

Physik IV (Atomphysik)

Vorlesung SS 2003

Prof. Ch. Berger

Zusammenfassung

Das Skript gibt eine gedrängte Zusammenfassung meiner Vorlesung an der RWTH Aachen im SS 2003. Verglichen mit vielen, auch neueren Lehrbüchern wird versucht, alte Zöpfe abzuschneiden. Sie werden also keine Diskussion des Bohrschen Atom-Modells finden, die Behandlung des Zeeman-Effekts ist auf das nötigste zusammengedrängt, der Stark-Effekt fehlt, etc.etc. Bitte weisen Sie eventuell Ihre Prüfer im Vordiplom darauf hin.

4.6 Die Hyperfeinstruktur

Bis auf die Korrektur der Rydbergenergie auf die Mitbewegung des Kerns haben wir das Wasserstoffatom als ein Elektron im Coulombfeld behandelt. Das Proton ist aber ein reales Teilchen mit einem Radius, Spin und magnetischem Moment. Der Bohrsche Radius ist verglichen mit dem Radius des Protons so groß, daß es erlaubt ist, das Proton als punktförmig zu behandeln. Bei Kernen mit hohem Z gibt es aber durchaus beobachtbare Effekte im Spektrum der Atome, die mit dem endlichen Kernradius zusammenhängen. Beim Wasserstoff ist der theoretische Fehler in der Behandlung der Lambshift mit der Ungenauigkeit in der Kenntnis des Protonradius verknüpft.

Den Einfluß der endlichen Masse des Protons wurde schon in Abschnitt 4.2 behandelt. Aus (226) folgt, daß beim Vergleich mit den Experimenten in allen Formeln R_y durch

$$R_{y,H} = R_y \frac{1}{1 + m/M_p} \quad (274)$$

ersetzt werden muß. Die Korrektur beträgt etwa 1/2 Promille. Der genaue Zahlenwert ist $R_{y,H} = 13.599$ eV.

Auch das Proton hat einen halbzahligen Spin, \mathbf{I} mit den Spinquantenzahlen $i = 1/2$ und $i_z = \pm 1/2$. Der Beweis für den halbzahligen Spin erfolgt in Experimenten, die ähnlich zum Stern-Gerlach-Versuch aufgebaut sind. Wenn das Proton ein elementares *Fermion* wie das Elektron ist, erwarten wir

$$\boldsymbol{\mu}_p = g_p \frac{e}{2M_p} \mathbf{I} \quad (275)$$

mit $g_p = 2$ für das magnetische Moment. Die Messungen ergaben aber $g_p = 5.5855$, das Proton hat ein anomales magnetisches Moment, dessen Zahlenwert mit der inneren Struktur des Protons zusammenhängt.

In einem Magnetfeld richtet sich der Kernspin aus, die Richtung des Feldes legt eine Quantisierungsachse fest. Die Wechselwirkungsenergie

$$W = -\boldsymbol{\mu}_p \mathbf{B} \quad (276)$$

hat daher mit $i_z = \pm 1/2$ die quantenmechanisch erlaubten Werte

$$W = \mp \frac{g_p}{2} \mu_K B = \mp 2.79 \mu_K B \quad , \quad (277)$$

worin

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2M_p} \quad (278)$$

ein Kernmagneton mit dem Zahlenwert $3.1525 \cdot 10^{-8}$ eV/T ist.

Ein Magnetfeld am Ort des Kerns wird auch vom Elektron erzeugt. Der erste Anteil kommt vom magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}_e$ des Elektrons. In den Lehrbüchern wird meist

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\mu}_e) - \boldsymbol{\mu}_e}{r^3} \quad (279)$$

als das Feld in einer Richtung \mathbf{n} im Abstand r von einem punktförmigen Dipol angegeben. In dieser Gleichung ist $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$ die magnetische Feldkonstante und \mathbf{n} der Einheitsvektor in Richtung des Radiusvektors. Für das Volumenintegral über das magnetische Feld einer Stromverteilung gilt der allgemeine Satz (siehe z.B. Jackson, Klassische Elektrodynamik)

$$\int \mathbf{B} dV = \frac{2}{3} \mu_0 \boldsymbol{\mu} , \quad (280)$$

worin $\boldsymbol{\mu}$ das eingeschlossene magnetische Dipolmoment ist. Diese Bedingung wird von (279) nicht erfüllt. Die Integration über die Richtungen ergibt null, damit verschwindet das Integral ungeachtet der Polstelle im Nenner. Durch Hinzufügen des Terms

$$\mathbf{B}_\delta = \frac{2}{3} \mu_0 \boldsymbol{\mu}_e \delta^3(\mathbf{r}) \quad (281)$$

lautet der erste Anteil

$$\mathbf{B}_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\mu}_e) - \boldsymbol{\mu}_e}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_e \delta^3(\mathbf{r}) \right) \quad (282)$$

und erfüllt nun (280). Außerhalb $r = 0$ ist diese Formel mit (279) identisch.

