaltung wird nun erwartet?

- Der S-Zustand ($l = 0$): Ist sphärisch symmetrisch. Es ist keine Aufspaltung erwartet.
- $l \neq 0$: Keine sphärische Symmetrie \rightarrow Aufspaltung mit $\Delta E \propto |\vec{\mathcal{E}}|$ (linearer Stark-Effekt)
- $l \neq 0$: Meist quadratischer Stark-Effekt. $\Delta E \propto |\vec{\mathcal{E}}|^2$. Ursache: E-Feld induziert ein permanentes elektrisches Dipol $\vec{p}_{el} = \alpha \vec{\mathcal{E}}$. Dies führt zum zusätzlichen Term $V_{el} = -\vec{p}_{el} \vec{\mathcal{E}} = -\alpha |\vec{\mathcal{E}}|^2$

Feinstruktur: Verwendet man statt der Schrödingergleichung die relativistische Diracgleichung und nähert diese durch eine Reihenentwicklung, bekommt man in erster Ordnung drei weitere Terme zum nicht relativistischen Hamiltonoperator H_0 .

$$H = H_0 + V_{ls} + V_{rel} + V_D$$

$$V_{ls} = \frac{g_s \mu_B \mu_0 Z e}{8\pi m_e \hbar} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

Die Korrekturen sind:

Spin-Bahn-Kopplung V_{ls} : Eine relativistische Betrachtung zeigt, dass sich durch den Bahndrehimpuls ein B-Feld im Elektron befindet, mit dem das magnetische Moment des Spins wechselwirken kann. Die neuen Energieniveaus sind:

$$\begin{aligned} E_{n,l,s} &= E_n - \vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l \\ &= E_n \left(1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{2nl(l+\frac{1}{2})(l+1)} \cdot \begin{cases} +l & , \text{ für } j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & , \text{ für } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \right) \end{aligned}$$

Relativistische Korrektur der kin. Energie V_{rel} :

Relativistisch ist die kinetische Energie gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = m_0 c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2 c^2}{m_0^2 c^4}} - 1 \right)$$

$$\frac{p^2 c^2}{m_0^2 c^4} \ll 1 \rightarrow \approx \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2}$$

Damit ist der neue Hamiltonoperator

$$H = \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2}$$

welcher über eine Störungsrechnung zu den neuen Energieniveaus

$$E_{n,l} = E_n \cdot \left(1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right) \right)$$

führt.

Darwin-Term V_D : Relativistische Korrektur zur Potenziellen Energie. Die Darwinkorrektur betrifft nur $l = 0$ Zustände und ergibt sich quantitativ korrekt auch aus der Gleichung für die Energiekorrektur der LS-Kopplung, wenn man $l = j - \frac{1}{2} = 0$ einsetzt.

$$E_{n,j,s} = E_n \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \right)$$

Insgesamt: Alle Korrekturen können zusammen addiert werden zu

$$\begin{aligned} E_{n,j} &= E_n + \Delta E_{LS} + \Delta E_{\text{rel}} + \Delta E_{\text{Darwin}} \\ &= E_n \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right) - \frac{3}{4n} \right] \end{aligned}$$

Hyperfeinstruktur:

6.3 Korrekturen

6.3.1 Normaler Zeeman-Effekt:

Befindet sich das Wasserstoffatom in einem inhomogenen B-Feld, haben die Quantenzahlen l, m_l einen (kleinen) Beitrag zur Energie. Damit spalten sich die bekannten Energieniveaus weiter auf. Es sind nur Übergänge erlaubt bei denen $\Delta l = \pm 1$, entsprechend dem Spin eines Photons. Damit ist $\Delta m = -1, 0, 1$. Anschaulich wird bei $\Delta m = \pm 1$ die z-Komponente des Drehimpulses geändert und ein zirkular polarisiertes Photon erzeugt. Für den Fall $\Delta m = 0$ überlagern sich beide zirkuläre Polarisationsrichtungen zu linear polarisiertem Licht.

