

---

# Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

---

**Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003**

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut

Bayerische Akademie der Wissenschaften

und

Lehrstuhl für Technische Physik (E23)

Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8

D-85748 Garching

Rudolf.Gross@wmi.badw.de



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>xiii</b>
<b>I Physik der Atome und Moleküle</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung in die Quantenphysik</b>	<b>3</b>
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus . . . . .	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes . . . . .	4
1.1.2 Dualismus der Materie . . . . .	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen . . . . .	10
1.2.1 Wellenpakete . . . . .	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	13
1.2.3 Messprozess und Observable . . . . .	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen . . . . .	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik . . . . .	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik . . . . .	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen . . . . .	22
1.3.2 Operatoren . . . . .	29
1.3.3 Erwartungswerte . . . . .	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen . . . . .	34
1.3.5 Zulässige Operatoren . . . . .	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung . . . . .	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	38
1.3.8 Anwendungen . . . . .	40
1.4 Ununterscheidbarkeit . . . . .	41
1.5 Fermionen und Bosonen . . . . .	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen . . . . .	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin . . . . .	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot . . . . .	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie . . . . .	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot . . . . .	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Aufbau der Atome</b>	<b>57</b>
2.1	Historisches . . . . .	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen . . . . .	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen . . . . .	63
2.3.1	Größe von Atomen . . . . .	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen . . . . .	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse . . . . .	65
2.4	Die Struktur von Atomen . . . . .	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung . . . . .	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Das Einelektronenatom</b>	<b>81</b>
3.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	82
3.1.1	Spektralanalyse . . . . .	82
3.1.2	Anregung von Atomen . . . . .	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs . . . . .	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell . . . . .	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome . . . . .	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung . . . . .	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial . . . . .	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit . . . . .	98
3.3.4	Der Drehimpuls . . . . .	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit . . . . .	113
3.3.6	Quantenzahlen . . . . .	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten . . . . .	122
3.4	Der Elektronenspin . . . . .	125
3.4.1	Experimentelle Fakten . . . . .	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins . . . . .	127

<b>4</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>135</b>
4.1	Experimentelle Befunde . . . . .	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus . . . . .	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur . . . . .	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm . . . . .	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom . . . . .	145
4.4	Die Lamb-Shift . . . . .	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur . . . . .	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt . . . . .	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld . . . . .	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt . . . . .	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt . . . . .	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt . . . . .	172
4.8	Der Stark-Effekt . . . . .	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms . . . . .	176
4.10	Vertiefungsthemen . . . . .	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons . . . . .	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip . . . . .	180
<b>5</b>	<b>Wasserstoffähnliche Systeme</b>	<b>185</b>
5.1	$\text{He}^+$ , $\text{Li}^{++}$ und $\text{Be}^{+++}$ . . . . .	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope . . . . .	187
5.3	Rydbergatome . . . . .	188
5.4	Exotische Atome . . . . .	191
5.4.1	Myonische Atome . . . . .	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff . . . . .	193
5.4.3	Positronium . . . . .	194
5.5	Quarkonium . . . . .	196
5.6	Exzitonen . . . . .	196

<b>6</b>	<b>Übergänge zwischen Energieniveaus</b>	<b>199</b>
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge . . . . .	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände . . . . .	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien . . . . .	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite . . . . .	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung . . . . .	211
6.3.3	Stoßverbreiterung . . . . .	213
6.4	Übergangsmatrixelemente . . . . .	217
6.4.1	Parität . . . . .	219
6.4.2	Auswahlregeln . . . . .	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl . . . . .	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl . . . . .	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs . . . . .	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung . . . . .	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge . . . . .	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen . . . . .	234
<b>7</b>	<b>Mehrelektronenatome</b>	<b>237</b>
7.1	Das Heliumatom . . . . .	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung . . . . .	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion . . . . .	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren . . . . .	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen . . . . .	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren . . . . .	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	252
7.3.1	Die <b>L-S</b> - oder Russel-Saunders-Kopplung . . . . .	252
7.3.2	Die <b>j-j</b> -Kopplung . . . . .	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung . . . . .	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata . . . . .	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln . . . . .	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus . . . . .	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen . . . . .	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen . . . . .	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl . . . . .	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente . . . . .	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen . . . . .	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms . . . . .	273
7.7.2	Alkalimetalle . . . . .	275
7.7.3	Erdalkalimetalle . . . . .	278
<b>8</b>	<b>Angeregte Atomzustände</b>	<b>281</b>
8.1	Einfachanregungen . . . . .	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse . . . . .	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse . . . . .	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation . . . . .	286
8.2.2	Innerschalenanregungen . . . . .	287
8.3	Röntgenstrahlung . . . . .	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum . . . . .	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien . . . . .	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung . . . . .	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz . . . . .	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung . . . . .	308
<b>9</b>	<b>Moleküle</b>	<b>313</b>
9.1	Das Einelektronen-Molekül — $H_2^+$ -Molekülion . . . . .	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls . . . . .	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung . . . . .	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung . . . . .	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — $H_2$ -Molekül . . . . .	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung . . . . .	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung . . . . .	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen . . . . .	332
9.2.4	Die Molekülbindung . . . . .	334
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle . . . . .	336
9.4	Die Kernbewegung . . . . .	340
9.4.1	Der starre Rotator . . . . .	340
9.4.2	Molekülschwingungen . . . . .	343
<b>II</b>	<b>Wärme-statistik</b>	<b>349</b>
<b>10</b>	<b>Grundlagen der Wärmelehre</b>	<b>351</b>
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht . . . . .	352
10.1.1	Systeme . . . . .	352
10.1.2	Phasen . . . . .	352
10.1.3	Gleichgewicht . . . . .	353
10.2	Zustandsgrößen . . . . .	355
10.2.1	Definitionen . . . . .	355
10.2.2	Die Temperatur . . . . .	357
10.2.3	Der Druck . . . . .	357
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl . . . . .	358
10.2.5	Die Entropie . . . . .	359
10.3	Die thermodynamischen Potenziale . . . . .	360
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie . . . . .	360
10.3.2	Innere Energie als Potenzial . . . . .	360
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial . . . . .	361
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial . . . . .	361
10.3.5	Die Enthalpie . . . . .	362
10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial . . . . .	363
10.3.7	Die Maxwell-Relationen . . . . .	364
10.3.8	Thermodynamische Stabilität . . . . .	365
10.4	Die kinetische Gastheorie . . . . .	367
10.4.1	Druck und Temperatur . . . . .	367
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung . . . . .	368
10.4.3	Freiheitsgrade . . . . .	369
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	370

10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze . . . . .	371
10.5.1	Energieformen . . . . .	371
10.5.2	Energieumwandlung . . . . .	373
10.5.3	Die Wärmekapazität . . . . .	374
10.5.4	Zustandsänderungen . . . . .	375
<b>11</b>	<b>Statistische Beschreibung</b>	<b>377</b>
11.1	Grundbegriffe der Statistik . . . . .	379
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten . . . . .	379
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung . . . . .	380
11.2	Phasenraum und Verteilungen . . . . .	382
11.2.1	Mikro- und Makrozustände . . . . .	382
11.2.2	Der Phasenraum . . . . .	382
11.2.3	Verteilungen . . . . .	383
11.3	Das Spin-1/2 System . . . . .	386
11.3.1	Die Magnetisierung . . . . .	387
11.3.2	Entartung der Zustände . . . . .	388
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung . . . . .	390
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N . . . . .	392
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems . . . . .	393
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik . . . . .	394
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel . . . . .	396
11.5	Systeme in thermischem Kontakt . . . . .	399
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial . . . . .	406
11.6.1	Entropie . . . . .	406
11.6.2	Statistische Definition der Temperatur . . . . .	408
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potenzials . . . . .	408
11.6.4	Der 3. Hauptsatz . . . . .	409
11.6.5	Der 2. Hauptsatz . . . . .	409
11.6.6	Wärmefluss . . . . .	410
11.6.7	Teilchenfluss . . . . .	411
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen . . . . .	412
11.7	Der Zeitpfeil . . . . .	415
11.8	Magnetische Kühlung . . . . .	416

<b>12 Verteilungsfunktionen</b>	<b>423</b>
12.1 Repräsentative Ensemble . . . . .	424
12.1.1 Abgeschlossenes System . . . . .	424
12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir . . . . .	424
12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir . . . . .	425
12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren . . . . .	426
12.2.1 Der Gibbs-Faktor . . . . .	428
12.2.2 Der Boltzmann-Faktor . . . . .	428
12.3 Zustandssummen und Mittelwerte . . . . .	431
12.3.1 Große Zustandssumme . . . . .	431
12.3.2 Mittelwerte . . . . .	431
12.3.3 Zustandssumme . . . . .	433
12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften . . . . .	436
12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen . . . . .	438
12.4.1 Das ideale einatomige Gas . . . . .	438
12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung . . . . .	441
12.4.3 Der Gleichverteilungssatz . . . . .	442
12.5 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	446
12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages . . . . .	448
12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente . . . . .	451
12.5.3 Die barometrische Höhenformel . . . . .	453
12.5.4 Thermalisierung . . . . .	454
<b>13 Quantenstatistik</b>	<b>461</b>
13.1 Identische Teilchen . . . . .	462
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik . . . . .	462
13.1.2 Quantenmechanischer Fall . . . . .	462
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen . . . . .	465
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung . . . . .	465
13.2.2 Photonen-Statistik . . . . .	468
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik . . . . .	469
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik . . . . .	472
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall . . . . .	473
13.3 Die Zustandsdichte . . . . .	477

13.3.1	Das freie Elektronengas . . . . .	480
13.3.2	Das Photonengas . . . . .	484
13.4	Vertiefungsthema:	
	Die Bose-Einstein Kondensation . . . . .	487
13.4.1	Historische Entwicklung . . . . .	487
13.4.2	Temperatur der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	488
13.4.3	Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats . . . . .	494
13.4.4	Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	498
13.4.5	Atomlaser und Kohärenz . . . . .	500
<b>III</b>	<b>Anhang</b>	<b>505</b>
A	Rutherfordsche Streuformel . . . . .	507
B	Krummlinige Koordinaten . . . . .	512
C	$\hat{L}_i, \hat{L}^2$ in Kugelkoordinaten . . . . .	518
D	Vertauschungsrelationen $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ . . . . .	520
E	Heliumatom . . . . .	522
F	Literatur . . . . .	525
G	SI-Einheiten . . . . .	527
G.1	Geschichte des SI Systems . . . . .	527
G.2	Die SI Basiseinheiten . . . . .	529
G.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten . . . . .	530
G.4	Vorsätze . . . . .	532
G.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren . . . . .	533
H	Physikalische Konstanten . . . . .	537

