# Samenvatting Toepassingen van de Quantumfysica 2000/2001

Johan van der Heide (johan@fmf.nl)
mmv Dennis Westra (menace@fmf.nl)

10 november 2000

**Samenvatting**

Samenvatting van de belangrijkste behandelde stof van het college Toepassingen van de Quantumfysica gegeven in 2000/2001 door Prof Morgenstern[1][1].

[1] Dit is het boek waaruit het gegeven is

# Inhoudsopgave


**1 11. Lifting of the orbital degeneracy in the spectra of alkali atoms 3**

1.1 The shell structure . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 3

1.2 Screening . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 3

1.3 The term diagram . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 4

**2 12. Orbital and Spin Magnetism. Fine Structure 5**

2.1 Het magnetisch moment . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 5

2.2 Precessie en orientatie in een magnetisch veld . . . . . . . . . . . 6

2.3 Spin en magnetisch moment van een electron . . . . . . . . . . . 7

2.4 Het Stern Gerlach experiment . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 7

2.5 Fijnstructuur en Spin-baankoppeling . . . . . . . . . . . . . . . . 7

2.6 Berekening van de spinbaankoppeling in het Bohr model . . . . . 8

**3 13. Atomen in een extern magnetisch veld 9**

3.1 Electronic Spin Resonance . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 9

3.2 Het normale Zeeman-effect . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 9

3.3 Het anomalous Zeeman-effect . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 10

**4 14. De Quantum Mechanische Aanpak van atomen in een magnetisch veld 11**

4.1 Het normale Zeeman-effect . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 11

4.2 Electron en Proton Spin . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 12

4.3 Spin en een variabel magnetisch veld . . . . . . . . . . . . . . . . 13

4.4 The Bloch equations . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 13

**5 15. Atomen in een electrisch veld 14**

5.1 Het stark effect . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 14

**6 16. Algemene wetten van optische overgangen 15**

**7 17. Veelelectronen-atomen** **16**
7.1 Helium . . . . . . . . . . 16
7.2 Koppeling van angular momentum . . . . . . . . . . 16
7.2.1 LS koppeling . . . . . . . . . . 16
7.2.2 jj-koppeling . . . . . . . . . . 17

**8 20. Nucleaire spin en Hyperfijnstructuur** **18**
8.1 De invloed van de kern op het spectrum . . . . . . . . . . 18
8.2 Spin en Magnetisch moment van de kern . . . . . . . . . . 18
8.3 De hyperfijninteractie . . . . . . . . . . 19
8.4 Hyperfijnsplitsing in een extern magnetisch veld . . . . . . . . . . 20

**9 De rest** **21**
9.1 Hund's Rules . . . . . . . . . . 21

# Hoofdstuk 1

# 11. Lifting of the orbital degeneracy in the spectra of alkali atoms

## 1.1 The shell structure

Iederetoestand van een meer-deeltjes atoom kan beschreven worden met de 3 afzonderlijke quantum getallen $n$, $l$ en $m$. De bijbehorende energieën verschillen wel met het waterstof model doordat de electronen interactie hebben. Het atoom wil graag in een *edelgasconfiguratie* zitten en probeert dus zoveel mogelijk schillen totaal te vullen. De electronen in een gesloten schil zitten dichter op elkaar en zijn ook sterker gebonden. Het totale baanimpulsmoment $l$ is dan gelijk aan nul en de schil is sferisch symmetrisch en stabiel.

Een gevolg hiervan is dat toestanden met dezelfde $n$ maar met verschillende $l$ ook verschillende energieën hebben. En hoe hoger het atoomnummer des te hoger de bindingsenergie is. In figuur 11.1 is een tabel te zien met deze waardes ten opzichte van H.

## 1.2 Screening

We beschrijven het screeningeffect van de binnenste electronen tezamen met de nucleaire potentiaal in termen van de $V_{eff}(r)$. Zo ontstaat er een één deeltjes probleem. De aantrekkende potentiaal van de kern $V=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ wordt gereduceerd door de wolk van electronen die ertussen zitten. Het gevolg hiervan is dat de $V_{eff}$ niet langer proportioneel is met $r^{-1}$.

## 1.3 The term diagram

Door het screeningeffect is het handig om een nieuwe hoofdquantumgetal $n_{eff}$te definieren. Met als voorbeeld Natrium wordt dat als volgt gedaan:

$$E_{n,l} = -R_{Na}hc\frac{1}{n_{eff}^2} = \; -R_{Na}hc(\frac{1}{[n-\Delta(n,l)]^2}) \tag{1.1}$$

In 1.1 volgt dat $\Delta(n,l) = n - n_{eff}$ en dit wordt het *quantumdefect* genoemd. In het waterstof atoom is de ladingswolk van het $3d$ electron dichter bij de kern dan die van het $4s$ electron. Maar de $4s$ golffunctie is bij $r = 0$ groter dan de $4d$ golffunctie. In dit gebied voelt het $4s$ electron de volle lading van het electron. Hier[1] zit de grootste bijdrage van de bindingsenergie in kalium; voor grotere $r$ is de lading namelijk gescreend. $E_{binding}(4s) > Ebinding(3d)$ in kalium. Dit is niet het geval in waterstof omdat hier geen screening is.