Von der Bahnbewegung des Elektrons wird ebenfalls ein Magnetfeld am Ort des Kern erzeugt. Das Gesetz von Ampère ergibt nach kurzer Umformung

$$\mathbf{B}_2 = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \frac{e}{m} \mathbf{L} . \quad (283)$$

Beide Anteile des Feldes setzen wir in (276) ein und erhalten den klassischen Ausdruck

$$W_{\text{magn}} = -\frac{2}{3} \mu_0 \boldsymbol{\mu}_e \boldsymbol{\mu}_p \delta^3(\mathbf{r}) + \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\boldsymbol{\mu}_p \boldsymbol{\mu}_e - 3(\boldsymbol{\mu}_p \mathbf{n})(\boldsymbol{\mu}_e \mathbf{n}) - \frac{e}{m} \boldsymbol{\mu}_p \mathbf{L} \right) \quad (284)$$

für die Wechselwirkungsenergie der Hyperfeinstruktur. (In der δ -Funktion liegt jetzt $r = 0$ am Ort des Kerns, dies gilt wegen $\delta(-x) = \delta(x)$.)

Nun benutzen wir (284) zur Berechnung des quantenmechanischen Erwartungswertes der Energieverschiebung

$$\Delta W_{\text{HFS}} = \int \psi^* W_{\text{magn}} \psi dV . \quad (285)$$

Für Wellenfunktionen mit $l \neq 0$ trägt nur der Term in der großen Klammer von (284) bei, da sie einen Knoten bei $r = 0$ besitzen. Umgekehrt ist für eine s -Welle nur der erste Term relevant, da der Beitrag der großen Klammer verschwindet. Dies kann man sich folgendermaßen klarmachen. Der dritte Term verschwindet wegen $l = 0$. Für $l = 0$ sind die ψ -Funktionen winkelunabhängig. Das Integral über den ersten Term ergibt also $4\pi \boldsymbol{\mu}_e \boldsymbol{\mu}_p$. Zur Berechnung des Integral über den zweiten Term in der großen Klammer von (284) werden die Skalarprodukte ausmultipliziert. Es gilt

$$(\boldsymbol{\mu}_p \mathbf{n})(\boldsymbol{\mu}_e \mathbf{n}) = n_x^2 \mu_{p,x} \mu_{e,x} + n_y^2 \mu_{p,y} \mu_{e,y} + n_z^2 \mu_{p,z} \mu_{e,z} + \text{gemischte Terme} . \quad (286)$$

In Polarkoordinaten ergibt sich für die Quadrate der Komponenten der Einheitsvektoren

$$\begin{aligned} n_x^2 &= \cos^2 \phi \sin^2 \Theta \\ n_y^2 &= \sin^2 \phi \sin^2 \Theta \\ n_z^2 &= \cos^2 \Theta \end{aligned} \quad (287)$$

Die gemischten Terme enthalten $\cos \phi$, $\sin \phi$ oder $\sin(2\phi)$, und verschwinden daher bei der Integration. Die quadratischen Terme ergeben im Integral jeweils einen Faktor $4\pi/3$ und damit wird das Integral des ersten Terms exakt durch das Integral des zweiten Terms aufgehoben.

