

# Aufspaltung der Energieniveaus von Atomen im homogenen Magnetfeld

## Zeeman-Effekt, Paschen-Back-Effekt, Fein- und Hyperfeinstrukturaufspaltung

---

Fließt elektrischer Strom in eine bestimmte Richtung, bildet sich orthogonal zur Fließrichtung in mathematisch negativer Orientierung ein magnetisches Wirbelfeld. Ist der Stromfluss wiederum selbst auf eine Kreisbahn gezwungen, wie beispielsweise in der Spule eines Elektromagneten, entsteht dadurch ein Magnetfeld, welches streckenweise in Näherung homogen ist. Bewegte Ladungen kommen einem Strom gleich.

In einem Atom bewegen sich negativ geladene Elektronen um einen positiv geladenen Kern. Diese Bewegung soll im folgenden ohne Beschränkung der Allgemeinheit als kreisförmige Bahn betrachtet werden. Entlang dieser Kreisbahn fließt aufgrund der Elektronenbewegung ein elektrischer Strom, welcher ein Magnetfeld erzeugt. Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen, also in diesem Modell mit unterschiedlichen Bahnradien, verursachen unterschiedliche Feldstärken. Ähnlich entstehen verschiedene weitere Magnetfelder durch den Spin der Elektronen und den Kernspin, welche hier als Drehung der Teilchen um die eigene Achse aufgefasst werden.

Wird nun von außen ein homogenes Magnetfeld angelegt, hat dieses Einfluss auf das soeben beschriebene elektromagnetische System. Verschiedene Effekte treten auf.

### Normaler Zeeman-Effekt

Finden sich in einem Atom gleich viele Elektronen mit Up- wie mit Downspin, sodass sich deren Spins zum Gesamtspin Null aufheben, führt das Magnetfeld zum *normalen Zeeman-Effekt*. Durch die Ausrichtung längs des Feldes ändern sich der Drehmoment und damit die Energie der Elektronen.

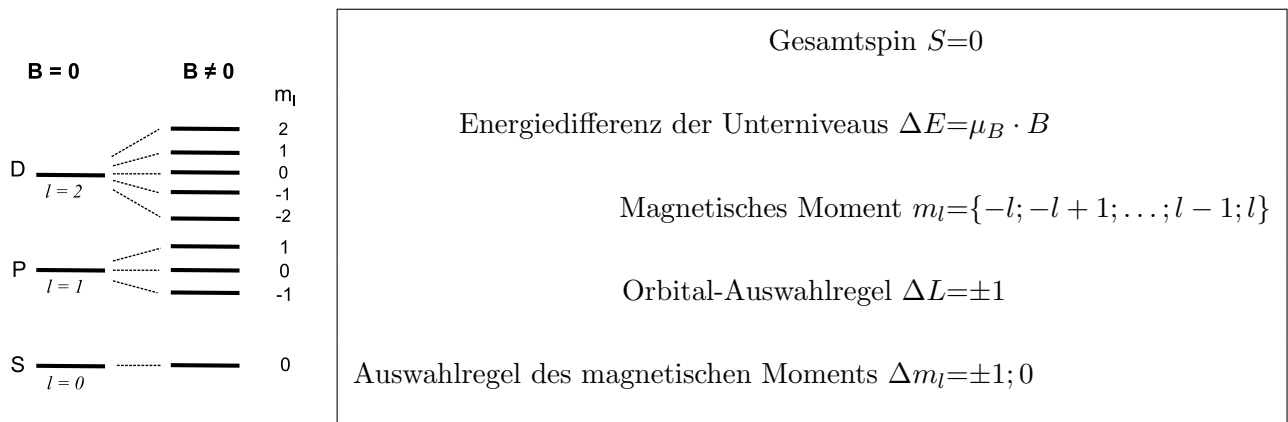
Ein Elektron im Orbital  $l$  wird in einem von  $2l + 1$  Unterniveaus beobachtet, in welche sein Zustand aufgespalten wird. Diese sind energetisch äquidistant. Ihr Abstand berechnet sich als das Produkt der magnetischen Feldstärke von außen und dem Bohrschen Magneton. Die Niveaus entstehen durch die Aufspaltung des magnetischen Moments in die Werte  $-l$  bis  $+l$  in Einheitsschritten.