## Kapitel 4

# Vollständige Beschreibung des Wasserstoffatoms

Wir haben im letzten Kapitel gesehen, dass die quantenmechanische Behandlung des Einelektronenatoms zu Energiewerten  $E_n$  führt, die nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängen. Solange wir also die Wechselwirkung des Kerns mit dem Elektron nur durch das kugelsymmetrische Coulomb-Potenzial beschreiben, hat die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  keinen Einfluss auf die Energie des Elektrons. Sowohl das Bohrsche Atommodell (vergleiche (3.1.6)) als auch die quantenmechanische Behandlung mit der Schrödinger-Gleichung (vergleiche (3.2.16) und (3.3.82)) liefern dann für die optischen Übergänge des Wasserstoffatoms vom Zustand  $i$  mit Energie  $E_i$  in den Zustand  $k$  mit Energie  $E_k$  die Beziehung

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_{ik} &= \frac{1}{\lambda_{ik}} = R_H \left( \frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \\ R_H &= R_\infty \frac{\mu_H}{m_e} = 1.096\,775\,85 \times 10^7 \text{ m}^{-1} .\end{aligned}\tag{4.0.1}$$

Die sich daraus ergebenden Spektralserien hatten wir in Abb. 3.3 dargestellt. In dieser Figur wurde auch bereits die typische Seriengrenze gezeigt, die dadurch entsteht, dass die Abstände zwischen benachbarten Energiezuständen wegen der  $(1/n_k^2 - 1/n_i^2)$  Abhängigkeit für wachsendes  $n_k$  immer kleiner werden.

Durch hochauflösende optische Spektroskopie wurde nun allerdings bereits früh festgestellt, dass die Spektrallinien des Wasserstoffs eine Unterstruktur besitzen. Diese Unterstruktur ist in dem einfachen, durch (4.0.1) beschriebenen Termschema des Wasserstoffs nicht enthalten. Diese Differenz zwischen Experiment und Modellvorhersage resultiert daraus, dass wir in unserer bisherigen Betrachtung für die potentielle Energie den Ansatz einer reinen Coulomb-Wechselwirkung gemacht hatten. In einem verfeinerten Modell müssen wir noch weitere, allerdings wesentlich schwächere Wechselwirkungen berücksichtigen. Dies ist zunächst die *Spin-Bahn-Kopplung* und *relativistische Korrekturen*, die zur *Feinstruktur* führt, ein *quantenelektrodynamischer Effekt*, der zur *Lamb-Verschiebung* führt, und schließlich die *magnetische Kopplung zwischen Elektronen und Kern*, die zur *Hyperfeinstruktur* führt.

Am Ende des Kapitels werden wir diskutieren, wie sich die beobachteten Felder unter dem Einfluss äußerer elektrischer und magnetischer Felder ändern.

## 4.1 Experimentelle Befunde

Da Wasserstoff als Molekül vorliegt, muss man für die Spektroskopie an atomarem Wasserstoff erst die  $H_2$ -Moleküle dissoziieren. Dies kann man entweder durch hohe Temperaturen (1500-2000°C), durch geeignete Katalysatoren oder durch Elektronenstoß in einer Gasentladung erreichen. Für die hochauflösende Spektroskopie verwendet man üblicherweise Gitterspektrometer (siehe Physik III) oder höchstauflösende Laserspektroskopie. Hierbei ist zu beachten, dass für  $\lambda < 200$  nm Luft zu absorbieren beginnt und man deshalb das Spektrometer evakuieren muss.

Die hochauflösende Spektrometrie an Wasserstoff zeigt, dass die Emissionslinien des Wasserstoffatoms sich zwar in Serien entsprechend (4.0.1) anordnen lassen, dass es aber signifikante Abweichungen von den Vorhersagen des bisher verwendeten Modells gibt. Insbesondere werden folgende Beobachtungen gemacht:

- Bei Anlegen eines Magnetfeldes spalten die Linien in mehrere Linien auf.
- Die Wellenzahlen  $\bar{\nu}_{ik}$  der verschiedenen Übergänge hängen außer von den Hauptquantenzahlen  $n$  auch von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ab. Die absoluten Zahlenwert von  $\bar{\nu}_{ik}$  weichen beim Wasserstoffatom um bis zu  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  von der theoretischen Vorhersage ab.
- Alle Spektrallinien, die von den  $s$ -Niveaus ( $l = 0$ ) ausgehen, bestehen aus zwei eng benachbarten Komponenten, die man als *Dubletts* bezeichnet (siehe Abb. 4.1: Dublette 4/5, 6/7). Die Spektrallinien für  $l > 0$  bestehen sogar aus mehreren Komponenten.
- Der Grundzustand ( $n = 1, l = 0$ ) zeigt eine sehr feine Aufspaltung, die man als *Hyperfeinstruktur* bezeichnet. Man stellt fest, dass diese Hyperfeinstruktur für  $^1_1\text{H}$  und  $^2_1\text{H}$  (Deuterium) unterschiedlich ist, also vom Kern abhängt.

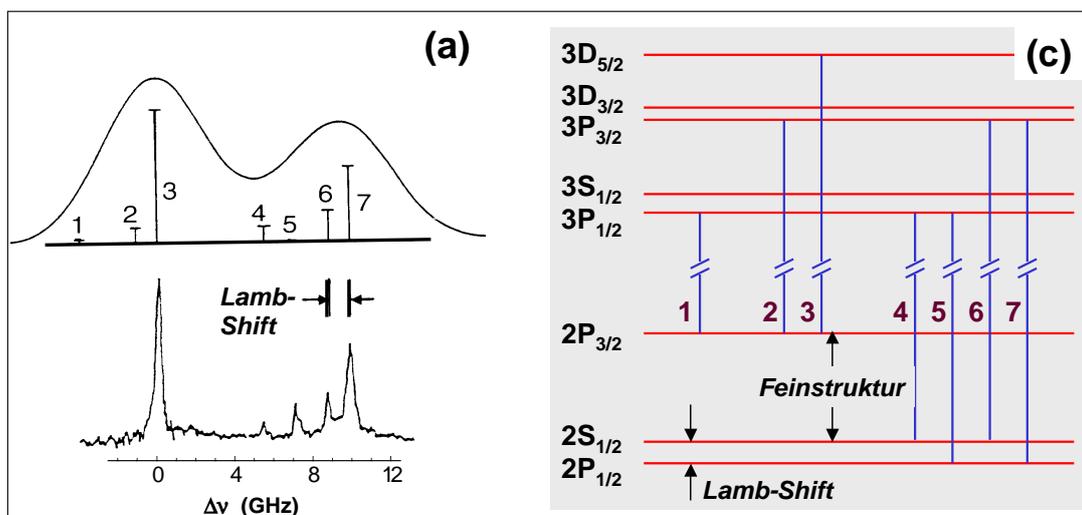


Abbildung 4.1: Feinstruktur der Balmer-Linie  $H_\alpha$  gemessen mit (a) hochauflösender Spektroskopie und (b) mit höchstauflösender Laser-Spektroskopie. (c) Verfeinertes Termschema des Wasserstoffs. Die erlaubten Übergänge werden durch die Auswahlregeln bestimmt, die wir erst später diskutieren werden.

## 4.2 Relativistische Korrektur der Energieniveaus

Es wird experimentell gefunden, dass die Wellenzahlen  $\bar{\nu}_{ki}$  der verschiedenen Übergänge von den theoretischen erwarteten Werten abweichen und außer von den Hauptquantenzahlen  $n$  auch von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  abhängen. Diese Abweichungen lassen sich durch die Berücksichtigung der relativistischen Massenzunahme des Elektrons bei seiner Bewegung um den Kern erklären.

Um relativistische Effekte berücksichtigen zu können, müssen wir statt des nichtrelativistischen Energiesatzes  $E = p^2/2m + E_{\text{pot}}$  den relativistischen Energiesatz

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 + E_{\text{pot}} \\ &= m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} - m_0 c^2 + E_{\text{pot}} \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

verwenden. Durch die Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} &= 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^4 c^4} + \dots \\ &= \frac{1}{m_0 c^2} \left( m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots \right) \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

kann (4.2.1) in

$$\begin{aligned} E &= \left( \frac{p^2}{2m_0} + E_{\text{pot}} \right) - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots \\ &= E_{\text{nr}} - \Delta E_{\text{rel}} \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

umgeformt werden. Für  $E_{\text{kin}} \ll m_0 c^2$ , d.h. für  $p^2/2m_0^2 c^2 \ll 1$ , kann man die höheren Glieder der Reihenentwicklung vernachlässigen. Dann stellt der Term  $\Delta \hat{H}_{\text{rel}} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_0^3 c^2}$  in (4.2.3) die relativistische Korrektur des Hamilton-Operators dar.

Wir betrachten jetzt den Erwartungswert dieser Energiekorrektur, den wir mit  $p \rightarrow -i\hbar\nabla$  wie folgt schreiben können:

$$\Delta E_{\text{rel}} = \langle \Delta \hat{H}_{\text{rel}} \rangle = \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \int \Psi_{n,l,m}^* \nabla^4 \Psi_{n,l,m} dV . \quad (4.2.4)$$

Setzen wir hier die Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}$  des Wasserstoffatoms ein, so erhalten wir für den Zustand  $(n, l)$  den relativistischen Korrekturterm (vergleiche hierzu Seite 92)

$$\Delta E_{\text{rel}} = E_n \left[ \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) + O(\alpha^3) \right], \quad (4.2.5)$$

wobei  $Z = 1$  für das Wasserstoffatom. Diese Energieverschiebung wird auch *Darwin-Term* genannt.

Die Konstante

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = 7.297353 \times 10^{-3} \approx \frac{1}{137} \quad (4.2.6)$$

ist die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*, welche die klassische Elektronengeschwindigkeit  $v$  auf der ersten Bohrschen Bahn in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit  $c$  angibt. Die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*  $\alpha$  ist das Maß für die Stärke der elektromagnetischen Wechselwirkung und daher in der Quantenelektrodynamik als Entwicklungskoeffizient von großer Bedeutung. Wir weisen darauf hin, dass nur die Tatsache, dass die Elektronen im Wasserstoffatom noch keine relativistischen Geschwindigkeiten aufweisen, überhaupt eine Beschreibung im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung ermöglicht. Die relativistische Korrektur ist nur von der Größenordnung  $\alpha^2 = 5 \times 10^{-5}$ . Dies erfordert eine hohe Auflösung zur Detektion dieser Effekte. Da weiterhin der Faktor  $Z^4$  eingeht, ist die Feinstruktur bei Atomen höherer Kernladungszahl  $Z$  wie z.B.  $\text{He}^+$  leichter zu beobachten.