Jetzt läßt sich die Hyperfeinstruktur für $l = 0$ leicht berechnen

$$\Delta W_{\text{HFS}} = -\frac{2}{3}\mu_0 \langle \boldsymbol{\mu}_e \boldsymbol{\mu}_p \rangle |\psi_{n,0}(0)|^2, \quad (288)$$

der Erwartungswert von $\boldsymbol{\mu}_p \mathbf{B}$ wird also durch den Erwartungswert von $\boldsymbol{\mu}_e \boldsymbol{\mu}_p$ ersetzt. Die magnetischen Momente sind mit den Drehimpulsen verknüpft, also gilt

$$\Delta W_{\text{HFS}} = a \frac{\langle \mathbf{SI} \rangle}{\hbar^2} \quad (289)$$

mit

$$a = \frac{4}{3}\mu_0 \mu_B \mu_K g_p |\psi_{n,0}(0)|^2. \quad (290)$$

Aus Tabelle 2 und 3 lesen wir die Beziehung

$$|\psi_{n,0}(0)|^2 = \frac{1}{n^3 a_Z^3} \quad (291)$$

ab und mit $\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$ ergibt sich

$$a = \frac{8g_p m}{3n^3 M_p} \alpha^2 R_y = \frac{5.8762 \cdot 10^{-6}}{n^3} \text{ eV}. \quad (292)$$

Spin und Kernspin setzen sich zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} zusammen, $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{S}$. Mit $\mathbf{F}^2 = \mathbf{I}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{IS}$ gilt

$$\frac{\langle \mathbf{SI} \rangle}{\hbar^2} = \frac{1}{2}(f(f+1) - i(i+1) - s(s+1)) \quad (293)$$

und daher wegen $i = s = 1/2$

$$\Delta W_{\text{HFS}} = \frac{a}{2} \left(f(f+1) - \frac{3}{2} \right). \quad (294)$$

Die Quantenzahl f kann hier die Werte 0 und 1 annehmen. Die größte HFS-Aufspaltung gibt es im Grundzustand ($n = 1$), nämlich

$$\Delta W_{\text{HFS}}(f = 1) - \Delta W_{\text{HFS}}(f = 0) = a \quad (295)$$

mit der zugehörigen Wellenlänge der Strahlung von 21.099 cm.

Das interstellare Gas der Galaxien besteht aus Wasserstoff. Die Beobachtung der HFS-Übergänge (21cm Linie) hat sich zu einem wichtigen Arbeitsgebiet der Radioastronomie entwickelt. Hiermit wurde u.a. die spirale Struktur der Milchstraße bestimmt. Der im Labor gemessene Wert der HFS-Aufspaltung weicht um etwa 1 Promille vom theoretischen Wert ab ($\Delta W_{\text{HFS}} = 5.6847 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$). Der g -Faktor des Elektrons ist nicht exakt 2. Aufgrund der Strahlungskorrekturen also der Wechselwirkung des Elektrons mit seinem Feld ergibt sich eine kleine Korrektur, die in der QED berechnet werden kann. Der Hauptbeitrag stammt vom Diagramm der Abb. 49g. Aus den Messungen der Hyperfeinstruktur ergab sich $g = 2.0023$, was gut mit der theoretischen Näherung

$$g = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi}\right) \quad (296)$$

übereinstimmt.

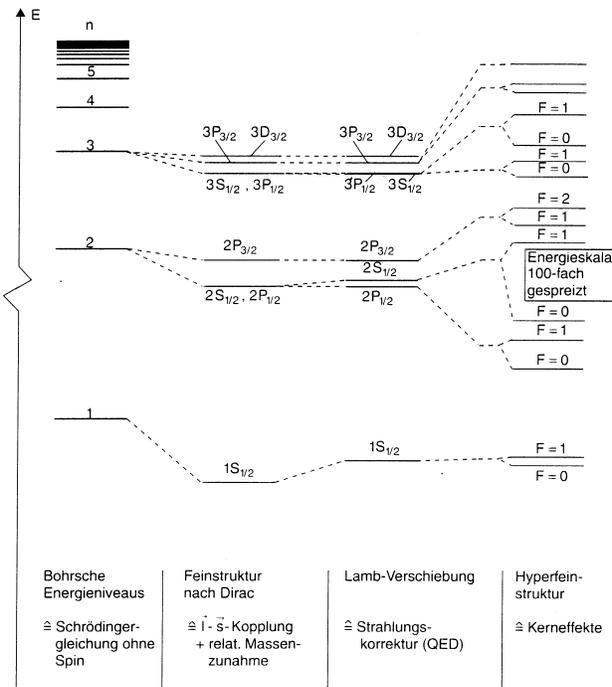


Abbildung 50: Das vollständige Termschema des Wasserstoffs. Aus Demtröder, Experimentalphysik.