Die Auswahlregeln sind: $\Delta s = 0, \Delta m_s = 0, \Delta l = \pm 1, \Delta m_l = 0, \pm 1$

6.3.2 Anormaler Zeeman Effekt

Analog zum normalen Zeeman Effekt, jedoch berücksichtigt man nun auch das magnetische Moment, welches durch den Spin verursacht wird. Also $\vec{\mu} \equiv \vec{\mu}_J = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$. Außerdem geht man davon aus, dass das Magnetfeld so schwach ist, dass die Kopplung von \vec{L} und \vec{S} zu \vec{J} nicht gestört wird.

$$\Delta E = - \langle \vec{\mu}_J \rangle_z B = m_j g_j \mu_B B$$

6.3.3 Paschen-Back Effekt

Analog zum anormalen Zeeman Effekt, jedoch ist das Magnetfeld so stark, dass die Kopplung von \vec{L} und \vec{S} zu \vec{J} gestört wird.

$$\Delta E = (g_l m_l + g_s m_s) \mu_B B$$

6.3.4 Stark Effekt

Auch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E} \cdot \vec{e}_z$ führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Die Ursache für die Verschiebung der Energieniveaus ist, dass das Coulomb-Potenzial wie folgt modifiziert wird:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + e \mathcal{E} z$$

Der radiale Abstand r des Elektrons hängt von l ab. Die Orientierung der Orbitale hängt von m_l ab. Dadurch wird das Potential für das Elektron abhängig von l und m_l unterschiedlich modifiziert. Durch diesen Effekt wird die ursprüngliche Entartung von l aufgehoben. Welche Aufspaltung wird nun erwartet?

- Der S-Zustand ($l = 0$): Ist sphärisch symmetrisch. Es ist keine Aufspaltung erwartet.
- $l \neq 0$: Keine sphärische Symmetrie \rightarrow Aufspaltung mit $\Delta E \propto |\vec{\mathcal{E}}|$ (linearer Stark-Effekt)
- $l \neq 0$: Meist quadratischer Stark-Effekt. $\Delta E \propto |\vec{\mathcal{E}}|^2$. Ursache: E-Feld induziert ein permanentes elektrisches Dipol $\vec{p}_{el} = \alpha \vec{\mathcal{E}}$. Dies führt zum zusätzlichen Term $V_{el} = -\vec{p}_{el} \cdot \vec{\mathcal{E}} = -\alpha |\vec{\mathcal{E}}|^2$

6.3.5 Feinstruktur:

Verwendet man statt der Schrödingergleichung die relativistische Diracgleichung und nähert diese durch eine Reihenentwicklung, bekommt man in erster Ordnung drei weitere Terme zum nicht relativistischen Hamiltonoperator H_0 .

$$H = H_0 + V_{ls} + V_{rel} + V_D$$

$$V_{ls} = \frac{g_s \mu_B \mu_0 Z e}{8\pi m_e \hbar} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

Die Korrekturen sind:

Spin-Bahn-Kopplung V_{ls} : Eine relativistische Betrachtung zeigt, dass sich durch den Bahndrehimpuls ein B-Feld im Elektron befindet, mit dem das magnetische Moment des Spins wechselwirken kann. Die neuen Energieniveaus sind:

$$\begin{aligned} E_{n,l,s} &= E_n - \vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l \\ &= E_n \left(1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{2nl \left(l + \frac{1}{2} \right) (l + 1)} \cdot \begin{cases} +l & , \text{ für } j = l + \frac{1}{2} \\ -(l + 1) & , \text{ für } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \right) \end{aligned}$$

Relativistische Korrektur der kin. Energie V_{rel} :

Relativistisch ist die kinetische Energie gegeben durch

$$E_{kin} = m_0 c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2 c^2}{m_0^2 c^4}} - 1 \right)$$

$$\frac{p^2 c^2}{m_0^2 c^4} \ll 1 \rightarrow \approx \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2}$$

Damit ist der neue Hamiltonoperator

$$H = \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3 c^2}$$

welcher über eine Störungsrechnung zu den neuen Energieniveaus

$$E_{n,l} = E_n \cdot \left(1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right) \right)$$

führt.

Darwin-Term V_D : Relativistische Korrektur zur Potenziellen Energie. Die Darwinkorrektur betrifft nur $l = 0$ Zustände und ergibt sich quantitativ korrekt auch aus der Gleichung für die Energiekorrektur der LS-Kopplung, wenn man $l = j - \frac{1}{2} = 0$ einsetzt.

$$E_{n,js} = E_n \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \right)$$

Insgesamt: Alle Korrekturen können zusammen addiert werden zu

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{LS} + \Delta E_{rel} + \Delta E_{Darwin}$$

$$= E_n \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right) - \frac{3}{4n} \right]$$

6.3.6 Lamb-Shift

Der Lamb-Shift Effekt ist eine Konsequenz daraus, dass das Quantenvakuum nicht leer ist, sondern über kurze Zeiträume hinweg virtuelle Partikel entstehen und vernichtet werden. Konkret:

1. Um das Elektron rum entsteht ein $e^+ e^-$ Paar. Dieses schirmt die wahre Elektronenladung ab, wie im Falle der Polarisierung eines Dielektrikums. Damit wird die Coulomb Wechselwirkung leicht verändert.
2. Durch die Emission und Absorption virtueller Teilchen führt das Elektron aus Gründen der Impulserhaltung eine Zitterbewegung auf einer radialen Bahn um die mittlere Bahn durch.

$$\langle E_{pot} \rangle \propto \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \rightarrow \propto \left\langle \frac{1}{r \pm \delta} \right\rangle$$

Die Änderung hängt von der radialen Form des Atomorbitals ab und damit von n und l . Konsequenz ist die Aufhebung der l -Entartung bei gleichem j .

6.3.7 Hyperfeinstruktur:

Die Hyperfeinstruktur ist analog zur Feinstruktur, nur dreht es sich um die Kopplung des Kernspins \vec{I} mit dem Gesamtdrehimpuls der Hülle \vec{J} zu dem Gesamtdrehimpuls $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$. Der Beitrag der Hyperfeinstruktur zu den Energieniveaus ist

$$\Delta E_{HFS} = \frac{A}{2} (F(F+1) - j(j+1) - I(I+1))$$

$$A = \frac{g_i \mu_K B_j}{\sqrt{j(j+1)}}$$

Für zwei aufeinanderfolgende Energieniveaus gilt:

$$\Delta E_f = \Delta E_{HFS, f+1} - \Delta E_{HFS, f} = A \cdot (f+1)$$

7 Viel Elektron Atome**7.1 Abschirmung**

Die Elektronen werden in Mehrelektronenatomen abhängig vom Energiezustand unterschiedlich stark abgeschirmt. Allgemein muss für die Energie gelten:

$$\underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{Kernähe}} \leq V(r) \leq \underbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{außen}}$$

7.2 Polarisation

Nicht nur abhängig von n sondern auch von l wird die äußere Hülle der Rumpfelektronen abhängig von dem Anregungszustand unterschiedlich polarisiert. Somit sind auch die Energieniveaus von n und l abhängig. Dies wird durch einen Korrekturfaktor¹ beschrieben:

$$E_n \propto \frac{1}{n^2} \rightarrow E_{n,l} \propto \frac{1}{n^2 \left(1 - \frac{\delta_{n,l}}{n} \right)^2}$$

7.3 Drehimpuls-Kopplungen

Im allgemeinen sehr kompliziert, daher nur zwei Extremfälle.

LS-Kopplung Wann? Diese Kopplung tritt auf wenn die magnetische Wechselwirkung zwischen den Spins der Elektronen und zwischen den Bahndrehimpulsen der Elektronen stärker ist, als die Wechselwirkung zwischen dem Spin und Bahndrehimpuls für jedes Elektron separat.

Kopplung: Es koppeln sich erst alle Spins sowie Bahndrehimpuls zu einem Gesamtspin und Bahndrehimpuls:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \text{und} \quad \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

Quantenzahlen: S, L, m_S, m_L

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

Aufspaltung:

$$E = E_{n,L,S} + C \vec{L} \cdot \vec{S}, C \propto \frac{Z^4}{n^3}$$

jj -Kopplung Wann? Diese Kopplung tritt auf wenn die magnetische Wechselwirkung zwischen jedem Spin und seinem Bahndrehimpuls stärker ist als die Wechselwirkungen zwischen den Spins und zwischen den Bahndrehimpulsen. Diese Kopplung tritt eher bei schweren Atomen auf.

Kopplung: Es koppeln sich erst Bahndrehimpuls und Spin für jedes Elektron.

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad \text{und} \quad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

Quantenzahlen: S, L, m_S, m_L

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

Aufspaltung:

$$E = E_{n,L,S} + C \vec{L} \cdot \vec{S}, C \propto \frac{Z^4}{n^3}$$

Intermediäre Kopplung Eine Mischung aus LS- und jj -Kopplung. Typischerweise die Realität.