[1]In het gebied rond r=0 omdat $|\psi|_{4s}$ daar niet gelijk aan 0 is

# Hoofdstuk 2

# 12. Orbital and Spin Magnetism. Fine Structure

## 2.1 Het magnetisch moment

Vanaf nu gaan we rekening houden met de magnetische eigenschappen van atomen. In dit hoofdstuk houden we ons bezig met de gevolgen van de volgende fundamentele experimenten

- Metingen aan de macroscopische magnetisatie en de gyromagnetische eigenschappen van vaste stoffen.
- Metingen aan de richingsquantisatie van de magnetische momenten.
- Observatie van de fijnstructuur in de optische spectra.

We beginnen met het bestuderen van het derde effect. Veel lijnen in het spectrum van alkali atomen bestaan uit doubletten. Dit is niet te verklaren met de theorie uit hoofdstuk 1 en dus moet er een ander effect aan de hand zijn. Neem als voorbeeld de D-lijn (3 S $\leftrightarrow$ 3 P) uit het spectrum van Natrium. Deze lijn blijkt opgesplitst te zijn in een $D_1 = 589.59\,nm \simeq 16956\,cm^{-1}$ $en$ $D_2 = 588.96\,nm \simeq 16973\,cm^{-1}$ lijn.

Om de doublet structuur uit te kunnen leggen worden 3 dingen toegevoegd:

- Het *magnetisch moment* $\mu_l$ is gerelateerd aan het baanimpulsmoment $\mathbf{l}$.
- Het electron heeft ook een *spin* $\mathbf{s}$. Dit wordt gerelateerd aan het magnetisch moment, $\mu_s$.
- $\mu_l$ en $\mu_s$ gaan samen, en moeten vectoriëel opteld worden. De verschillende configuraties hebben verschillende bindingsenergieën door het magneetveld van $\mu_l$wat tot de *fijnstructuur* leid.

Wanneer we het magnetisch moment van een electron met lading $q = -e$ welke in een ronde baan met snelheid $v$ beweegt (zie figuur 12.4 blz 183) en de tijd voor 1 rondgang is $T = 2\pi/\omega$ dan ontstaat er een stroom:

$$I = \frac{q}{T} = -\frac{e\omega}{2\pi} \tag{2.1}$$

Het magnetische moment $\mu$ is dan gelijk aan

$$\mu = IA = -\frac{1}{2}e\omega r^2 \tag{2.2}$$

Wanneer we aan 2.2 toevoegen dat voor een circelbaan geldt:

$$|\mathbf{l}| = mvr = m\omega r^2 \tag{2.3}$$

dan kunnen we 2.2 herschrijven als een relatie tussen het magnetisch moment en het totale baanimpulsmoment $\mu = -\frac{e}{2m_0}$ **l** Wanneer $q$ negatief is dan staan de vectoren $\mu$ en $l$ in dezelfde richting, bij het electron staan ze dus en een tegengestelde richting. Wanneer we de eenheid van $l$ definieren als $\frac{h}{2\pi}$ of $\hbar$ dan geeft dit het baaninpuls moment van eerste Bohrbaan in waterstof. Dit staat beter bekend als het *Bohr-magneton* .

$$\mu_B = \frac{e}{2m_0}\hbar = 9.274078 \cdot 10^{-24} Am^2 \tag{2.4}$$

De magnetische momenten worden vaak gegeven in termen van $\mu_B$. Voor de grootte van het magnetisch moment van een baan met $l$ geld de volgende uitdrukking:

$$\mu_l = \mu_b\sqrt{l(l+1)} = \frac{e}{2m_0}\hbar\sqrt{l(l+1)} \tag{2.5}$$

Uit 2.2 en 2.4 volgt in vectoriële vorm:

$$\vec{\mu_{\mathbf{l}}} = -g_l\mu_b\frac{\vec{l}}{\hbar} \tag{2.6}$$

De $g_l$ factor is dimensieloos en heeft de waarde 1. Het is getal van de verhouding van het magnetisch moment (in Bohr magnetons) en het angular momentum (in termen van $\hbar$). We noemen het de Landé factor.