Fallen nun Elektronen von einem höheren Orbital in das Orbital darunter, können sie ihr magnetisches Moment behalten oder aber um Eins erhöhen oder verringern. Es gibt also eine Vielzahl möglicher Übergänge. Da die Energieniveaus aber äquidistant sind, werden maximal drei verschiedene Energiemengen freigesetzt und damit auch nur maximal drei Spektrallinien erzeugt.

Orbital	$l$	$e^-$
s	0	2
p	1	5
d	2	10
f	3	14

Tabelle 1: Ausdruck des Orbitals durch die Größe  $l$ .

## Der normale Zeeman-Effekt im Überblick



## Anomaler Zeeman-Effekt

Der normale Zeeman-Effekt beschreibt den Spezialfall, dass  $S = 0$  ist. Bei symmetrischer Spinkonfiguration und anderen Gesamtspins ungleich Null ist es sinnvoll, diesen zu berücksichtigen. Der *anomale Zeeman-Effekt* gilt in diesem allgemeinen Fall und enthält die Wechselwirkung zwischen Orbital und Spin. Sie ist allerdings nur messbar, wenn das äußere Magnetfeld schwächer ist als die Spin-Bahn-Wechselwirkung, auch LS-Kopplung genannt.

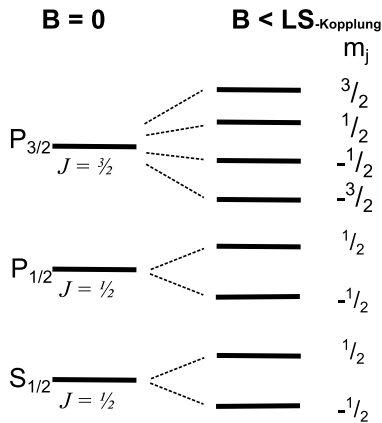
Gesamtspin und Bahndrehimpuls werden addiert zum Gesamtdrehimpuls. Ist dieser  $J$ , wird das Niveau in  $2J + 1$  Unterniveaus aufgespalten, welche sich durch ihr magnetisches Moment unterscheiden. Dieses geht in Einheitsschritten von  $-J$  bis  $J$ . Die Abstände der Unterniveaus sind vom Orbital abhängig und somit nicht äquidistant. Der Abstand zwischen einem Unterniveau und dem darunter multipliziert sich im Vergleich zum normalen Zeeman-Effekt mit dieser Abhängigkeit, dem Landé-Faktor des oberen der beiden Niveaus. Ein Synonym ist gyromagnetischer Faktor oder kurz g-Faktor.

Da der Spin bei dieser Aufspaltung berücksichtigt wird ist es notwendig, eine dritte Auswahlregel zu beachten. Gemäß dieser bleibt der Spin stets gleich. Die Begründung ist, dass das Drehmoment erhalten bleibt und sich deshalb der Spin der Elektronen nicht umdreht<sup>1</sup>, das heißt es gibt keine Spinflips.

$n \quad 2S+1 L_J$
$n$ : Hauptquantenzahl
$2S + 1$ : Multiplizität
$L$ : Orbital-Buchstabe
$J$ : Gesamtdrehimpuls

<sup>1</sup>Experimente zum Einstein-de-Haas-Effekt machen sich dies zunutze. Hierbei werden die Spins der Elektronen eines simplen, frei hängenden Körpers mit einem sehr starken Magnetfeld gedreht. Um die Drehmomentänderung auszugleichen beginnt sich daraufhin der Körper zu drehen.

## Der anomale Zeeman-Effekt im Überblick



Gesamtspin  $S \neq 0$

Energiedifferenz der Unterniveaus  $\Delta E = g_j \cdot \mu_B \cdot B$

Landé-Faktor  $g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$

Gesamtdrehimpuls  $J = |L \pm S|$

Magnetisches Moment  $m_j = \{-J; -J + 1; \dots; J - 1; J\}$

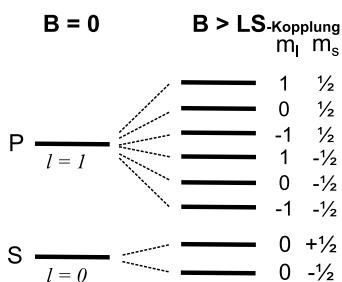
Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$