Für $l \neq 0$ wird die theoretische Berechnung der Hyperfeinstruktur ungleich komplizierter, das Ergebnis kann aber sehr einfach zusammengefaßt werden,

$$\Delta W_{\text{HFS}} = \frac{a}{2} (f(f+1) - i(i+1) - j(j+1)) \quad (297)$$

mit

$$a = \frac{2g_p m}{n^3 M_p} \alpha^2 R_y \frac{1}{j(j+1)(2l+1)} \quad (298)$$

Hierin ist j die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses des Elektrons. Evident ist in dieser Formel das abgeleitete Resultat für $l = 0$ enthalten. In der Abb. 50 wird das Ergebnis dieses Kapitels über das Spektrum des Wasserstoffatoms nochmals dargestellt.

5 Atombau und Spektrallinien II, Atome mit mehreren Elektronen

5.1 Die Alkali-Atome

Die chemische Verwandtschaft der Alkalimetalle mit dem Wasserstoff ist schon sehr früh gefunden worden. Die Perioden des Periodensystems der Elemente beginnen ab der zweiten Periode mit einem Alkalimetall. Am bekanntesten sind das Lithium ($Z = 3$), das Natrium ($Z = 11$) und das Kalium ($Z = 19$). Die Spektren dieser Atome können nur verstanden werden, wenn es verschiedene Termserien gibt, zwischen denen Übergänge stattfinden. Betrachten wir das Termschema des Natriums (Na) in Abb. 51. Es zeigt 5 Termserien mit den historischen Namen *S*, *P*, *D*, *F* für *sharp*, *principal*, *diffuse*, *fundamental*. Übergänge gibt es zwischen Nachbarn ungleichen Namens. In Absorption, d.h. in Übergängen vom Grundzustand werden nur die *P*-Serien erreicht.

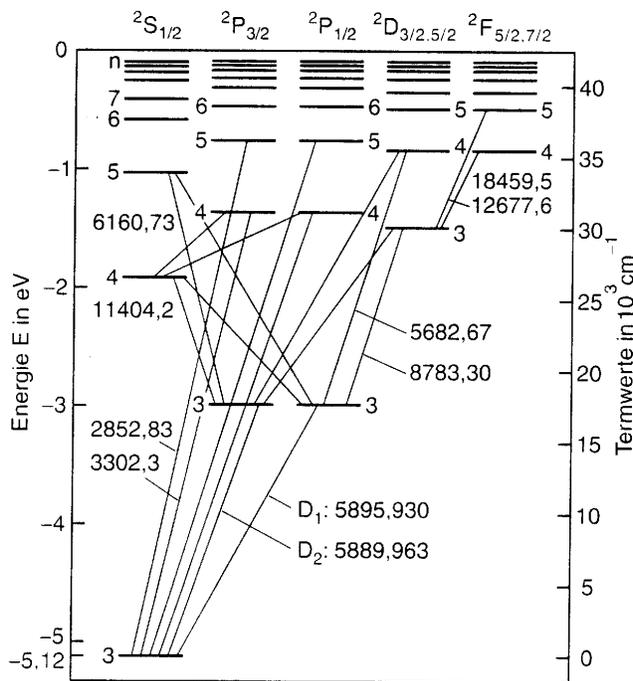


Abbildung 51: Termschema des Natrium-Atoms. Angabe der Wellenlänge in 10^{-10} m. Aus Demtröder, Experimentalphysik.

Wir behandeln nun die atomtheoretische Erklärung des Termschemas. Die Alkaliatome ähneln dem Wasserstoff, weil ihre Eigenschaften im wesentlichen von einem Elektron, dem äußeren Elektron bestimmt werden. Die inneren Elektronen dienen nur zum Abschirmen der Kernladung. Diese Abschirmung gelingt nicht vollständig und sie ist abhängig vom Abstand r . Bei großen r gilt $V = -\alpha\hbar c/r$, nahe am Kern hingegen $V = -Z\alpha\hbar c/r$. Das Elektron interpoliert zwischen beiden Werten (Abb.52) und das resultierende Potential hat keine reine $1/r$ Abhängigkeit mehr, die l -Entartung ist aufgehoben. Die Termserien *S*, *P*, *D*, *F* werden den Werten $l = 0, 1, 2, 3$ zugeordnet. Spin und Bahndrehimpuls des „Leuchtelektrons“ kombinieren

zu einem Gesamtdrehimpuls, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Die Termserien werden daher durch die spektroskopische Notation der Tabelle 4 gekennzeichnet. Die Feinstruktur-Aufspaltung der P -Serie ist so groß, daß zwei getrennte Serien gezeichnet werden. Am bekanntesten ist die sog. Natrium- D -Linie, die für das gelbe Licht der Na-Lampen verantwortlich ist. Die Wellenlängen sind 589.59 und 588.99 nm.