## 2.2 Precessie en orientatie in een magnetisch veld

Wanneer een extern magneetveld **B** aangelegd wordt zal de **l** gaan precesseren om de **B**-veld met de *Larmor frequentie*:

$$\omega_L = \frac{\mu_l B}{|\mathbf{l}|} = \frac{g_l\mu_B}{\hbar}B = \gamma B \tag{2.7}$$

waarin $\gamma$ de *gyromagnetische verhouding* is. Zie voor de afleiding [1] hoofdstuk 12 $l_z$ kan maar een discreet aantal waarden aannemen.

$$l_z = m_l\hbar, \quad \text{met} \quad m_l = 0, \pm 1 \ldots \pm l \tag{2.8}$$

We hebben hier $m_l$ gebruikt in plaats van $m$ om aan te geven dat $m(\equiv m)$ met het *baan*impulsmoment. $m_l$ is het *magnetische quantum getal* en het kan $2l+1$ verschillende waarden aannemen. In dat geval geld voor $l$ $|\mathbf{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.

## 2.3 Spin en magnetisch moment van een electron

Het is zo dat:

$$|\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \tag{2.9}$$

en het bijbehorende magnetisch moment definiëren we als

$$\mu_{\mathbf{s}} = -g_s \frac{e}{2m_o}\mathbf{s} = -g_s \mu_b \frac{\vec{s}}{\hbar} \tag{2.10}$$

$s$ is een nieuw quantumgetal, het zogenaamde *spin quantum getal*. Het verschil is nu dat er een $g_s$ geïntroduceerd wordt en die die wordt de $g$-factor genoemd, $g_s \approx 2.0023$. Vanuit het **Sern-Gerlach** experiment is af te leiden dat de spin van een electron maar 2 waarden aan kan nemen. Langs de z-as betekend dit dat de projectie of parrallel anti-parallel is. De componenten langs de z-as zien er als volgt uit:

$$s_z = m_s\hbar \quad \text{met} \quad m_s \pm 1/2 \tag{2.11}$$

De z-component van $\mu_{\mathbf{s_z}} = -g_s\mu_b m_s$ en hieruit volgt dat

$$\gamma = \frac{|\mu|}{|\mathbf{l}|}$$

## 2.4 Het Stern Gerlach experiment

De werking van dit experiment is wel bekend allen zet ik hier even alle conclusies op een rij:

- Er is een *richtingsquantisatie*. Er zijn alleen discrete mogelijkheiden voor de relatie tot het magnetisch veld, wanneer er 2 zijn zijn deze parallel en antiparallel.
- Van de quantitatieve evaluatie van de gemeten reflectie $\delta$ volgt $\mu_z = \pm\mu_B$. In het algemeen volgen uit de waardes van het de veldgradiënt het *atoom magnetisch moment*.
- Wanneer een schil gevuld heeft dit een totale $l = 0$ Het totale $l$ wordt dan bepaald door het buitenste electron.
- Het $S$ electron betekent totale $\mathbf{l} = 0$

## 2.5 Fijnstructuur en Spin-baankoppeling

We weten al dat als gevolg van de de spin energietoestanden opgesplitst kunnen worden. Dit noemen we de *fijnstructuur*. Dit kan niet verklaard worden door coulombinteractie maar is een gevolg van de magnetische interactie tussen de $l$ en de $s$ de *spin-baan koppeling*. De verschuiving wordt bepaald door $\cos(l, j)$. Met behulp van de volgende eigenschappen is hieraan te rekenen:

- **l** en **s** koppelen tot een totale baanimpulsmoment **j**. $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$
- **j** heeft als grote $\sqrt{j(j+1)}\hbar$ en $j$ loopt van $|(l-s)|$ tot $|l+s|$.
- Voor $j$ is er ook een magnetisch moment $\mu_{\mathbf{j}}$=$\mu_{\mathbf{l}} + \mu_{\mathbf{s}}$
- Voor optische overgangen geld dat $\Delta j = 0\ of\ \ \pm 1$ en $\Delta j \neq 0$ als $j = 0$

## 2.6 Berekening van de spinbaankoppeling in het Bohr model

Als gevolg van de oriëntatie van de spin ontstaat er een verschil in energieniveau's deze kan berekend worden aan de hand van het Bohrmodel. Het verschil in veld wordt in het boek op blz 192 t/m 194 afgeleid en is

$$V_{l,s} = \frac{a}{\hbar^2}\mathbf{l}\cdot\mathbf{s} = \frac{a}{\hbar^2}|\mathbf{l}||\mathbf{s}|\cos(\mathbf{l},\mathbf{s}) \tag{2.12}$$

met $a = Ze^2\mu_0\hbar^2/(8\pi m_0^2 r^2)$ Wanneer je $|j|$ uitwerken levert dit op.

$$V_{l,s} = \frac{a}{2\hbar^2}(|\mathbf{l}+\mathbf{s}|^2 - |\mathbf{l}|^2 - |\mathbf{s}|^2) = \frac{a}{2\hbar^2}(|\mathbf{j}|^2 - |\mathbf{l}|^2 - |\mathbf{s}|^2) = \frac{a}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \tag{2.13}$$

Een toestand noteren we schematisch als: $n^{(2S+1)}L_J$.