Die Gesamtenergie des Zustandes  $(n, l)$  können wir mit der relativistische Korrektur wie folgt ausdrücken:

$$E_{n,l} = -E_H \frac{Z^2}{n^2} \left[ 1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) + O(\alpha^3) \right]. \quad (4.2.7)$$

### 4.3 Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur

Wir hatten schon bei der Diskussion relativistischer Korrekturen in Abschnitt 4.2 gezeigt, dass es eine Feinstruktur der Spektren jenseits der Vorhersagen der spinlosen Schrödinger-Gleichung gibt. Als Grund für diese Feinstruktur wurde die relativistische Korrektur ausgemacht, welche die Entartung zwischen Zuständen mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  aber ungleicher Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  aufhob. Neben dieser relativistischen Korrektur gibt es nun auch noch eine Korrektur gleicher Größenordnung, die auf den Spin zurückzuführen ist. Da diese Aufspaltung ebenfalls sehr klein ist, hat sie den Namen *Feinstruktur* erhalten. Wir wollen die Ursache für diese Feinstruktur in diesem Abschnitt diskutieren.

Bei den bisher diskutierten Korrekturen haben wir den Spin des Elektrons nicht berücksichtigt. Da das Elektron aber einen Spin mit zugehörigem magnetischen Moment aufweist, muss es im klassischen Bild zur Wechselwirkung dieses Moments mit dem durch die Bahnbewegung erzeugten Magnetfeld kommen. Dies wird durch die quantenmechanische Berechnung bestätigt. Dabei folgt der Wechselwirkungsterm aus der nicht-relativistischen Näherung der Dirac-Gleichung. Experimentell erweisen sich alle Energieniveaus des Wasserstoffatoms mit  $l \neq 0$  als Dubletts, falls man sie mit genügend hoher spektraler Auflösung untersucht. Das Gleiche gilt für die Alkali-Atome, die dem Wasserstoff sehr ähnlich sind, da sie nur ein Valenzelektron besitzen. Die Feinstruktur der Spektren kann ihre Ursache nur im Spin des Elektrons haben, da die exakten Lösungen der Schrödinger-Gleichung<sup>1</sup> ohne Spin keine Aufspaltung der durch die Hauptquantenzahl  $n$  definierten Energieniveaus liefern.<sup>2</sup>

Ein weiteres typisches Beispiel für die Feinstruktur von Atomspektren ist die gelbe Doppellinie des Natriums. Die beiden Frequenzen der D-Linie entsprechen den Übergängen des Leuchtelektrons von  $3p$ -Niveaus in den  $3s$ -Grundzustand. Die Aufhebung der Entartung zwischen  $3p$  und  $3s$  ist dabei auf die Abschirmung des Kerns durch die inneren Elektronen zurückzuführen. Die weitere Aufspaltung in  $\lambda_1 = 589.0 \text{ nm}$  und  $\lambda_2 = 589.6 \text{ nm}$ , was einer Energiedifferenz von  $\Delta E = 2 \text{ meV}$  oder  $\Delta \bar{\nu} = 17 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, ist den relativistischen Korrekturen und der Spin-Bahn-Kopplung zuzuschreiben. Die relative Aufspaltung beträgt also ziemlich genau  $0.1\%$ .

#### 4.3.1 Der Spin-Bahn-Kopplungsterm

Da die Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung durch die nichtrelativistische Näherung der Dirac-Gleichung relativ aufwändig ist, wollen wir hier ein halbklassisches Modell zur Ableitung der Spin-Bahn-Kopplung verwenden. Wir tun dies deshalb, weil zum grundsätzlichen Verständnis klassische Plausibilitätsargumente ausreichend sind. Man bezeichnet die halbklassische Methode als *Vektormodell* oder *Vektorgerüstmodell*.

Die Bewegung des Elektrons um den Kern ergibt im Ruhesystem des Elektrons eine Bewegung des Kerns um das Elektron (siehe Abb. 4.2). Diese Kernbewegung entspricht einem Elementarstrom, dessen Magnetfeld mit Hilfe des Gesetzes von Biot-Savart (4.6.1) errechnet werden kann. Für eine Kreisbewegung ergibt sich

$$\mathbf{B}_l = \frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3} (\mathbf{v} \times (-\mathbf{r})) = -\frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3} (\mathbf{v} \times \mathbf{r}), \quad (4.3.1)$$

<sup>1</sup>Die exakten Lösungen existieren nur für das Wasserstoffatom. Im Falle der Alkaliatome kommt es auf Grund der Abschirmung des Kernpotenzials durch die Rumpfelektronen zur Aufhebung der  $l$ -Entartung. Wir werden später genauer auf dieses Phänomen zurückkommen. Es unterscheidet sich aber grundsätzlich von der hier diskutierten Feinstruktur.

<sup>2</sup>Auch das Proton besitzt wie das Elektron einen Spin. Deshalb ist als Ursache für die Aufspaltung der Spin des Protons nicht auszuschließen. Wie wir später sehen werden, beeinflusst der Protonenspin tatsächlich die Elektronenniveaus. Dies führt zur so genannten Hyperfeinaufspaltung.

wobei  $-\mathbf{r}$  den Vektor des umlaufenden Kerns im Bezugssystem des Elektrons bezeichnet;  $\mu_0$  ist die Induktionskonstante des Vakuums. Da  $\mathbf{L} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$ , ist der Klammerausdruck nichts anderes als  $-\mathbf{L}/m_e$ . Somit folgt

$$\mathbf{B}_l = \frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3 m_e} \mathbf{L} . \quad (4.3.2)$$

Bei der Rücktransformation wird dieser Ausdruck mit dem so genannten *Thomas-Faktor*  $1/2$  multipliziert, der nur durch die exakte relativistische Rechnung begründet werden kann.<sup>3</sup> Im Magnetfeld  $\mathbf{B}_l$  erfährt der Spin eine Zusatzenergie

$$\Delta E_{LS} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_l = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_l) , \quad (4.3.3)$$

wobei  $\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \mathbf{S}/\hbar$  verwendet wurde. Mit (4.3.2) erhalten wir dann die Spin-Bahn-Korrektur zum Hamilton-Operator zu

$$\Delta \hat{H}_{LS} = g_s \mu_B \frac{\mu_0 Z e}{8\pi r^3 m_e \hbar} (\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) \simeq \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} (\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) \quad (4.3.4)$$

und damit für den Erwartungswert

$$\Delta E_{LS} = \langle \Delta \hat{H}_{LS} \rangle \simeq \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle . \quad (4.3.5)$$

Hierbei wurde der Thomas-Faktor und  $g_s \simeq 2$  berücksichtigt. Setzt man einen Bahnradius von  $1\text{\AA}$  an, so erhält man für  $Z = 1$  (Wasserstoffatom) Magnetfelder  $B_l \sim 1$  Tesla, was zu Aufspaltungen der Niveaus im Bereich von einigen 100 meV führt. Dies ist im Einklang mit den experimentellen Befunden.

Durch die Spin-Bahn-Kopplung spalten somit die Energiewerte  $E_n$ , die ohne Berücksichtigung des Spins erhalten wurden, in die Werte

$$E_{n,l,s} = E_n + \Delta E_{LS} = E_n + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle \quad (4.3.6)$$

auf.

<sup>3</sup>Siehe z.B. J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter Berlin (1988).

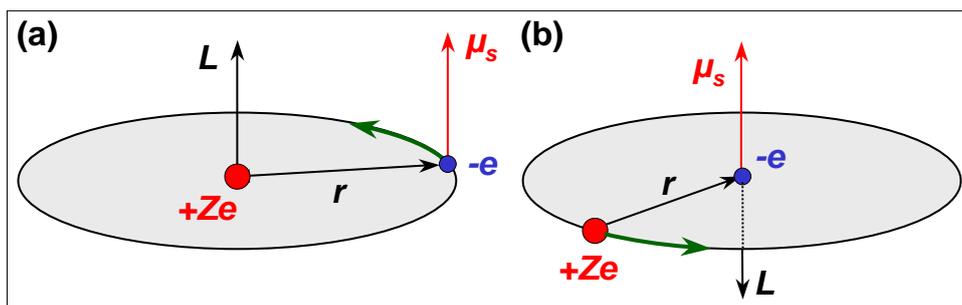


Abbildung 4.2: Halbklassisches Modell der Spin-Bahn-Kopplung: (a) Im Ruhesystem des Kerns kreist das Elektron um den Kern. (b) Im Ruhesystem des Elektrons kreist der Kern um das Elektron.

### 4.3.2 Der Gesamtdrehimpuls

Wir haben in Kapitel 3 gelernt, dass die Eigenzustände der Elektronen in Eielektronenatomen, also auch im Wasserstoffatom, ohne Spin-Bahn-Kopplung durch die Quantenzahlen  $n, l, m, m_s$  charakterisiert werden können.<sup>4</sup> Wir bringen dies dadurch zum Ausdruck, dass wir die Eigenzustände als  $|n, l, m, m_s\rangle$  schreiben. Da Spin und Bahndrehimpuls in verschiedenen Räumen wirken, handelt es sich bei den Eigenzuständen um ein direktes Produkt von Bahn- und Spinfunktionen:  $\Phi(\mathbf{r}, m_s) = \Psi_{n, l, m}(\mathbf{r}) \cdot \tau(m_s)$  (vergleiche Abschnitt 3.4).