7.4 Besetzungsregel**8 Atomübergänge und Strahlung****8.1 Kategorisierung**

Die möglichen Übergänge von Atomen können in vier Kategorien verteilt werden:

Absorption: Befindet sich ein Atom des Zustandes E_k in einem Strahlungsfeld, können Photonen absorbiert werden, die der Energiedifferenz zu einem angeregten Zustand E_j entsprechen. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang ist:

$$W_{k \rightarrow j} = B_{kj} \cdot u_\nu(\nu)$$

mit B_{kj} als Einstein-Koeffizient für die Absorption (Reziprokwert der $1/e$ -Zerfallszeit) und $u_\nu(\nu) = h\nu \cdot n_\nu = h\nu \cdot \frac{dn}{d\nu}$ als spektrale Photonendichte des Strahlungsfeldes, d.h. Photonen pro Frequenz und Volumen.

Spontane Emission: Befindet sich ein Atom in einem angeregten Zustandes E_j , kann es spontan unter Aussendung von Licht in einen Zustand niedrigerer Energie übergehen. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang ist:

$$W_{j \rightarrow k}^{\text{spontan}} = A_{j \rightarrow k}$$

mit $A_{j \rightarrow k}$ als Einstein-Koeffizienten.

Induzierte Emission: Trifft Licht auf ein Atom im angeregten Zustand E_j kann der Übergang in ein tieferes Niveau E_k angeregt werden. Wie Wahrscheinlichkeit ist:

$$W_{j \rightarrow k}^{\text{ind}} = u_\nu(\nu) \cdot B_{j \rightarrow k}$$

Strahlungsloser Übergang: Durch Stöße können auch verbotene Übergänge strahlungslos und damit unsichtbar induziert werden. Die Wahrscheinlichkeit R_i für diesen Vorgang hängt von der Temperatur und der Teilchendichte n ab.

$$R_i \propto n v_{\text{rel}}(T) \propto \frac{p}{\sqrt{T}}$$

8.2 Berechnung der Einsteinkoeffizienten

Durch Betrachtung des Erwartungswertes des Dipoloperators $\langle \vec{p}_{\text{el}} \rangle$ ergibt sich:

$$A_{kj} = \frac{P}{\hbar \omega_{kj}} = \frac{2}{3} \frac{\omega_{kj}^3}{\epsilon_0 c^3 \hbar} |M_{kj}|^2$$

$$B_{kj} = \frac{1}{6 \hbar^2 \epsilon_0} |M_{kj}|^2$$

mit dem Matrixelement M_{kj} des Dipoloperators als

$$M_{kj} = \langle \psi_k | q \vec{r} | \psi_j \rangle$$

Zwischen den Einsteinkoeffizienten gilt der folgenden Zusammenhang:

$$B_{kj} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{kj} = \frac{g_j}{g_k} B_{jk}$$

8.3 Messung der Einsteinkoeffizienten

Die Lebensdauer τ_i eines Zustandes E_i ist gegeben durch

$$\frac{1}{\tau_i} = A_i + R_i = \sum_j (A_{ij} + R_{ij})$$

Misst man zusätzlich die realtiven Linienintensitäten I_{ij} , können die einzelnen A_{ij} bestimmt werden als (mit $R_i = 0$)

$$A_{ik} = A_i \cdot \frac{\frac{I_{ik}}{h\nu_{ik}}}{\sum_j \frac{I_{ij}}{h\nu_{ij}}}$$

8.4 Elektrische Multipolstrahlung

Es gibt auch Übergänge die anderen Ordnungen der elektrischen Multipolentwicklung entsprechen. Für den Quadrupol ergibt sich z.B. Auswahlregeln $\Delta l = 0, \pm 2$, d.h. es werden zwei Photonen emittiert.

8.5 Breite von Spektrallinien

Heisenberg'sche Unschärferelation: Die Heisenberg'sche Unschärferelation gibt basierend auf der Lebensdauer τ eines Zustandes eine untere Schranke für die Breite der Linie:

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{4\pi\tau}$$

$$\Delta\lambda \geq \frac{\lambda^2}{4\pi c\tau}$$

Form der Spektrallinie: Der Ansatz einer exponentiell abfallenden Strahlungsleistung führt zu einem Frequenzspektrum mit Lorentzprofil, bzw. Cauchyverteilung in der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

$$P(\omega) = P_0 \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

Die Halbwertsbreite entspricht dem Einsteinkoeffizient des Übergangs.