# Hoofdstuk 3

# 13. Atomen in een extern magnetisch veld

In het vorige hoofstuk hebben we al gezien dat de toestanden als gevolg van het interne magnetische veld opsplitsen. We gaan nu kijken wat er gebeurt als er een extern magnetisch veld $B_0$ aangebracht wordt.

## 3.1 Electronic Spin Resonance

Het principe van ESR is dat er overgangen gevormd worden als gevolg van een extern magneetveld. Bekend van het vorige hoofdstuk is dat $\mu_s = g_s \mu_B \sqrt{s(s+1)}$. De z-component van $\mu_s$ is gelijk aan

$$\mu_{s_z} = -\frac{1}{2} g_s \mu_B \tag{3.1}$$

Hieruit is te zien dat de verschillende toestanden opsplitsen volgens onderstaande figuur.

Wanneer een sinusvormig magmneetveld $\vec{B} = \widetilde{B}_0 \sin \omega t \hat{z}$ op het systeem losgelaten wordt dan onstaat er een energiesplitsing $\Delta E$

$$\Delta E = h\nu = g_s \mu_B \widetilde{B}_0 \tag{3.2}$$

De Larmorfrequentie $\omega_L$ is gelijk aan

$$\omega_L = \frac{|\mu| \cdot |\mathbf{B_0}|}{|\mathbf{l}|} = \gamma B_0 \tag{3.3}$$

## 3.2 Het normale Zeeman-effect

Het Zeeman-effect wordt in het boek in §13.3.2 klassiek beschreven maar ik doe het hier met een Quantum Mechanische Beschrijving. In deze beschrijving maak ik gebruik van $j$ en $\mu_j$; deze precesseren rond de $B_0 = z$-as. Tijdens deze precessie geldt

$$V_{m,j} = -(\mu_j)_z \cdot B_0 = -g_j m_j \mu_B B_0. \ \ en \ \ m_j = -j, \ldots, j \tag{3.4}$$

Er zijn dus $(2j + 1)$ mogelijkheden. Er gelden ook overgangsregels (selectieregels). Een hiervan (vanwege optische redenen) is $\mathbf{\Delta m_j = \pm 1, 0}$. $\Delta m = \pm 1$ levert altijd *circulair* gepolariseerd licht op en $\Delta m = 0$ altijd linair gepolariseerd licht.

## 3.3 Het anomalous Zeeman-effect

Met spreekt van het anomalous zeeman-effect als het angular momentum en het magnetisch moment niet beschreven kan worden in termen van $s$ of $l$ maar door beide beschreven moet worden. Daardoor ontstaan er verschillende $g_j$ factoren die van $j$, $s$ en $l$ afhangen.

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1} \ \ en \ \ (\mu_j)_{j,z} = -m_j g_i \mu_B \tag{3.5}$$

Dit als gevolg van een zwak magnetisch veld. Wanneer het veld nog sterker wordt ontstaan er nieuwe quantumgetallen omdat de $l$ en $s$ losgekoppeld worden en zelf langs de Z-as gaan precesseren. Dit noemen we het *Paschen Back Effect* In het ordinary zeeman effect nemen we $g_j = 1$ omdat we de spin niet meenemen.

# Hoofdstuk 4

# 14. De Quantum Mechanische Aanpak van atomen in een magnetisch veld

## 4.1 Het normale Zeeman-effect

Het normale Zeeman-effect is een mooi voorbeeld van het verkrijgen van dezelfde resultaten als het gaat om een klassieke dan wel quantum mechanische aanpak van het probleem. In het vorige hoofdstuk is de klassieke aanpak naar voren gekomen. In dit hoofdstuk bespreek ik de quantum mechanische methode.

Als gevolg van het aangelegde magneetveld ontstaat er een extra term in de hamiltoniaan.

$$H = \frac{1}{2m_0}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V \tag{4.1}$$

Hierin is wordt $\mathbf{A}$ gegeven door

$$\mathbf{B} = curl\mathbf{A}$$

en wanneer we het geheel quantummechanisch gaan maken wordt $\mathbf{p}$ vervangen door

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$$

dus wordt de hamiltoniaan:

$$H = \frac{1}{2m_0}\left\{\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} + e\mathbf{A}\right\} + V \tag{4.2}$$

Wanneer we deze hamiltoniaan in gaan vullen in $H\psi = E\psi$ dan ontstaat er de volgende oplossing.

$$E = E_n^0 + B_z\frac{e\hbar}{2m_0}m \quad \texttt{met} \quad -l \leq m \leq l \tag{4.3}$$

Hieruit onstaat ook de selectieregel dat $\Delta m = 0, \pm 1$.