Mit dem oben abgeleiteten Spin-Bahn-Kopplungsterm schreibt sich der Hamilton-Operator des Eielektronenatoms in der Form

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r) + \Gamma(r) (\hat{S} \cdot \hat{L}) \quad (4.3.7)$$

mit

$$\Gamma(r) = \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3}. \quad (4.3.8)$$

Es gilt nun die Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  zu finden. Mit dem Kopplungsterm sind die Funktionen  $|n, l, m, m_s\rangle$  sicherlich keine Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ , da

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{H}] &= \Gamma(r) [\hat{L}_z, (\hat{S} \cdot \hat{L})] \\ &= \Gamma(r) [\hat{L}_z, (\hat{L}_x \cdot \hat{S}_x + \hat{L}_y \cdot \hat{S}_y + \hat{L}_z \cdot \hat{S}_z)] \\ &= i\hbar \Gamma(r) \{\hat{L}_y \cdot \hat{S}_x - \hat{L}_x \cdot \hat{S}_y\} \neq 0 \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

und ebenso

<sup>4</sup>Die Quantenzahl  $s$  haben wir dabei immer nicht explizit aufgeführt, da diese für einzelne Elektronen immer  $s = 1/2$  ist.

$$[\widehat{S}_z, \widehat{H}] = \Gamma(r) [\widehat{S}_z, (\widehat{S} \cdot \widehat{L})] \neq 0 . \quad (4.3.10)$$

Damit sind  $m$  und  $m_s$  keine guten Quantenzahlen mehr, d.h. es ist nicht länger möglich, die Eigenfunktionen des Systems nach den Eigenwerten von  $L_z$  bzw.  $S_z$  zu klassifizieren. Dies wird unmittelbar im klassischen Vektormodell verständlich (siehe Abb. 4.3b). Durch den Spin-Bahn-Kopplungsterm koppelt der Spin an den Bahndrehimpuls, d.h. wir können uns beide um den Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (4.3.11)$$

präziedierend vorstellen, wobei für  $\mathbf{J}$  wie für jeden Drehimpuls gilt:

$$\begin{aligned} |\mathbf{J}| &= \sqrt{j(j+1)} \hbar \\ J_z &= m_j \hbar \quad \text{mit } m_j = -j, -(j-1), \dots, +(j-1), +j . \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

Aus (4.3.11) entnehmen wir, dass wir die Drehimpulse wie Vektoren behandeln können, wobei wir allerdings noch die Quantisierungsbedingungen für Drehimpulse (4.3.12) berücksichtigen müssen. Man bezeichnet aus diesem Grund die halbklassische Methode als Vektormodell.

Durch die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  sind aber die Projektionen von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  auf die  $z$ -Achse nicht mehr fest und somit  $L_z$  und  $S_z$  keine Erhaltungsgrößen mehr. Im freien Atom verlieren also  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{L}$  ihre Bedeutung, da sie um  $\mathbf{J}$  präziedieren und somit nicht mehr stationär sind. Das Drehimpulsverhalten wird durch  $\mathbf{J}$  mit seinen Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  bestimmt.

Die Werte  $l$  und  $s$  behalten dagegen ihre Gültigkeit als gute Quantenzahlen bei, da

$$[\widehat{L}^2, \widehat{H}] = [\widehat{S}^2, \widehat{H}] = 0 . \quad (4.3.13)$$

Neben  $\widehat{L}^2$  und  $\widehat{S}^2$  vertauscht auch  $\widehat{J}^2$ , wegen

$$[\widehat{J}^2, \widehat{H}] = [\widehat{L}^2, \widehat{H}] + 2[(\widehat{L} \cdot \widehat{S}), \widehat{H}] + [\widehat{S}^2, \widehat{H}] = 0 \quad (4.3.14)$$

mit dem Hamilton-Operator. Auch diese Tatsache wird vom Vektormodell richtig wiedergegeben (siehe Abb. 4.3b). Darüberhinaus ist, wie man leicht zeigen kann,

$$[\widehat{J}_z, \widehat{H}] = 0 . \quad (4.3.15)$$

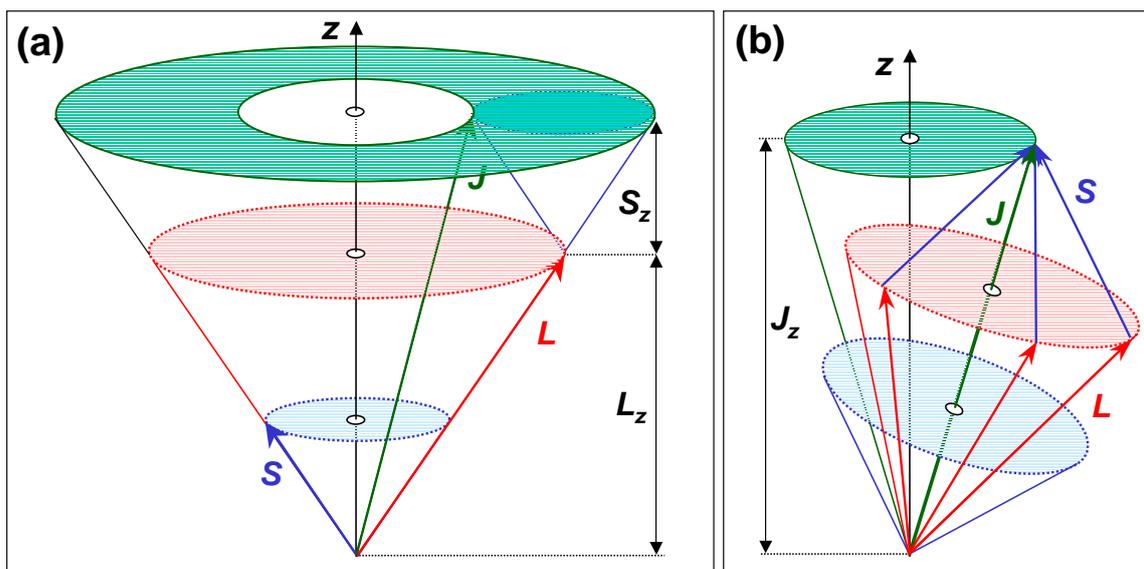


Abbildung 4.3: Vektormodell der Kopplung des Bahndrehimpulses  $L$  und des Spins  $S$  zum Gesamtdrehimpuls  $J$ . In (a) ist der Zustand charakterisiert durch die Quantenzahlen  $(m, l, s, m_s)$  und ist damit Eigenzustand zu den Operatoren  $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z$  und  $\hat{S}_z$ . Im Vektormodell kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass sowohl  $L$  als auch  $S$  um die  $z$ -Achse präzedieren.  $J^2$  ist damit nicht definiert, wohl aber  $J_z$ , d.h. der Gesamtdrehimpuls besitzt eine feste Projektion auf die  $z$ -Achse. In (b) präzedieren sowohl  $L$  als auch  $S$  um die Richtung des Gesamtdrehimpulses  $J$ . Damit ist weder die Projektion von  $L$  noch von  $S$  auf die  $z$ -Achse fest, d.h.  $m$  und  $m_s$  sind keine guten Quantenzahlen mehr. Hingegen ist die Projektion von  $J$  auf die  $z$ -Achse fest. Der Zustand kann also durch die Quantenzahlen  $(j, m_j, l, s)$  charakterisiert werden.

Damit ergibt sich ein neuer Satz von Quantenzahlen

$$n, j, m_j, s, l \quad (\text{Quantenzahlen bei Spin-Bahn-Kopplung}) \quad , \quad (4.3.16)$$

die anstelle der vorher verwendeten Quantenzahlen  $n, l, m, m_s$  (vergleiche (3.4.6)) zur Charakterisierung der Eigenzustände des Elektrons im Wasserstoffatom mit Spin-Bahn-Kopplung herangezogen werden können. Die beiden Möglichkeiten, d.h. Quantenzahlen entweder nach (3.4.6) oder (4.3.16), sind im Prinzip völlig gleichberechtigt. Beide ergeben, dass es  $2n^2$  Zustände zu jedem vorgewählten Wert  $n = 1, 2, 3, \dots$  gibt. In dem Schema von (4.3.16) kennzeichnen wir die Elektronenkonfiguration durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl als nachgestelltem Index. Tabelle 4.1 gibt die möglichen Zustände bis  $n = 4$  an.<sup>5</sup>

### 4.3.3 Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung

Im Falle des Wasserstoffs mit nur einem Elektron in der Hülle ist die Situation einfach. Den komplizierteren Fall der Vielelektronenatome besprechen wir erst später. Da für das eine Elektron immer  $s = 1/2$

<sup>5</sup>Anmerkung: Die Kopplung von Drehimpulsen stellt im Prinzip nicht anderes als einen Basiswechsel dar. Wenn wir z.B. behaupten, dass der Spin stark an den Bahndrehimpuls koppelt, so bringen wir damit zum Ausdruck, dass der Hamilton-Operator einen Term enthält, der mit  $J$  aber nicht mit  $L_z$  oder  $S_z$  vertauscht. Die geeignete Basis zur Entwicklung der Eigenfunktionen ist daher  $|j, m_j, l, s\rangle$ . Die möglichen Werte für  $j$  ergeben sich aus  $l$  und  $s$  über die Clebsch-Gordon Koeffizienten. Dies bedeutet, dass nur eine eingeschränkte Zahl von Kopplungen möglich ist.

$n$	$l$			
	0	1	2	3
1	$1s_{1/2}$			
2	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	
3	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$ $3p_{5/2}$
4	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$ $4p_{5/2}$ $4f_{5/2}$ $4f_{7/2}$

Tabelle 4.1: Elektronenzustände im Wasserstoffatom unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung.

gilt, ist nur  $m_s = \pm 1/2$  möglich. Die daraus resultierende vektorielle Kopplung der Drehimpulse ist in Abb. 4.3 veranschaulicht. Es folgt, dass die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$  nur die Werte

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad j = l - \frac{1}{2} \quad (4.3.17)$$

annehmen kann.

Durch Quadrieren von (4.3.11) erhalten wir die Relation

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle &= \frac{1}{2} \langle [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2] \rangle \\ &= \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] . \end{aligned} \quad (4.3.18)$$

Damit lässt sich Gleichung (4.3.6) schreiben als

$$E_{n,l,j} = E_n + \frac{\lambda_{LS}}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (4.3.19)$$

mit der *Spin-Bahn-Kopplungskonstante*

$$\lambda_{LS} = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3} . \quad (4.3.20)$$

Die Energiewerte  $E_{n,l}$  spalten damit je nach Spinstellung in die beiden Komponenten mit  $j = l + 1/2$  und  $j = l - 1/2$  auf. Zum Beispiel ergibt für  $l = 1$  die eckige Klammer in (4.3.19) für  $j = 3/2$  den Wert 1, für  $j = 1/2$  dagegen den Wert -2. Der  $3p_{3/2}$ -Zustand ist dadurch um  $\lambda_{LS}/2$  nach oben, der  $2p_{1/2}$ -Zustand um  $-\lambda_{LS}$  nach unten verschoben.

Für die Energiedifferenz der beiden Zustände mit  $j = l + 1/2$  und  $j = l - 1/2$  erhält man allgemein

$$\Delta E_{LS} = \lambda_{LS} \left( l + \frac{1}{2} \right) = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3} \left( l + \frac{1}{2} \right) , \quad (4.3.21)$$

wobei hier der klassische Bahnradius eingeht.