## Paschen-Back-Effekt

Starke Magnetfelder sorgen schließlich für den *Paschen-Back-Effekt*. Das Magnetfeld von außen ist stärker als die LS-Kopplung und nur der Spin hat noch einen Effekt. Die Aufspaltung der Niveaus wird separat für das Orbital und den Spin betrachtet. So kann das magnetische Moment der normalen Zeeman-Aufspaltung verwendet werden und mit einem zusätzlichen magnetischen Spinnmoment für Up- oder Down-Spin addiert werden.

Ein Niveau mit Orbital  $l$  spaltet in  $(2l + 1) \cdot 2$  Unterniveaus auf. Die Aufspaltung des orbitalen magnetischen Moments wird um  $\pm 1/2$  verschoben. Da dieses magnetische Moment des Spins größer sein kann als der Energieabstand zum nächsten Orbital, sind die Unterniveaus nicht mehr nach Orbital-Moment sortiert. Die Energiedifferenz zum Grundniveau berechnet sich aus den magnetischen Momenten, entsprechenden Teilen des Landé-Faktors und dem gyromagnetischen Verhältnis des Elektrons. Alternativ kann sie auch unter Verwendung der Spin-Bahn-Kopplungskonstante aus Orbital und Spin des Niveaus berechnet werden.

## Der Paschen-Back-Effekt im Überblick



Energiedifferenz zum Grundniveau  $\Delta E = \gamma \hbar B (g_l m_l + g_s m_s)$

$= \frac{a}{2} [J(J + 1) - S(S + 1) - L(L + 1)]$

Landé-Faktor des Elektrons  $g_j \approx 2$  bzw. des Orbitals  $g_l \approx 1$

Gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma = 1,760859708 \cdot 10^{11} \frac{\text{rad}}{\text{s} \cdot \text{T}}$

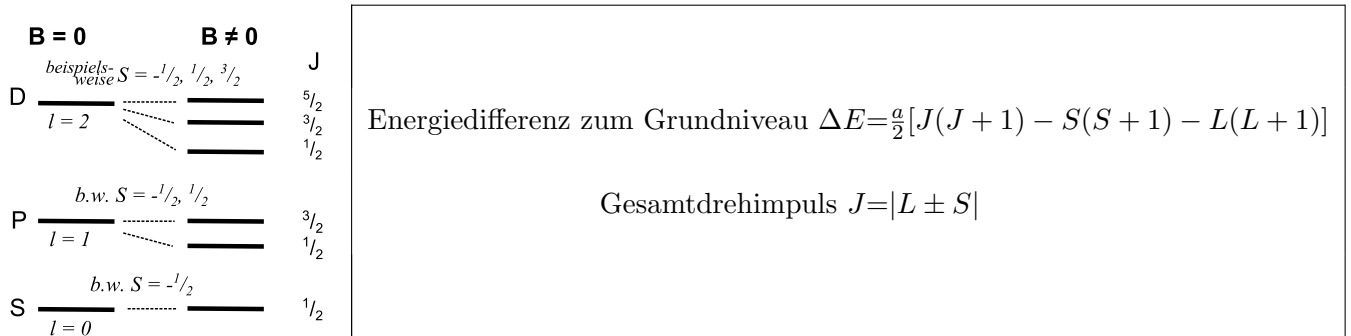
Magnetisches Moment  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

## Feinstrukturaufspaltung

Die *Feinstrukturaufspaltung* bildet den Oberbegriff zu den bisher genannten Effekten. Sie enthält die Spin-Bahn-Kopplung sowie relativistische Korrekturen. Letztere sind relevant bei der genauen Berechnung der Energieniveaus und gehen tief in die Mathematik der Quantenmechanik.

Die Energieniveaus steigen mit der in der Chemie oft als Schale bezeichneten Hauptquantenzahl. Die Unterniveaus sinken mit steigendem Gesamtspin. Die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und Unterniveau berechnet sich aus Orbital und Gesamtspin, wie bereits beim Paschen-Back-Effekt als Alternative vermerkt.