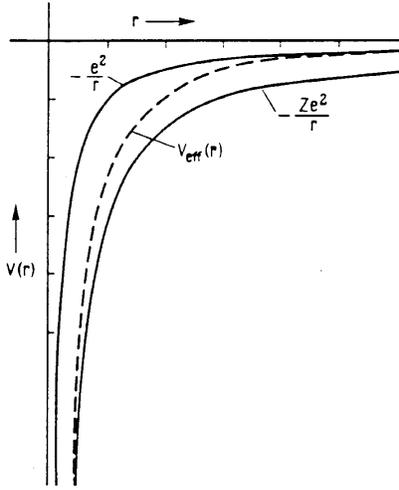


Abbildung 52: Das effektive Potential in einem Atom mit mehreren Elektronen. Aus Mayer-Kuckuk, Atomphysik.

Für viele Zwecke reicht es aus, mit einer effektiven Kernladung Z_{eff} , also

$$V = -Z_{\text{eff}} \frac{\alpha \hbar c}{r} \quad (299)$$

zu rechnen. Für die Energie des Grundzustands folgt dann $W = -R_y Z_{\text{eff}}^2 / n^2$. Wir nehmen das Ergebnis vorweg, daß in jeder Periode die Hauptquantenzahl n des ersten Elektrons um 1 erhöht wird. Da die Ionisierungsenergie des Natriums 5.14 eV beträgt, folgt also mit $n = 3$ ein Wert von $Z_{\text{eff}} = 1.84$, was nicht unvernünftig erscheint.

Eine Abweichung vom Wasserstoffspektrum (218), läßt sich auch durch eine Modifikation des Nenners erreichen

$$W_{n,l} = -\frac{R_y}{[n - \delta(n,l)]^2}, \quad (300)$$

worin der sog. Quantendefekt δ für höhere Werte von n, l rasch gegen 0 strebt, das Spektrum wird wasserstoffähnlich!

Für Kerne mit $Z \neq 1$ ist die Feinstrukturaufspaltung der P -Terme $a/(2n^3)$, worin $a = Z^4 \alpha^2 R_y$ gilt. Der Faktor Z^4 ist eine Folge der Tatsache, daß α in (261) durch $Z\alpha$ ersetzt wird. Wenn wir die Abschirmung wieder durch Ersetzen von Z durch Z_{eff} berücksichtigen, gilt für Natrium $Z_{\text{eff}} = 3.49$, also deutlich mehr als sich bei der Bestimmung von Z_{eff} aus der Ionisationsenergie ergeben hat. Mit einem universellen Wert von Z_{eff} ist es nicht möglich, die Abweichung des Potentials vom $1/r$ Verhalten zu beschreiben.

5.2 Das Helium

5.2.1 Das Termschema

Das einfachste Atom nach dem Wasserstoff ist das Helium mit $Z = 2$, also zwei Elektronen. Dennoch taucht im Spektrum des Heliums etwas völlig Neues auf. Es gibt zwei Sorten Helium, das Ortho- und das Parhelium, die zwar chemisch völlig identisch sind, aber verschiedene Spektren haben. Abb. 53 zeigt das Termschema.

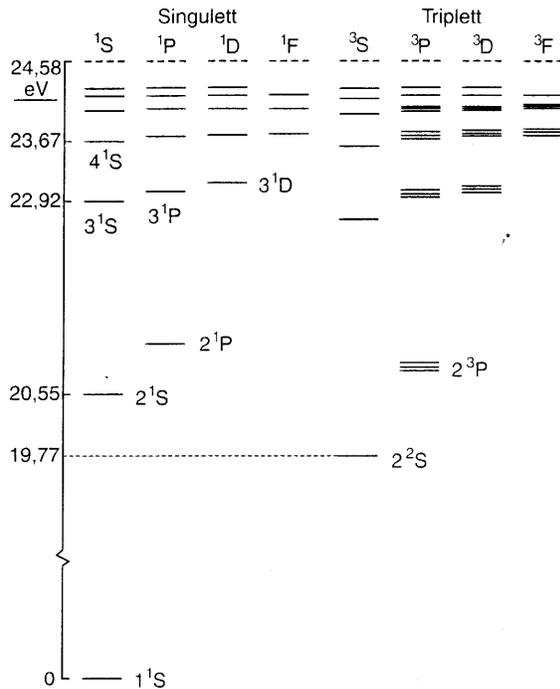


Abbildung 53: Das Termschema des Helium-Atoms. Der Nullpunkt der Energie ist hier auf den Grundzustand des Parheliums gelegt. Aus Demtröder, Experimentalphysik.