## 4.2 Electron en Proton Spin

Ook de spin kan geschreven worden in een zgn. operator vorm.

$$\hat{s}_z \phi_\uparrow = \frac{\hbar}{2}\phi_\uparrow \tag{4.4}$$

$$\hat{s}_z \phi_\downarrow = -\frac{\hbar}{2}\phi_\downarrow \tag{4.5}$$

We kunnen $\hat{s_z}$, $\hat{s_y}$ en $\hat{s_y}$ ook in matrix vorm noteren. Deze matrices noemen we de Pauli-spin matrices.

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.6}$$

$$\hat{s}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{4.7}$$

$$\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.8}$$

We kunnen nu ook het magnetisch magneton als functie van de spin definieren:

$$\mu = \frac{e}{m_0}\mathbf{s} \tag{4.9}$$

Omdat we nu ook met protonen gaan werken moeten we ook een nucleair magneton introduceren

$$\mu_N = -\left(\frac{m_0}{m_p}\right)\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{4.10}$$

Dit kunnen we gebruiken om een spingolffunctie te maken met (4.9) als operator

$$\frac{e}{m_0}\mathbf{B}\cdot\mathbf{s}\phi = E\phi \tag{4.11}$$

Als we dit uitwerken krijgen we

$$\frac{e}{m_0}\left\{B_x\hat{s}_x + B_y\hat{s}_y + B_z\hat{s}_z\right)\phi \tag{4.12}$$

Als we voor de spinoperatoren de matrices invullen krijgen we:

$$\frac{\hbar e}{2m_0}\begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix} \tag{4.13}$$

In dit geval nemen we aan dat het magneetveld maar in 1 richting staat. In formulevorm $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ Wanneer deze waarden in (4.13) ingevuld worden ontstaat er de volgende matrix:

$$\underbrace{\frac{\hbar e}{2m_0}}_{\mu_B}\begin{pmatrix} B_z & 0 \\ 0 & -B_z \end{pmatrix} \tag{4.14}$$

met eigenwaarden $E = \pm\mu_B B$. In het boek in §14.2.4 wordt dezelfde berekening in feite herhaald met de tijdsafhankelijke schrödinger vergelijking. Dan wordt daarna de verwachtingswaarde van $\hat{s}_x$ en $\hat{s}_y$ uitgerekent. Deze zijn gelijk aan

$$<\hat{s}_x> = ab\hbar\cos(\omega_0 t) \tag{4.15}$$

$$<\hat{s}_y> = ab\hbar\sin(\omega_0 t) \tag{4.16}$$

## 4.3 Spin en een variabel magnetisch veld

Wanneer door een homogeen magnetisch veld in de z-richting en een oscillerend veld in de x,y richting toegepast wordt onstaat een spin-flip. Daardoor wordt het mogelijk om magnetische momenten exact te bepalen. Hiervoor moeten we het B-veld splitsen in een constant en oscillerend deel.

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}^s(t) = (0,0,B_z) + (B_x(t), B_y(t), 0) \tag{4.17}$$

De spin zal nu niet altijd exact omhoog of omlaag staan als gevolg van het oscillerende magneetveld in de x,y-richting.

$$\phi(t) = c_1(t)\phi_\uparrow + c_2(t)\phi_\downarrow \equiv \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2 t \end{pmatrix} \tag{4.18}$$

Na enig rekenwerk dat het boek keurig voor me doet ben ik staat om 2 differentiaalvergelijkingen op te stellen voor $c_1$ en $c_2$

$$\begin{aligned} (\frac{1}{2}\hbar\omega_0)c_1 + \mu_B(B_x^s - iB_y^s)c_2 &= i\hbar\dot{c}_1 \quad (4.19) \\ \mu_B(B_x^s + iB_y^s)c_1 - \frac{1}{2}\hbar\omega_0 c_2 &= i\hbar\dot{c}_2 \quad (4.20) \end{aligned}$$

Hierin is opgenomen dat $h\nu = \hbar\omega_0 = 2\mu_B B_z^0$

Omdat de veldsterkte oscilleert weten we dat:

$$B_x^s \pm B_y^s = Fe^{\pm i\omega t} \tag{4.21}$$

Dus worden de DV's:

$$\begin{aligned} (\frac{1}{2}\hbar\omega_0)c_1 + \mu_B F e^{-i\omega t}c_2 &= i\hbar\dot{c}_1 \quad (4.22) \\ \mu_B F e^{i\omega t}c_1 - \frac{1}{2}\hbar\omega_0 c_2 &= i\hbar\dot{c}_2 \quad (4.23) \end{aligned}$$

Om dit op te lossen definiëren we $\frac{\mu_B F}{\hbar} = \Omega$ Hieruit volgt dat de oplossing is:

$$\phi(t) = a\left\{\phi_\uparrow \sin(\Omega t)e^{\frac{-i\omega_0 t}{2}} + \phi_\downarrow \cos(\Omega t)e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}\right\} \tag{4.24}$$