Druckverbreiterung: Durch die Wechselwirkung der Atomhüllen treten leichte Änderungen der Energieniveaus auf. Hierdurch werden Spektrallinien um $\Delta\nu$ verschoben. Außerdem verkürzt sich die Lebensdauer der Zustände durch von Kollisionen verursachte Übergänge. Dadurch wird die Linie breiter. (Anwendung: Messung der Größe von Sternen)

Dopplerverbreiterung: Atome in einem heißen Gas bewegen sich relativ zum Beobachter, deshalb kann der Dopplereffekt relevant werden.

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{\frac{1-\beta}{1+\beta}} \approx 1 - \beta$$

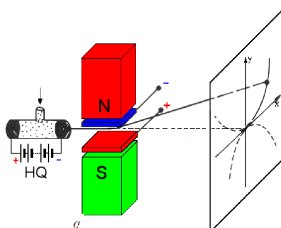
Die Geschwindigkeitsverteilung in radialer Richtung folgt einer Maxwellverteilung, sodass die Linienverbreiterung Gaußförmig wird. Die Breite wächst mit \sqrt{T} an.

9 Experimente

9.1 Massenspektrometer nach Thomsons (1912)

Ziel: Messung der atomaren Massen bzw. die relative Häufigkeit bestimmter Massen innerhalb einer Probe.

Aufbau:



$$\ddot{y} = \frac{q}{m} \cdot E \Rightarrow y(t) = \frac{qE}{2m} \cdot t^2 \approx \frac{qE}{2m} \cdot \frac{L^2}{v^2}$$

$$\ddot{x} = \frac{q \cdot v}{m} \cdot B \Rightarrow x(t) = \frac{qBv}{2m} t^2 \approx \frac{qB}{2m} \frac{L^2}{v}$$

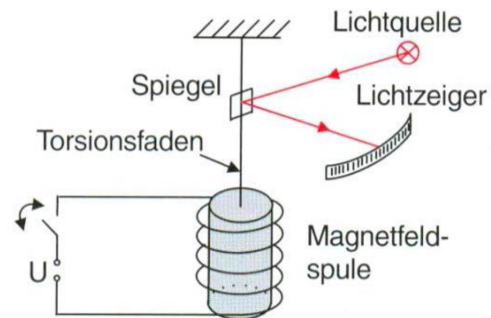
$$y(x) = \frac{2mE}{qL^2B^2} \cdot x^2$$

Erklärung: Alle Atome gleicher Masse und Ladung landen auf der gleichen Parabel, die relative natürliche Häufigkeit einzelner Isotope kann aus der Stärke der Schwärzung im Bild eines Massenspektrometers ermittelt werden.

9.2 Einstein de Haas Experiment

Ziel: Messung des Landé Faktors g_s .

Aufbau:



Erklärung: Ein Eisenzylinder ist an einem Torsionspendel befestigt. Er wird in einer Eisenspule so stark magnetisiert, dass Sättigung erreicht wird. Dies bedeutet, dass alle Elektronenspins der N freien Leitungselektronen antiparallel zur B-Feld Richtung ausgerichtet sind. Die Magnetisierung in z -Richtung ist also $M_z = N\mu_{s,z}$. Umpolung des B-Feld entspricht der Umpolung der Magnetisierung

$$|\Delta M_z| = N |\Delta\mu_{s,z}| = 2N |\mu_{s,z}| = N g_s \mu_B$$

Das Umklappen der Spins bedeutet aber auch eine Änderung des Drehimpulses um

$$|\Delta L| = |N\Delta s_z| = N\hbar$$

Die Drehimpulsänderung entspricht einem Drehmoment, das zu einer Schwingung des Torsionspendels führt.

Das Verhältnis von Drehimpuls und Magnetisierung

$$\frac{\Delta M}{\Delta L} = g_s \frac{e}{2m}$$

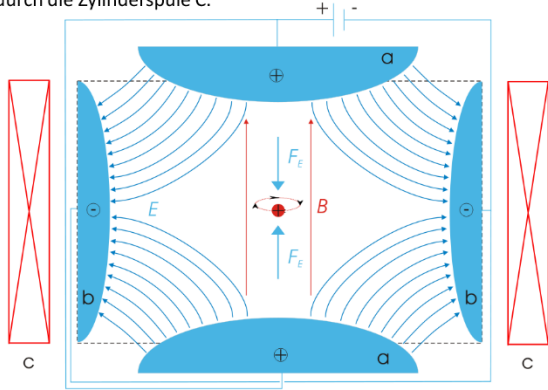
hängt nur vom Landé Faktor und Naturkonstanten ab, d.h. das Verhältnis von Drehimpuls und magnetischem Moment kann bestimmt werden.