### Die Feinstrukturaufspaltung im Überblick

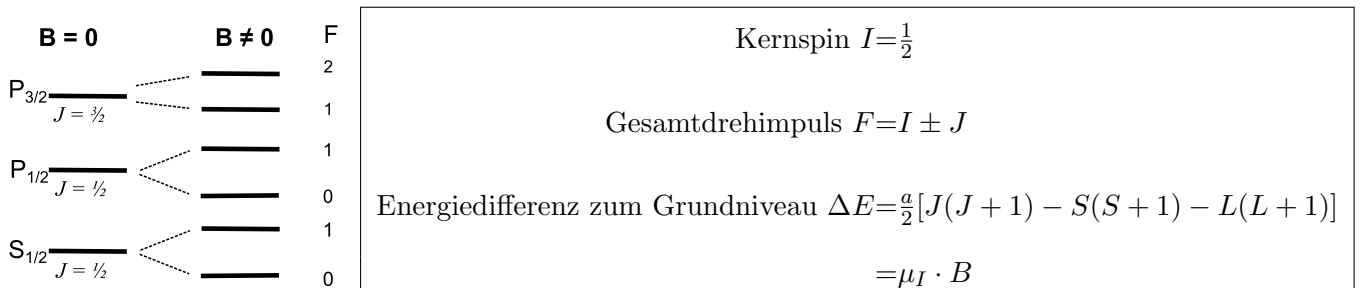


## Hyperfeinstrukturaufspaltung

Wird nur ein einziges Atom betrachtet, ist nur eine Niveaufspaltung durch Elektronen zu beobachten. Werden mehrere Atome verglichen zeigt sich der Einfluss des Kernspins in der *Hyperfeinstruktur-Aufspaltung*.

In der normierten Betrachtung beträgt der Kernspin  $1/2$  und kann entweder parallel oder antiparallel zum bekannten Hüllendrehimpuls  $J$ . Deshalb spaltet die Hyperfeinstruktur in zwei Unterniveaus auf. Je nach Stellung wird für den atomaren Gesamtdrehimpuls die Hüllenkompente vom Kernspin abgezogen oder hinzuaddiert. Die Energiedifferenz zum Grundniveau kann analog zur Feinstruktur-Aufspaltung berechnet werden oder als Produkt der äußeren Magnetfeldstärke und dem Kernmagneton.

### Die Hyperfeinstrukturaufspaltung im Überblick



## Ausblick: Die Hund'schen Regeln

Bei der Voraussage von Niveaufspaltungen ist es wichtig, wie die Spins der einzelnen Elektronen zueinander stehen. Sie können sich addieren oder gegenseitig aufheben. Auch ist ihre Lage bezüglich des Bahndrehimpulses relevant, ob sie also bei der Berechnung des Gesamtdrehimpulses addiert oder subtrahiert werden.

Die vier *Hund'schen Regeln* beschreiben, in welchen Fällen die Elektronen wie verteilt sind.

- I. Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls Null.
- II. Der Gesamtspin  $S$  nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen  $s_i$  stehen also möglichst parallel.
- III. Erlaubt das Pauli-Prinzip mehrere Konstellationen mit maximalem Gesamtspin  $S$ , dann werden die Untenzustände mit der Magnetquantenzahl  $m_l$  so besetzt, dass der Gesamt-Bahndrehimpuls  $L$  maximal wird.
- IV. Ist eine Unterschale höchstens zur Hälfte gefüllt, dann ist der Zustand mit minimaler Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  am stärksten gebunden. Bei mehr als halbvollen Unterschalen ist es umgekehrt.

Für die Niveau-Aufspaltung bedeutet dies folgendes.

- Gefüllte Orbitale können vernachlässigt werden. Sie beeinflussen die Aufspaltung nicht.
- Orbitale füllen sich stets mit parallelen Spins, bis sie halb voll sind. Dann sinkt der Gesamtspin wieder<sup>2</sup>.
- Bei genau halb gefüllten Orbitalen ist  $L = 0$ .
- Bei weniger als halb gefüllten Orbitalen ist  $J = |L - S|$ .
- Bei mehr als halb gefüllten Orbitalen ist  $J = L + S$ .

---

<sup>2</sup>Dies gilt für freie Atome, nicht für chemische Bindungen.