Nu kunnen we ook de verwachtingswaarde van $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ en $\hat{s}_z$ uitrekenen.

$$\begin{aligned} <\hat{s}_x> &= -\frac{\hbar}{2}\cos(2\Omega t)\sin(\omega_0 t) \quad (4.25) \\ <\hat{s}_y> &= \frac{\hbar}{2}\cos(2\Omega t)\cos(\omega_0 t) \quad (4.26) \\ <\hat{s}_z> &= -\frac{\hbar}{2}\cos(2\Omega t) \quad (4.27) \end{aligned}$$

## 4.4 The Bloch equations

Wanneer we de verwachtingswaarde naar de tijd differentiëren krijgen we een stelsel vergelijkingen: de *bloch equations* Deze zijn:

$$\frac{d}{dt}(\hat{\mathbf{s}}) = -\frac{e}{m_0} <\hat{\mathbf{s}}> \times\mathbf{B} + \begin{bmatrix} -\frac{1}{T_2} <\hat{s}_x> \\ -\frac{1}{T_2} <\hat{s}_y> \\ \frac{s_0 - <s_z>}{T_1} \end{bmatrix} \tag{4.28}$$

# Hoofdstuk 5

# 15. Atomen in een electrisch veld

## 5.1 Het stark effect

Frequentieverschuiving in het optische spectra als gevolg van een aanglegd electrisch veld wordt het *starkeffect* genoemd. Om het moeilijk uit te voeren is vanwege het sterke electrische veld is het minder belangrijk dan het hiervoor genoemde Zeeman-effect. Er zijn 2 vormen van het Stark-effect.

1. het lineaire Stark-effect. $\Delta E \ |\vec{E}|$

2. het kwadratische Stark-effect. $\Delta E \ |\vec{E}|^2$

Het Starkeffect is veel minder merkbaar dan het Zeeman effect omdat bij het toegepaste electrisch veld de toestanden met $m_j$ & $m_{-j}$ zich op dezelfde manier gedragen. Daarom krijg je niet $(2j+1)$ toestanden maar $(j+1)$ als $j$ heeltallig en $(j+\frac{1}{2})$ als $j$ halftallig. De onstane splitsing in de energieën is met behulp van stroringstheorie te berekenen.

$$E = E^0_\kappa + H^0_{\kappa,\kappa} + \sum_{\nu\neq\kappa} \frac{|H^p_{\kappa,\nu}|^2}{E^0_\kappa - E^0_\kappa} \tag{5.1}$$

# Hoofdstuk 6

# 16. Algemene wetten van optische overgangen

Er zijn 3 soorten overgangen van de eerste $N_1$ toestand naar de volgende $N_2$ toestand.

1. Absorptie
2. Spontane emissie
3. Gestimuleerde emissie

Hieruit zijn de Einstein's A en B coëfficiënten uit te rekenen. Deze zijn

$$\frac{dN_2}{dt} = -AN_2 \tag{6.1}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = B\rho(\omega)N_1 \tag{6.2}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = B\rho(N_2 - N_1) + AN_2 \tag{6.3}$$

Deze kunnen ingevuld worden in *Fermi's Golden Rule*

$$W = \texttt{Transitionstate} = \frac{2\pi}{\hbar}|H'_{fi}|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{6.4}$$

Als we nu de $A$ en $B$ coëfficiënten in gaan vullen onstaat er de volgende vergelijking:

$$W = \underbrace{\frac{\pi}{3\epsilon_0\hbar}|\vec{d}\vec{\epsilon}|^2_{fi}}_{B}\rho\omega_0 \tag{6.5}$$

Hieruit volgt

$$A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}B = \frac{\omega^3|\vec{d}|^2_{fi}}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} = \frac{1}{\tau} \tag{6.6}$$

Verder wordt er in dit hoofdstuk nog selectieregels afgeleid maar de afleidingen werden voor het werkcollege en toetsen niet gevraagd en waren verder ook zeker niet duidelijk vandaar dat ik die nog even weglaat en misschien later nog wel doe.

# Hoofdstuk 7

# 17. Veelelectronen-atomen

## 7.1 Helium

Tot nu toe zijn alleen enkelvoudige(-achtige) atomen behandeld. Het eenvoudigste enkelvoudige atoom is helium. Ook allerlei andere meervoudige atomen gedragen zich als enkelvoudig omdat ze een volledige gevulde schil hebben met 1 valentie-electron ver verwijderd van de kern. Met name omdat een totaal gevulde schil een totale $\vec{l}$ gelijk aan 0 heeft lijkt het alsof het ene losse electon de dienst uitmaakt. Als gevolg van verschillende oriëntaties van de electonen kan het atoom in verschillende toestanden opslitsen. Voor helium zijn dit de *singlet*-toestand met de spin als volgt geörienteerd: $\uparrow\downarrow$, en een *triplet*-toestand met de spin antiparallel geörienteerd: $\uparrow\uparrow$. Alleen een triplet toestand heeft een fijnstructuur.