### 4.3.4 Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom

Wir wollen nun eine Abschätzung für die durch (4.3.19) angegebenen Energiewerte geben. Dazu muss eine quantenmechanische Beschreibung herangezogen werden, bei der der Abstand  $r$  des Elektrons vom Kern nicht fest ist. Es gibt vielmehr eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die durch das Quadrat der Wellenfunktion angegeben wird.

Der Mittelwert der Spin-Bahn-Kopplungskonstante lässt sich mit Hilfe des Erwartungswertes von  $1/r^3$  bestimmen:

$$\langle \lambda_{LS} \rangle = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2} \int \Psi_{n,l,m}^* \frac{1}{r^3} \Psi_{n,l,m} dV . \quad (4.3.22)$$

Verwendet man den Radialanteil der Wasserstoffwellenfunktion, so ergibt die Rechnung

$$\langle \lambda_{LS} \rangle = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n \cdot l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} , \quad (4.3.23)$$

wobei  $\alpha$  die Sommerfeldsche Feinstruktur-Konstante ist.

Der Abstand zwischen den beiden Zuständen mit  $j = l + 1/2$  und  $j = l - 1/2$  lässt sich mit (4.3.19) und (4.3.23) schreiben als

$$\begin{aligned} \Delta E_{LS} &= \overline{\lambda_{LS}} \left( l + \frac{1}{2} \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n \cdot l(l + 1)} \\ &\simeq -5.3 \times 10^{-5} E_n \frac{Z^2}{n \cdot l(l + 1)} . \end{aligned} \quad (4.3.24)$$

Die Aufspaltung ist also sehr klein gegenüber den Energien  $E_n$  der Terme  $(n, l)$ , was die Bezeichnung *Feinstruktur* rechtfertigt. Die relative Größe der Feinstrukturaufspaltung,  $\Delta E_{LS}/E_n \sim \alpha^2 \sim 10^{-4}$ , wird größenordnungsmäßig durch die Feinstruktur-Konstante  $\alpha$  bestimmt. Wir sehen ferner, dass die Feinstrukturaufspaltung mit wachsendem  $n$  und  $l$  abnimmt, aber proportional zum Produkt  $E_n Z^2$  ansteigt. Da  $E_n \propto Z^2/n^2$ , gilt<sup>6</sup>

$$\Delta E_{n,l} \propto \frac{Z^4}{n^3 \cdot l(l + 1)} \quad (4.3.25)$$

<sup>6</sup>Für den Wasserstoff-2p-Zustand gilt  $Z = 1$ ,  $n = 2$ ,  $l = 1$  und  $E_2 = -3.4$  eV. Damit erhält man  $\Delta E_{l,s} = 4.6 \times 10^{-5}$  eV oder  $0.37$  cm<sup>-1</sup>.

Man erhält dieselbe  $Z$ -Abhängigkeit, wenn man für  $r$  im Wechselwirkungsterm (4.3.8) einfach den Bohrschen Radius  $r_n = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2 / Z e^2 m_e$  verwendet. Es ergibt sich dann, dass  $\Delta E_{n,l} \propto Z^4/n^6$ . Die Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl  $n$  wird also völlig falsch wiedergegeben, falls man nicht mit den quantenmechanischen Erwartungswerten rechnet.

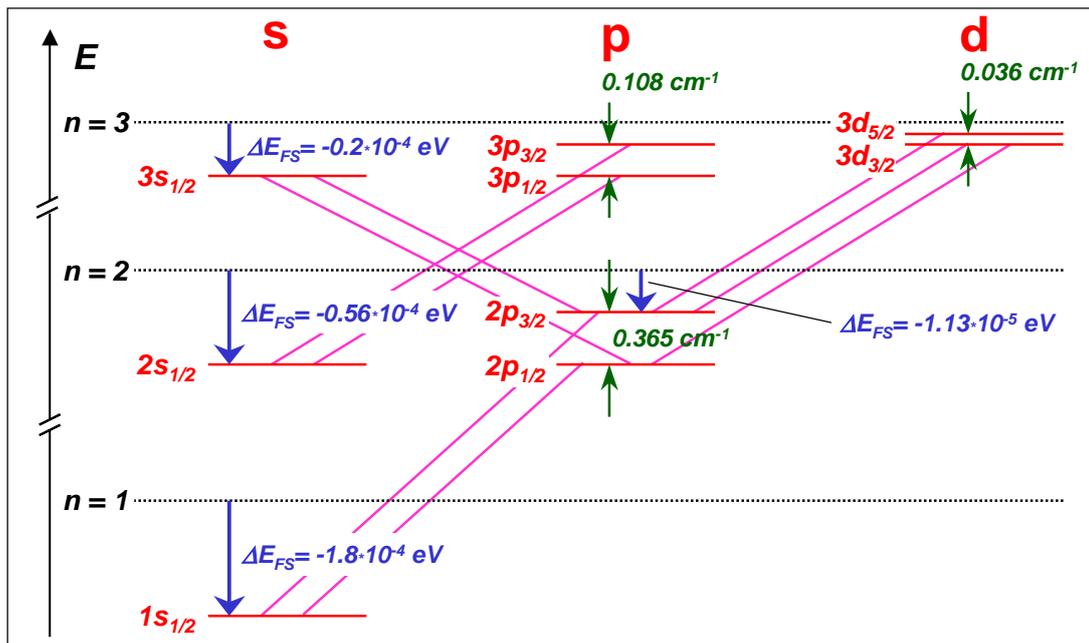


Abbildung 4.4: Termschema des Wasserstoffatoms bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der relativistischen Massenzunahme. Die gestrichelten Linien geben die Lage der Energieniveaus  $E_n$  ohne die Korrekturterme an.

Berücksichtigt wird sowohl die relativistische Korrektur (4.2.7) als auch die Spin-Bahn-Kopplung, so erhalten wir durch die Addition von (4.2.5) und (4.3.19) für die Energie eines Zustandes  $(n, l, j)$

$$E_{n,j} = E_n \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (4.3.26)$$

Das entsprechende Termschema ist in Abb. 4.4 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass der Übergang  $n = 2$  nach  $n = 1$  (Lyman-Serie) aus zwei Komponenten besteht. Für die Balmer-Serie ( $n = 3$  nach  $n = 2$ ) ergeben sich 7 Komponenten. Wegen der Entartung in  $l$  fallen jedoch zweimal je zwei Komponenten zusammen.

Wir können insgesamt folgenden wichtigen Sachverhalt festhalten:

Im Coulombfeld hängt die Energie eines Elektronenzustandes nicht von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ab. Alle Terme mit gleichen Quantenzahlen  $n$  und  $j$  haben die gleiche Energie.

Diese Aussage trifft aber nur für Eielektronenatome im kugelsymmetrischen Coulomb-Potenzial zu, da hier der  $1/r$ -Verlauf des Coulomb-Potenzials sowohl in die relativistische Korrektur als auch in die Spin-Bahn-Kopplungskonstante eingeht. Bei Atomen mit mehr als einem Elektron gilt dies nicht mehr. Dort haben Zustände mit verschiedenen Werten für  $l$  aber gleichem  $j$  unterschiedliche Energien.

### Spektroskopische Notation

Wir möchten an dieser Stelle die spektroskopische Notation für Atome mit Spin-Bahn-Kopplung einführen. Es sei  $l$  die Quantenzahl zum Drehimpulsoperator und  $s$  entsprechend die Quantenzahl zum Spin-Operator. Dann bezeichnen wir den elektronischen Zustand des Atoms mit

$${}^{2s+1}nl_j \quad , \quad (4.3.27)$$

wobei  $j$  für die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses steht und  $l$  mit Hilfe der spektroskopischen Symbole  $s, p, d, f, \dots$  angegeben wird. Die als linker oberer Index angegebene *Multiplizität*  $2s + 1$  gibt die Zahl der für  $l \neq 0$  auftretenden Feinstrukturkomponenten an.

Für Systeme mit nur einem Elektron, wie z.B. Wasserstoff, gilt immer  $2s + 1 = 2$ . Deshalb lässt man die Multiplizität hier oft weg. Für ein gegebenes  $l$  kann  $j$  nur die Werte  $l \pm 1/2$  annehmen. Wir erhalten damit die im Termschema von Abb. 4.4 gezeigte Notation.

## 4.4 Die Lamb-Shift

Durch höchstauflösende Spektroskopie am Wasserstoffatom stellte es sich heraus, dass durch die Berücksichtigung relativistischer Korrekturen und der Spin-Bahn-Kopplung das Spektrum des Wasserstoffatoms immer noch nicht vollständig beschrieben werden kann. Diese Unzulänglichkeit in der theoretischen Beschreibung ist der Vernachlässigung der Wechselwirkung des Elektrons mit dem quantisierten elektromagnetischen Feld zuzuschreiben, die nur im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED) richtig beschrieben werden kann. Um ein Atom, das elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren kann, richtig zu beschreiben, muss man die Wechselwirkung des Atoms mit dem Strahlungsfeld berücksichtigen, die zu der so genannten *Lamb-Shift* führt. Diese Wechselwirkung führt dazu, dass Zustände mit gleicher Drehimpulsquantenzahl  $j$  nicht notwendigerweise entartet sind, wie dies in Abb. 4.4 dargestellt ist. Aufgrund der Lamb-Verschiebung gilt also:

Energie niveaus mit gleichem  $n$  und  $j$  aber unterschiedlichem  $l$  fallen nicht exakt zusammen. Es treten Energieverschiebungen in der Größenordnung von  $10^{-6}$  eV auf.