9.3 Penning-Falle

Ziel: Messung des Landé Faktors g_s .

Aufbau:

Schema einer Penning-Falle mit positiv geladenem Teilchen (Mitte) auf seiner Kreisbahn. Das elektrische Feld (blau) wird durch einen Quadrupol aus Endkappen (a) und Ringelektrode (b) erzeugt, das magnetische Feld (rot) durch die Zylinderspule C.



Erklärung: Elektronen werden im elektrischen Quadrupolfeld und magnetischen Dipolfeld einer Penning Teilchenfalle eingefangen und gespeichert. Mit eingestrahlt Mikrowellen werden Spinflip Übergänge induziert. Aus dem Verhältnis der Zyklotron und Spinflip Frequenzen können Abweichungen von g_s sehr genau bestimmt werden.

9.4 Elektron-Spin Resonanz (ESR)

Ziel: Messung des Lande Faktors in Festkörpern. Materialuntersuchungen für Proben mit ungepaarten Elektronen, oder chemische Radikale in der Biophysik und Halbleiterphysik

Aufbau: Probe wird mit starkem inhomogenen Magnetfeld durchsetzt. Anschließend wird die frequenzabhängige Absorption von Mikrowellen vermessen.

Erklärung: Grundlage dieses Effektes ist die Ausrichtung des magnetischen Momentes des Elektronspins in einem externen B-Feld. Hierbei definiert das B-Feld die z-Achse und die Ausrichtung entspricht einer potentiellen Energie

$$V_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g_s \mu_B \frac{s_z}{\hbar} B = g_s \mu_B m_s B$$

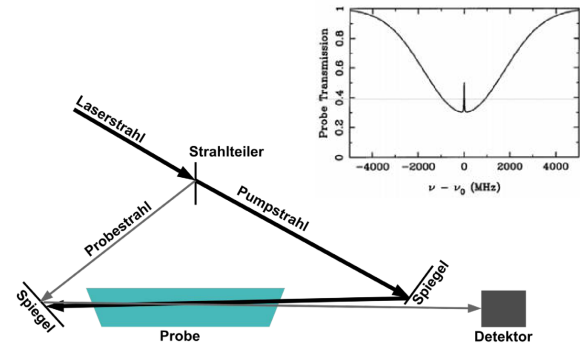
Abhängig von der Spin Einstellung $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ergibt sich ein Energieunterschied zwischen den beiden Einstellungen von

$$\Delta E = g_s \mu_B B$$

Durch die frequenzabhängige Messung der Absorption von Mikrowellen in einer Probe oder alternativ bei einer festen Frequenz in Abhängigkeit des B-Feldes, kann sehr präzise das magnetische Moment bestimmt werden.

9.5 Dopplerfreie Sättigungsspektroskopie

Ziel: Messung der Hyperfeinstruktur, ohne Störung durch Dopplerverbreiterung der Linien.



Aufbau:

Erklärung: Grundlage dieses Effektes ist die Ausrichtung des magnetischen Momentes des Elektronspins in einem externen B-Feld. Hierbei definiert das B-Feld die z-Achse und die Ausrichtung entspricht einer potentiellen Energie

$$V_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g_s \mu_B \frac{s_z}{\hbar} B = g_s \mu_B m_s B$$

Abhängig von der Spin Einstellung $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ergibt sich ein Energieunterschied zwischen den beiden Einstellungen von

$$\Delta E = g_s \mu_B B$$

Durch die frequenzabhängige Messung der Absorption von Mikrowellen in einer Probe oder alternativ bei einer festen Frequenz in Abhängigkeit des B-Feldes, kann sehr präzise das magnetische Moment bestimmt werden.

10 Formelzeichen und ihre Bedeutung

r_B : Bohrscher Atomradius, $r_B =$

$$\mu_B: \text{Bohrsches Magneton, } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = \begin{cases} 9.27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \\ 5.8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}} \end{cases}$$

g_ℓ : Lande Faktor für ℓ , $g_\ell = 1$

g_s : Lande Faktor für s , $g_s = 2$

γ : gyromagnetisches Verhältnis, $\gamma = \frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{S}|}$

α : Feinstrukturkonstante, $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

μ_k : Kernmagneton $\mu_k = \frac{\mu_B}{1836} = 3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$

Ry: Rybergenergie, $Ry = \frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} = 13.6 \text{ eV}$

R_∞ : Rybergwellenlänge, $R_\infty = \frac{Ry}{\hbar c}$