**Pauliprincipe** De electronische toestand van een atoom kan alleen 'bewoond' worden op zo'n manier dat 2 <u>electronen</u> verschillende quantumgetallen $n, l, m$ hebben

**Effective Z** Het blijkt dat wanneer domweg de ionisatieenergieën van de afzonderlije electronen bij elkaar opgeteld worden er geen goede totale ionisatieenergie bepaald kan worden. Deze blijkt in de praktijk namelijk nogal wat lager te liggen. Een oplossing hiervoor is om een **effective Z** te gebruiken.

## 7.2 Koppeling van angular momentum

### 7.2.1 LS koppeling

Elk electroontje heeft een eigen angular momentum van $\vec{l}_i$. Voor het totale angular momentum worden ze vectorieël gekoppeld tot een totale $\vec{L}$ op de volgende manier (voor de spin gaat dit analoog):

$$\vec{L} = \sum_i^n \vec{l}_i \quad \& \quad \vec{S} = \sum_i^n \vec{s}_i \tag{7.1}$$

Voor 2 atomen betekend dit dat de $\vec{L}$ variëert van: $l_1 + l_2, \ldots, l_1 - l_2$ met $l_1 \geq l_2$ De bijbehorende selectieregels zijn: $\Delta L = 0, \ \pm 1$. Nu kunnen we de totale $\vec{L}$ en $\vec{S}$ koppenen tot een totale $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

### 7.2.2 jj-koppeling

Bij jj-koppeling worden eerst alle afzonderlijke $\vec{j}_i$'s gevormd uit de afzonderlijke $\vec{l}_i$'s en $\vec{s}_i$'s en daarna gekoppeld tot een totale $\vec{J}$ op de volgende manier.

$$\vec{J} = \sum_{i}^{n} \vec{j}_i \tag{7.2}$$

Je gebruikt LS-koppeling bij lichte atomen en jj-koppeling bij zware atomen. Bij zware atomen is $S$ niet goed gedefiniëerd vanwege de vele interactie tussen de spins.

# Hoofdstuk 8

# 20. Nucleaire spin en Hyperfijnstructuur

## 8.1 De invloed van de kern op het spectrum

Als gevolg van het veld dat ontstaat door o.a. het ronddraaien van de electronen rond de kern en het draaien van de kern zelf onstaan er 3 belanrijke kenmerken (veranderingen) in het atomische spectrum:

1. De beweging rond het zwaartepunt van het atoom. Dat impliceert dat isotopen verschillende energietermen leveren.
2. Verschillende isotopen hebben verschillende volumes en ook dit leidt tot verschillende energietermen. Dit noemen we het *volume-effect*
3. De *hyperfijnstructuur*, de interactie van het nucleair moment met de electronen levert een splitsing in de spectraallijnen

## 8.2 Spin en Magnetisch moment van de kern

Ook de kern heeft een angular momentum. Deze is:

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \tag{8.1}$$

De $z$-component van deze grootheid is:

$$(\mathbf{I})_z = m_I\hbar \quad \text{met} \quad m_I = I, \ldots, -I \tag{8.2}$$

Het magnetisch moment $\mu_z$ is evenredig met $I$

$$\vec{\mu} = \gamma\mathbf{I} = \frac{g_I\mu_N}{\hbar}\mathbf{I} \tag{8.3}$$

Waarin $\gamma$ de *gyromagnetische* verhouding is. Hierdoor is $g_I$ uit te drukken in:

$$g_I = \frac{\gamma\hbar}{\mu_N} \tag{8.4}$$

Ook voor $\mu$ kunnen we alleen naar de $z$ component kijken:

$$(\mu_I)_z = \gamma(\mathbf{I})_z = \gamma m_I \hbar = g_I \mu_N m_I \tag{8.5}$$

$m_I$ is heeft als maximale waarde I dus:

$$(\mu_I)_{z,max} = g_I \mu_N I \tag{8.6}$$

## 8.3 De hyperfijninteractie

Nu willen we de relatie bekijken tussen het nucleaire magnetisch moment en het magnetisch moment wat geproduceerd wordt door de electronenwolk. We gebruiken nu de quantumgetallen: **L**, **S** en **J**. De interactie tussen $\mu_s$ en $\mathbf{B}_L$ zorgen voor een interacitepotentiaal.

$$V_{FS} = -\mu_s \cdot \mathbf{B}_L \tag{8.7}$$

Laten we nu een nieuw quantumgetal introduceren: **F**

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} \quad \text{waarin} \quad F = J + I, \ldots, J - I \tag{8.8}$$

In het vectormodel precesseren **J** en **I** rond **F**. Met behulp van dit nieuwe quantumgetal kunnen we de $V_{HFS}$ introduceren.