Wir wollen nun kurz die physikalische Ursache der Lamb-Shift erläutern. Die Wechselwirkung eines Atoms mit dem Strahlungsfeld tritt nicht nur bei Absorption oder Emission eines Photons auf, sondern auch bei so genannten *virtuellen Wechselwirkungsprozessen*. Bei diesen Prozessen kann das Elektron im Coulomb-Feld des Kerns auf einer Zeitskala  $\Delta t < \hbar/\Delta E = 1/\omega$  ein Photon der Energie  $\hbar\omega$  absorbieren bzw. wieder emittieren, ohne dass dabei der Energiesatz verletzt würde. Diese Wechselwirkung führt zu einer kleinen Verschiebung der Energieterme, deren Größe von der räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Coulomb-Feld des Kerns und damit von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  abhängt. Einige der zur Renormalisierung der Dirac-Niveaus beitragenden Prozesse sind in Abb. 4.5 dargestellt. Sie sind auch für die schon erwähnte Abweichung des Elektronen  $g$ -Faktors vom Dirac-Wert

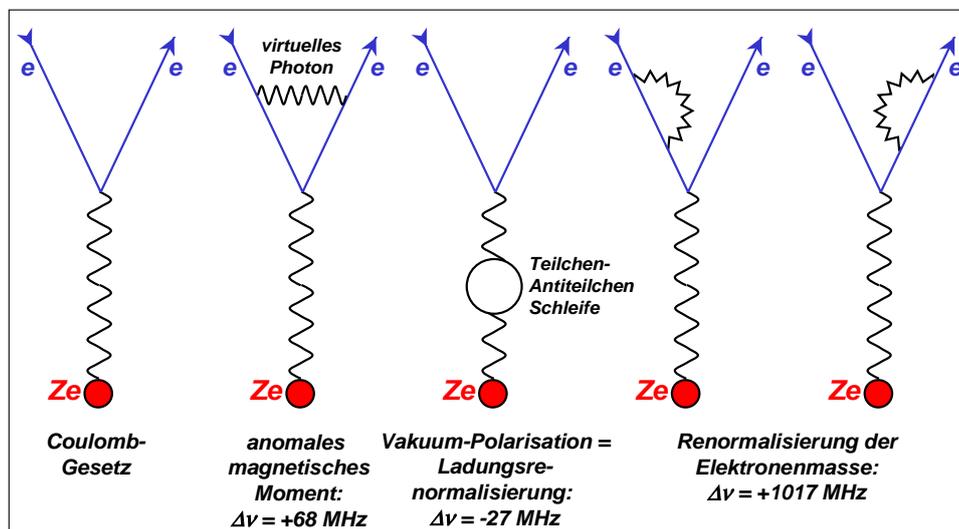


Abbildung 4.5: Feynman-Diagramme, die zur Streuung eines Elektrons an einer statischen Ladung beitragen. Das linke Diagramm entspricht dem uns vertrauten Coulomb-Gesetz. Die weiteren Diagramme sind von der Ordnung  $\alpha^2$  und ziehen eine Renormalisierung des magnetischen Moments, der Ladung und der Masse nach sich. Die Frequenzangaben zu den Diagrammen beziehen sich auf den jeweiligen Beitrag zur Verschiebung des  $2s_{1/2}$ - gegenüber dem  $2p_{1/2}$ -Niveau. Die Lamb-Verschiebung kann experimentell auf 0.1 MHz genau vermessen werden. Dies erlaubt es, die Beiträge der einzelnen Diagramme getrennt zu verifizieren. Dabei werden Diagramme höherer als der gezeigten Ordnung (2-Schleifen-Beiträge) von Bedeutung. Die eigentliche Grenze bei der theoretischen Vorhersage des Termschemas stellt der nicht exakt behandelbare Einfluss der Protonenstruktur auf die Elektronenfrequenzen dar.

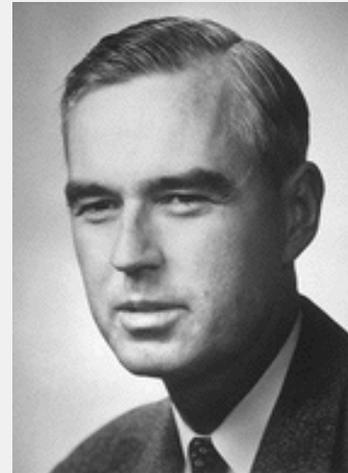
**Willis Eugene Lamb (geb. 1913), Nobelpreis für Physik 1955:**

**Willis Eugene Lamb** wurde am 12. Juli 1913 in Los Angeles geboren.

Er begann 1930 sein Studium an der University of California at Berkeley und erhielt dort 1934 den Bachelor of Science in Chemie. Im Jahr 1938 erhielt er an der gleichen Universität seinen Dokortitel. Seine Doktorarbeit über die Analyse der elektromagnetischen Eigenschaften von Kernsystemen wurde von J.R. Oppenheimer betreut.

Nach seiner Doktorarbeit ging er an die Columbia University und wurde dort 1945 Assistant Professor, 1947 Associate Professor und 1948 schließlich Full Professor. Von 1943 bis 1951 war er auch mit dem Columbia Radiation Laboratory assoziiert, wo er seine mit dem Nobelpreis ausgezeichneten Arbeiten machte. 1951 ging er an die Stanford University als Professor für Physik. Von 1953-1954 war er Morris Loeb Lecturer an der Harvard University. Von 1956 bis 1962 war er Fellow of New College and Wykeham Professor of Physics an der University of Oxford, England. 1962 wurde er Henry Ford II Professor of Physics an der Yale University, New Haven, Conn.

Im Jahr 1953 erhielt er den Rumford Premium der American Academy of Arts and Sciences. Die University of Pennsylvania verlieh ihm einen Ehrendoktor im Jahr 1954. Er erhielt ferner 1955 den Research Corporation Award. Er ist Mitglied in einer Zahl von National Academy of Sciences und Fellow der American Physical Society.



$g = 2$  verantwortlich. Da die Lamb-Verschiebung sehr genau vermessen werden kann, stellte sie einen hervorragenden Test der QED dar.

Wir wollen nun die physikalische Ursache der Lamb-Verschiebung qualitativ anhand eines anschaulichen Modells klarmachen. Durch die virtuelle Absorption und Emission von Photonen macht das Elektron aufgrund der Photonenrückstöße eine Zitterbewegung im Coulomb-Potenzial des Kerns (siehe Abb. 4.6a). Seine mittlere potentielle Energie kann dann aufgrund der Schwankungen  $\delta r$  des Bahnradius durch

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle \quad (4.4.1)$$

ausgedrückt werden. Bei einer statistischen Verteilung ist zwar  $\langle \delta r \rangle = 0$ , aber  $\langle (r + \delta r)^{-1} \rangle \neq \langle 1/r \rangle$ , so dass eine Verschiebung der Energieniveaus stattfindet. Die genaue Berechnung dieser Energieverschiebung erfordert die Benutzung der Quantenelektrodynamik, die eine volle Beschreibung der Atomhülle und ihrer Wechselwirkung mit einem Strahlungsfeld liefert.

Die Effekte dieser Wechselwirkung sind im Allgemeinen sehr klein und ihre experimentelle Beobachtung erfordert hochgenaue spektroskopische Methoden. Mit den heutigen Methoden der Laserspektroskopie lassen sich allerdings bereits Verschiebungen im Bereich von 0.1 MHz oder  $10^{-10}$  eV beobachten. Das genaue Termschema des  $n = 2$  Zustandes des Wasserstoffatoms ist in Abb. 4.6b gezeigt. Die Lamb-Verschiebung ist am größten für den  $s$ -Zustand, weil der Einfluss von  $\delta r$  auf  $E_{\text{pot}}$  für kleine  $r$  am größten ist. Die Messung der Lamb-Shift im  $2s_{1/2}$ -Zustand gelang als erstem **Willis Lamb** und **Robert Retherford** im Jahr 1947.

Wir wollen im Folgenden kurz das Experiment von Lamb und Retherford vorstellen. Lamb und Retherford benutzten die Methode der *Resonanzspektroskopie*, da eine Trennung der Linien mit Hilfe der normalen optischen Spektroskopie an der Dopplerverbreiterung scheitern musste. Bei der Resonanzspektroskopie wird ein elektronischer Übergang direkt durch Einstrahlen von Licht der entsprechenden

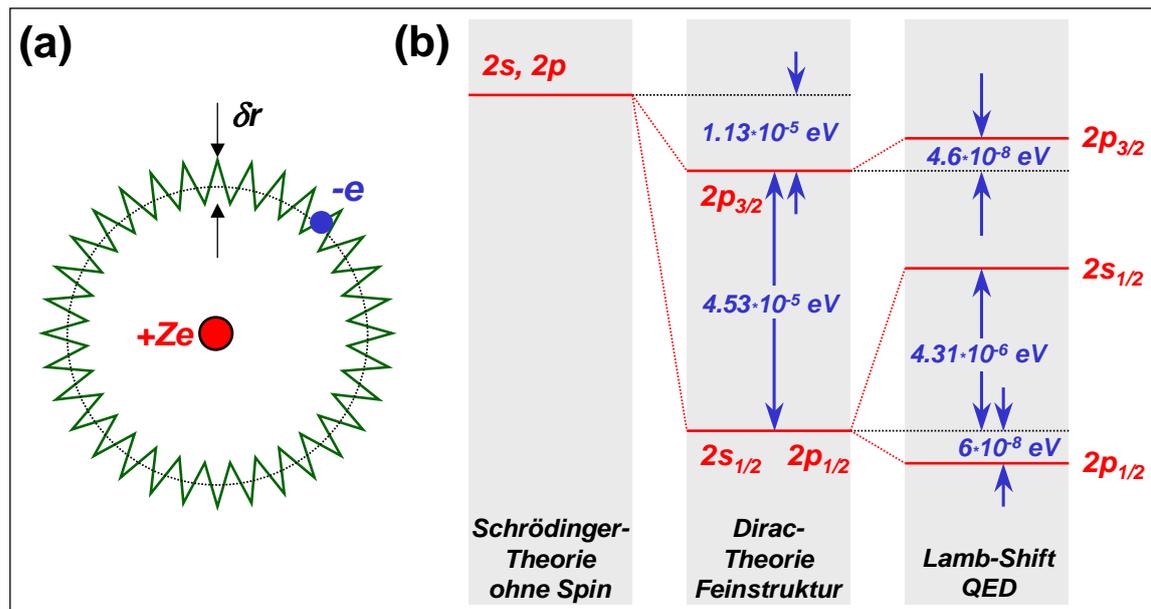


Abbildung 4.6: (a) Zur Veranschaulichung der Zitterbewegung eines Elektrons aufgrund der Emission und Absorption von virtuellen Photonen. (b) Feinstruktur und Lamb-Verschiebung beim Wasserstoffniveau mit  $n = 2$ .