Die Alkalimetalle sind faktisch Einelektronen-Atome, da die inneren Elektronen abgeschlossene Schalen mit $L = 0$ und $S = 0$ bilden. Im Gegensatz dazu muß beim Helium die Wechselwirkung der beiden Elektronen berücksichtigt werden. Die Spins koppeln zu einem Gesamtspin

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad (301)$$

mit den Werten $S = 1, 0$ ¹⁰. Die Bahndrehimpulse koppeln zu $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ und der Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (302)$$

kann die durch (257) festgelegten Werte annehmen. Für $S = 0$ gilt $J = L$ und die Terme haben keine Feinstruktur, es entsteht das Singulettschema des Parheliums. Für $S = 1$ kann sich der Spin z.B. bezüglich des Magnetfeldes des Bahndrehimpulses auf 3 Arten einstellen,

¹⁰Wir bezeichnen die Drehimpulsquantenzahlen zusammengesetzter Systeme mit großen Buchstaben, auch wenn es Überschneidungen mit den Operatorsymbolen gibt.

daher haben die Terme ($L \geq 1$) entsprechend den drei nach (257) möglichen Werten von J eine Triplettstruktur, das ist das Orthohelium. Zwischen den beiden Systemen gibt es (fast) keine Übergänge, da damit eine Umorientierung der Spins („Umklappen“) verbunden ist. Solche Prozesse sind aber in der elektromagnetischen Strahlung stark unterdrückt. Die Auswahlregel $\Delta S = 0$ werden wir in Kap.6. noch diskutieren.

Bis auf den Grundzustand liegen die Terme von Par- und Orthohelium offenbar dicht beieinander. Der Grundzustand im Singulett hat die Energie $W = -24.47$ eV. Mit $n = 1$ ergibt dies $Z_{\text{eff}} = 1.35$, ein vernünftiger Wert, da man nicht annehmen kann, daß das andere Elektron eine Kernladung vollständig abschirmt. Die mittlere Energie der $2S$ - und $2P$ -Niveaus ist -3.8 eV, also ist hier Z_{eff} schon nahe bei 1. Da der Grundzustand des Orthoheliums eine ähnliche Energie hat, müssen wir auch für ihn $n = 2$ ansetzen. Die entscheidende Frage ist nun, warum im Triplettssystem der Zustand mit $n = 1$ fehlt!

Die Antwort wurde 1925 von Wolfgang Pauli gegeben (Nobelpreis 1945), der erkannte, daß es sich hier um ein quantenmechanisches Prinzip handelt. In einem System mit mehreren Elektronen wird jedes Elektron durch 4 Quantenzahlen gekennzeichnet, die drei räumlichen Quantenzahlen n, l, m und s_z die z -Komponente der Spinquantenzahl. Die naive Formulierung des Pauliprinzips lautet nun: In einem System mit mehreren Elektronen sind nur solche Anordnungen erlaubt, in denen sich alle Elektronen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

Im Termschema des Heliums sind die Zustände des Leuchtelektrons wie üblich durch die spektroskopische Notation $^{2S+1}L_J$ gekennzeichnet. Im Zustand 1^1S_1 des Heliums sind die Quantenzahlen $Q = \{n, l, m, s\}$ für das erste und zweite Elektron durch $Q_1 = \{1, 0, 0, 1/2\}$ und $Q_2 = \{1, 0, 0, -1/2\}$ in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip realisiert. Im Zustand 1^3S_1 wählen wir $S_z = 1$ dann sind nur die Sätze $Q_1 = \{1, 0, 0, 1/2\}$ und $Q_2 = \{1, 0, 0, 1/2\}$ möglich. Dies ist nach dem Pauli-Prinzip verboten während $Q_1 = \{1, 0, 0, 1/2\}$ und $Q_2 = \{2, 0, 0, 1/2\}$ für 2^3S_1 erlaubt ist.