$$V_{HFS} = -\mu_I \cdot \mathbf{B}_J \tag{8.9}$$

Hierin is $\mathbf{B}_J$ het magneetveld wat opgewekt wordt door de ronddraaiende electronen terplekke van de kern. Het inpoduct kunnen we verder uitwerken

$$\begin{aligned} V_{HFS} &= -\mu_I B_J \cos(\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_J) \\ V_{HFS} &= g_I \mu_N \sqrt{I(I+1)} B_J \cos(\vec{I}, \vec{J}) \end{aligned} \tag{8.10}$$

De cosinus term is als volgt uit te rekenen:

$$\cos(\vec{I}, \vec{J}) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2\sqrt{I(I+1)}\sqrt{J(J+1)}} \tag{8.11}$$

Door dit in te vullen in bovenstaande formule ontstaat er:

$$\begin{aligned} V_{HFS} &= \frac{1}{2} \underbrace{\frac{g_I \mu_N B_J}{\sqrt{J(J+1)}}}_{a} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\} \\ \Delta E_{HFS} &= \frac{a}{2} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\} \end{aligned} \tag{8.12}$$

De afstand tussen 2 toestanden is gelijk aan

$$\Delta E_{F+1} - \Delta E_F = a(F+1) \tag{8.13}$$

## 8.4 Hyperfijnsplitsing in een extern magnetisch veld

Wanneer een extern magnetisch veld $\vec{B}_0$ toegevoegd wordt aan het interne $\vec{B}_j$-veld dan ontstaat er een splitsing die afhangt van de relatieve sterkte van dit aangelegde magneetveld. Als het magnetische veld zo klein is dat de magnetische potentiële energie va het atoom klein is t.o.v. de energetische splitsing van de hyperfijnstructuur spreekt met van het Zeeman effect van de kern. Het komt er in kort op neer dat de koppeling van $\vec{I}$ en $\vec{J}$ in tact blijft.

Wanneer het magneetveld zo sterk is dat de toestanden ontkoppeld worden tot $\vec{I}$ en $\vec{J}$ tot $\vec{F}$ dan spreekt met van het Paschen-Back effect.

De grootte van de Zeemanopsplitsing komt voor uit de optelling van $\mu_J$ en $\mu_I$ tot $\mu_F$ levert

$$V_{HFS} = -\mu_F \cdot \mathbf{B}_0 \tag{8.14}$$

Hieruit is dan ook weer een $\Delta E_{HFS}$ te berekenen.

$$\Delta E_{HFS} = g_F \mu_B m_F B_0 \tag{8.15}$$

Er wordt weer een $g_F$ geïntroduceerd. Deze heeft de waarde

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} - g_I \frac{\mu_N}{\mu_B} \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} \tag{8.16}$$

Bij het Paschen-Back effect is $\vec{F}$ niet langer geldig, $m_F$ is dan ook geen geldige quantumgetallen meer. Nu gaan $m_I$ en $m_J$ meespelen als geldige quantumgetallen. $m_I = -I, \ldots, I$.

De splitsing in een sterk magneetveld wordt gegeven door:

$$\Delta E_{HFS} = g_J \mu_B m_J B_0 + a m_I m_J - g_I \mu_N m_I B_o \tag{8.17}$$

# Hoofdstuk 9

# De rest

Uit de rest van de hoofdstukken worden snippers behandeld door Morgenstern op het college. Het is niet de moeite waard om deze op dezelfde manier uit te werken als de vorige hoofdstukken. Er zijn uit deze hoofdstukken nog wel dingen die het vermelden nog even waard zijn. Dat doe ik nu:

## 9.1 Hund's Rules

1. Full shell $\Rightarrow S = 0$, $L = 0$
2. Highest spin $\Rightarrow$ Lowest energie
3. Given spin $\Rightarrow$ Highest $L \Leftrightarrow$ Lowest spin

# Bibliografie

[1] H. Haken en H. C. Wolf. *The Physics of atoms and quanta.* Springer, sixth edition, 2014.

# Index

$g_l$-factor, 6

Bloch equations, 13
Bohr-magneton, 6

edelgasconfiguratie, 3
Effective Z, 16
Einstein A en B, 15
ESR, 9

Fermi's golden rule, 15
Fijnstructuur, 5

Gyromagnetische verhouding, 6

Honderegels, 21
Hyperfijn interactie, de, 19
Hyperfijnstructuur, 18

jj-koppeling, 17

Larmor-frequentie, 6
LS-koppeling, 16

Nucleair magneton, 12
Nucleaire spin, 18

Pauli-principe, 16

Quantum getallen, 3

Screening, 3
Singlet, 16
Spin-Baankoppeling, 7
Stern-Gerlach, 7

The shell structure, 3
Triplet, 16

Veel electronen-atomen, 16
Volume-effect, 18

Zeeman effect, 9