Wellenlänge induziert.<sup>7</sup> Im Falle der Lamb-Verschiebung handelt es sich um elektromagnetische Strahlung im Bereich der Mikrowellen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4.7 gezeigt.<sup>8</sup> Molekularer Wasserstoff wird in einem Ofen bei  $2500^\circ\text{C}$  dissoziiert. Bei dieser Temperatur liegt etwa 60% des Wasserstoffs in atomarer Form vor. Das sich im Grundzustand  $1s_{1/2}$  befindende Atom wird durch Elektronenstöße in das  $2s_{1/2}$ -Niveau angeregt. Dieses Niveau ist metastabil, d.h. es hat eine sehr lange Lebensdauer, da der direkte Übergang in den Grundzustand verboten ist. Die Metastabilität von atomaren Niveaus ist ein im Detail komplexes Thema. So weist das  $2s_{1/2}$ -Niveau in Abwesenheit äußerer elektrischer Felder tatsächlich eine Lebensdauer im Sekundenbereich auf. Falls jedoch ein noch so kleines externes Feld präsent ist, wird, wie wir später bei der Diskussion des Stark-Effekts noch lernen werden, dem  $2s_{1/2}$ -Zustand eine  $2p_{1/2}$ -Komponente beigemischt. Da der  $2p_{1/2}$ -Zustand schnell in das  $1s_{1/2}$ -Niveau zerfällt ( $\tau \sim 10^{-9}\text{sec}$ ), ist das  $2s_{1/2}$ -Niveau je nach Stärke der Beimischung mehr oder minder metastabil. Für Teilchen, wie die von Lamb untersuchten H-Atome, die sich mit Geschwindigkeiten von etwa 8 km/s bewegen, benötigt man Lebensdauern, die  $10^{-5}\text{s}$  überschreiten, falls man sie über Strecken von mehreren cm transportieren will. Dies würde sehr kleine Felder von wenigen V/cm verlangen, die in der Nähe des Detektors nur schwer zu verwirklichen sind. Glücklicherweise wird die Lebensdauer durch die Nichtentartung der  $2s_{1/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Niveaus auf Grund der Lamb-Verschiebung um über zwei Größenordnungen erhöht. In anderen Worten: Die Lamb-Verschiebung erleichtert ihre eigene Detektion.

Die so präparierten, metastabilen  $2s_{1/2}$ -Atome durchqueren einen Mikrowellenhohlraumresonator. Dem Mikrowellenfeld ist ein durchstimmbares Magnetfeld überlagert. Durch Einstrahlen der Mikrowellen kann man Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus der  $2p_{1/2}$ -,  $2p_{3/2}$ - und  $2s_{1/2}$ -Zustände induzieren (die Erklärung des Zeeman-Effekts erfolgt in Abschnitt 4.6 und 4.7). Da die  $p$ -Niveaus nicht metastabil sind, erfolgt ein strahlender Übergang in den Grundzustand. Die metastabilen  $2s_{1/2}$ -Atome lassen sich über ihre Wechselwirkung mit einer Wolframoberfläche detektieren. Bei diesem Prozess wird die durch den Übergang des Wasserstoffatoms vom  $2s_{1/2}$ -Zustand in den  $1s_{1/2}$ -Grundzustand frei werdende Ener-

<sup>7</sup>Voraussetzung ist natürlich, dass der Übergang erlaubt ist. Es war schon sehr früh bekannt (Grotrian 1928), dass die Hauptquantenzahl  $n$  keinen Einfluss auf die Auswahlregeln hat. Direkte Übergänge von  $2s_{1/2}$  nach  $2p_{1/2}$  sind also a priori erlaubt.

<sup>8</sup>W.E. Lamb, Jr. and R.C. Retherford, *Fine Structure of the Hydrogen Atom. Part I*, Phys. Rev. **79**, 549 (1950).

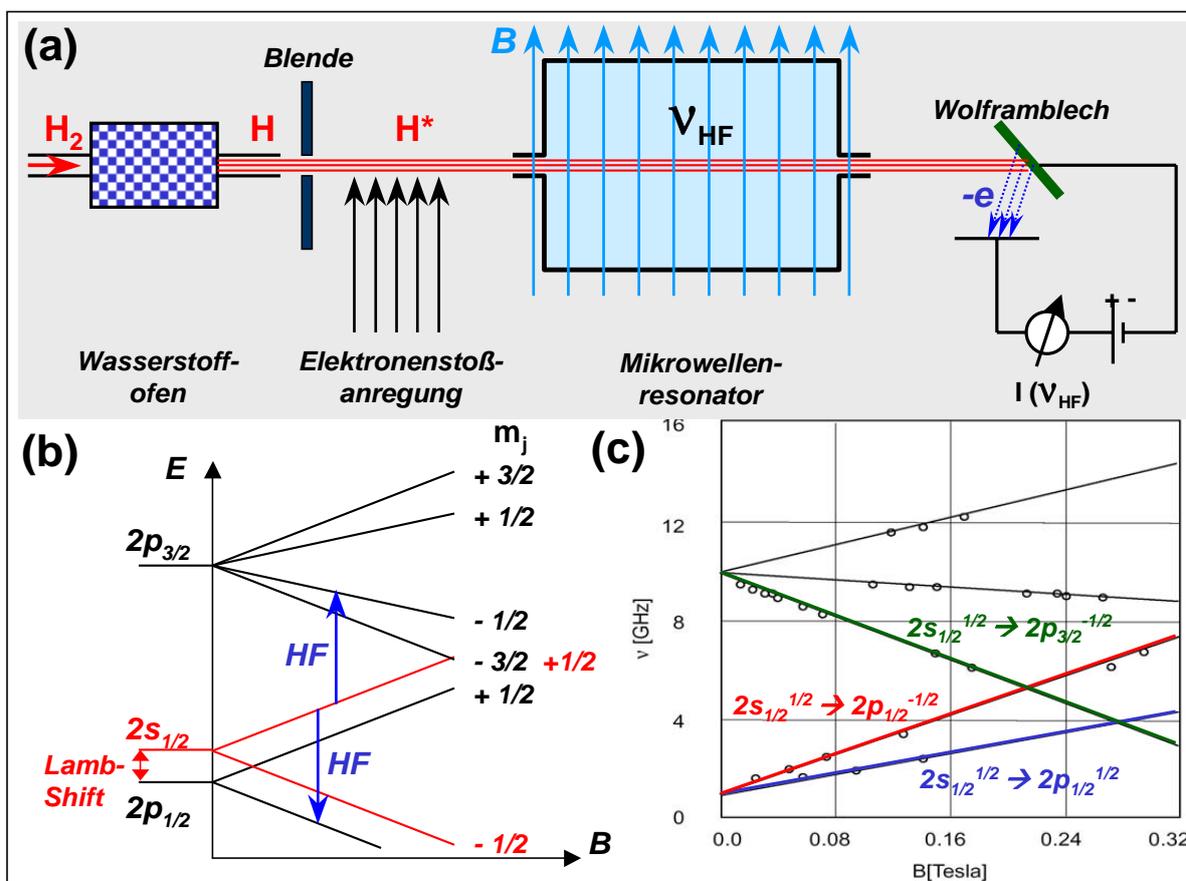


Abbildung 4.7: (a) Lamb-Retherford-Experiment. (b) Zeeman-Aufspaltung der  $2s_{1/2}$ -,  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Niveaus und ihre Ausnutzung zur Messung der Lamb-Shift. (c) Originaldaten von Lamb und Retherford (Phys. Rev. **79**, 549 (1950)) zur Bestimmung der Niveaueverschiebung als Funktion des Magnetfeldes im  $2s/2p$ -System des Wasserstoffs. Die Punkte stellen die Messdaten dar, durchgezogene Linien entsprechen theoretischen Vorhersagen der Dirac-Theorie, wobei die Lamb-Verschiebung zusätzlich berücksichtigt wird. Man stellt fest, dass sich die Linien schon bei relativ schwachen Magnetfeldern kreuzen. Eine klare Trennung von Spin-Bahn-Kopplung und Zeeman-Effekt (siehe Abschnitt 4.6 und 4.7) ist nicht mehr möglich.

gie von 10.2 eV dazu benutzt, um aus dem Metall ein Elektron auszulösen. Der Strom der freigesetzten Elektronen lässt sich experimentell leicht messen. Bestimmt man nun die Einbrüche im gemessenen Elektronenstrom als Funktion des angelegten Magnetfeldes für verschiedene, feste Mikrowellenfrequenzen  $\nu$ , so lassen sich die Zeeman-Niveaus des  $2p$ -Systems experimentell vermessen. Man stellt auf diese Weise fest, dass das  $2s_{1/2}$ -Niveau gegenüber dem  $2p_{1/2}$ -Niveau um etwa 1 GHz oder  $0.035 \text{ cm}^{-1}$  angehoben ist. Dabei kann der Übergang von  $2s_{1/2}$  nach  $2p_{1/2}$  direkt angeregt werden oder aber man schließt aus der Magnetfeldabhängigkeit der  $2s_{1/2} \longleftrightarrow 2p_{3/2}$  Übergänge auf die Existenz der Verschiebung.

Im Experiment wird bei fest eingestellter Hochfrequenz die Magnetfeldstärke  $B$  so variiert, dass Übergänge zwischen den Zeeman-Komponenten in Resonanz mit der Hochfrequenz kommen. Dies wird für verschiedene fest eingestellte Frequenzen wiederholt. Durch lineare Extrapolation der so bestimmten  $\nu(B)$ -Kurve auf  $B \rightarrow 0$  erhält man dann die gesuchte Verschiebung (siehe Abb. 4.7c). Der von Lamb und Retherford bestimmte Wert  $\nu(2s_{1/2} \longleftrightarrow 2p_{1/2}) = 1.05 \text{ GHz}$  stimmt sehr gut mit dem theoretischen Ergebnis überein.

Die Lamb-Verschiebung des  $1s$ -Grundzustandes kann inzwischen durch Vergleich der Frequenzen zweier elektronischer Übergänge mit großer Genauigkeit vermessen werden (siehe Abb. 4.8). Man benutzt dazu

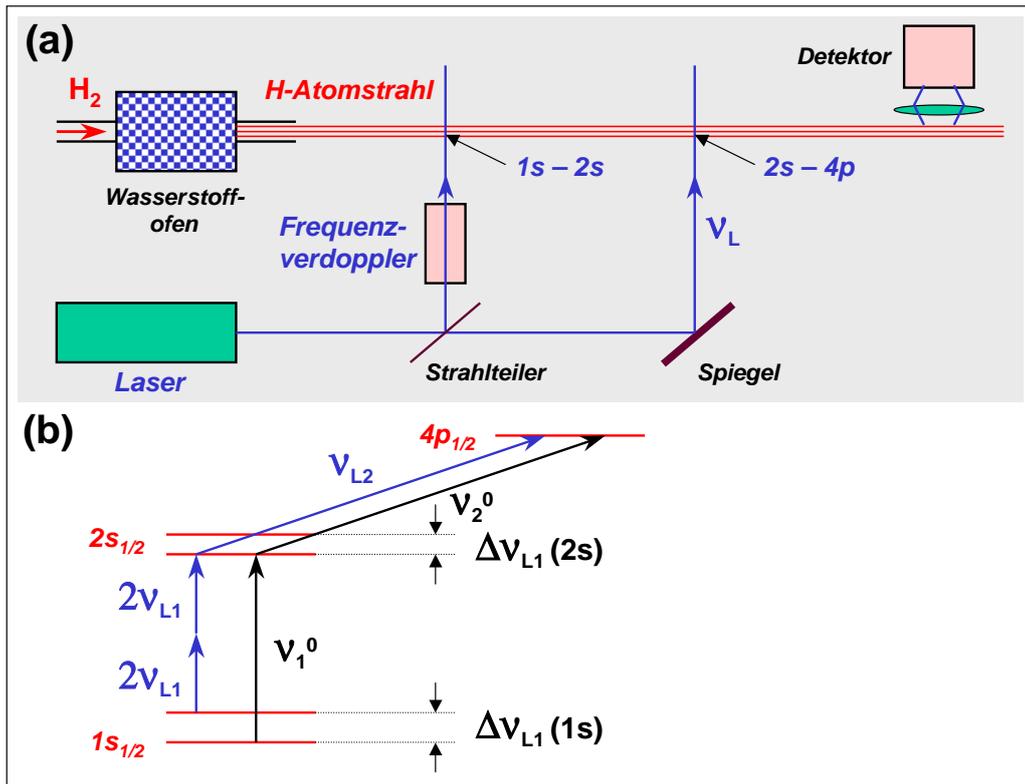


Abbildung 4.8: Schematischer Versuchsaufbau und Termschema zur Messung der Lamb-Verschiebung des  $1s$ -Zustandes.

- den Zwei-Photonen-Übergang  $1s_{1/2}$  nach  $2s_{1/2}$ , der nur dann möglich ist, wenn zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden (eine Erklärung folgt später bei der Diskussion der Auswahlregeln).
- den Übergang  $2s_{1/2}$  nach  $4p_{1/2}$ , der ein erlaubter Ein-Photonen-Übergang ist.

Nach der Schrödinger- bzw. Dirac-Theorie soll gelten

$$v_1^0(1s_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2}) = 4v_2^0(2s_{1/2} \rightarrow 4p_{1/2}) .$$

Bei Berücksichtigung der Lamb-Verschiebungen, die für den  $4p_{1/2}$ -Zustand vernachlässigbar klein ist, gilt:

$$\begin{aligned} v_1 &= v_1^0 - \Delta E_{\text{Lamb}}(1s) + \Delta E_{\text{Lamb}}(2s) \\ v_2 &= v_2^0 - \Delta E_{\text{Lamb}}(2s) . \end{aligned}$$

Im Experiment wird die Differenz

$$\Delta v = v_1 - 4v_2 = -\Delta E_{\text{Lamb}}(1s) + 5\Delta E_{\text{Lamb}}(2s)$$

gemessen. Da  $\Delta E_{\text{Lamb}}(2s)$  aus dem Lamb-Retherford-Experiment bekannt ist, kann die Lamb-Verschiebung des Grundzustandes aus der Messung von  $\Delta\nu$  bestimmt werden.

Der Übergang  $1s \rightarrow 2s$  wird durch Zwei-Photonenabsorption des Licht eines Lasers der Frequenz  $\nu_L$ , der frequenzverdoppelt wird, angeregt, so dass  $\nu_1 = 4\nu_L$ .<sup>9</sup> Der gemessene Wert der Frequenzverschiebung beträgt

$$\Delta\nu(1s_{1/2}) = 8.172876(29) \text{ GHz} .$$

Aus der sehr präzise bestimmten Frequenz  $\nu_1$  lässt sich ferner ein sehr genauer Wert für die Rydberg-Konstante ableiten. Der zur Zeit genaueste Wert ist<sup>10</sup>

$$R_H = 10\,973\,731.568\,639(91) \text{ m}^{-1} .$$

---

<sup>9</sup>T. W. Hänsch, *High Resolution Spectroscopy of Hydrogen*, in "The Hydrogen Atom", G. F. Bassani, M. Inguscio, and T.W. Hänsch eds., Springer, Berlin (1989);  
siehe ferner T. Udem et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 2646 (1997).

<sup>10</sup>H. G. Dosch (ed.), *Teilchen, Felder, Symmetrien*, Spektrum, Heidelberg (1995).

## 4.5 Die Hyperfeinstruktur

Bisher haben wir den Kern nur als punktförmigen Massenpunkt mit Ladung  $+Ze$  betrachtet, dessen Wechselwirkung mit dem Elektron durch das Coulomb-Potenzial beschrieben werden kann. Unter diesen Annahmen haben wir durch Lösen der Schrödinger-Gleichung die Energieniveaus des Wasserstoffatoms abgeleitet und deren Feinstruktur erklärt. Untersucht man die Feinstruktur des Wasserstoffatoms allerdings mit sehr hoher Auflösung, so stellt man fest, dass die Feinstrukturkomponenten ihrerseits eine Substruktur besitzen. Diese sehr kleine Aufspaltung, die man nur mit dopplerfreien spektroskopischen Methoden auflösen kann, nennt man die *Hyperfeinstruktur* der Spektrallinien.

Die Hyperfeinstruktur hängt mit dem Drehimpuls des Atomkerns zusammen. Atomkerne besitzen außer ihrer Ladung  $+Ze$  einen Drehimpuls  $\mathbf{I}$ , der *Kernspin* genannt wird. Ganz allgemein gilt für einen Kern mit Drehimpuls  $\mathbf{I}$  gemäß den Quantenregeln für Drehimpulse

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{i(i+1)} \hbar \quad (4.5.1)$$

$$I_z = m_i \hbar \quad \text{mit} \quad -i, -(i-1), \dots, +(i-1), +i. \quad (4.5.2)$$

Im Falle des Wasserstoffatoms wird der Kern durch ein Proton mit  $i = 1/2$  gebildet, so dass  $|\mathbf{I}| = \sqrt{3/4} \hbar$  und  $m_i = \pm 1/2$ .

Aufgrund der Kernladung  $+Ze$  ist mit dem Kernspin ein magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu}_i = g_i \mu_K \frac{\mathbf{I}}{\hbar} \quad \text{und} \quad \mu_{i,z} = g_i \mu_K m_i \quad (4.5.3)$$

verknüpft. Hierbei ist  $g_i$  der *Kern-g-Faktor* und  $\mu_K$  das *Kernmagneton*, das in Analogie zum Bohrschen Magneton als

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} = \mu_B \frac{m_e}{m_p} = 5.050\,783\,17(20) \times 10^{-27} \text{ J/T} \quad (4.5.4)$$

definiert ist, wobei  $m_p$  die Protonenmasse ist. Das Kernmagneton ist also um den Faktor  $m_e/m_p \simeq 1/1836$  kleiner als das Bohrsche Magneton. Für den  $g$ -Faktor des Protons gilt<sup>11</sup>

$$g_p = 5.585\,694\,772(126).$$

Wir müssen jetzt die Wechselwirkung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  des Hüllenelektrons mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  betrachten. Diese Wechselwirkung besteht aus zwei Beiträgen, die zur Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus der Elektronenhülle führt:

- Die Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit dem durch das Elektron am Kernort erzeugten Magnetfeld (Zeeman-Effekt des Kernmomentes im atomaren Magnetfeld).
- Die Wechselwirkung des elektronischen magnetischen Moments mit dem vom Kernmoment erzeugten Magnetfeld.

<sup>11</sup>Das Proton ist kein Fundamentalteilchen wie das Elektron. Folglich lässt sich die  $g$ -Faktor auch nicht aus dem Dirac-Formalismus ableiten. Das Proton ist aus drei Quarks aufgebaut. Quarks sind Fermionen mit Spin  $1/2$ . Der Protonenspin ist somit bereits ein resultierender Spin, der durch die Kopplung der Spins der drei Quarks entsteht.

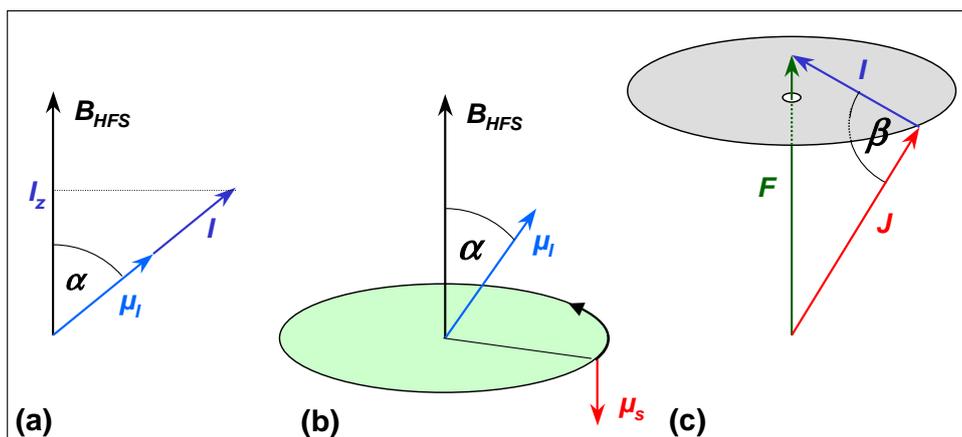


Abbildung 4.9: Zur Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Kernmoment  $\mu_I$  und dem Magnetfeld  $\mathbf{B}_{\text{HFS}}$ , das (a) durch die Bahnbewegung des Elektrons und (b) durch das magnetische Spinmoment  $\mu_S$  des Elektrons am Kernort erzeugt wird. (c) Kopplung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  des Elektrons und des Kernspins  $\mathbf{I}$  zum raumfesten Gesamtdrehimpuls des Atoms  $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{S}$ .

### Kernmoment im Magnetfeld des Elektrons

Das Kernmoment  $\mu_i$  hat in dem vom Elektron mit Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  am Kernort erzeugten *Hyperfeinfeld*  $\mathbf{B}_{\text{HFS}}$  (siehe Abb. 4.9) die Zusatzenergie

$$\Delta E_{\text{HFS}} = -\mu_i \cdot \mathbf{B}_{\text{HFS}} = -|\mu_i| |\mathbf{B}_{\text{HFS}}| \cos(\angle(\mathbf{J}, \mathbf{I})) . \quad (4.5.5)$$

Man führt nun, wie bei der Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$ , den Gesamtdrehimpuls von Kern und Elektronenhülle als Vektorsumme

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} \quad (4.5.6)$$

ein (Vektorgerüstmodell). Hierbei muss wieder gelten

$$|\mathbf{F}| = \sqrt{f(f+1)} \hbar \quad (4.5.7)$$

$$F_z = m_f \hbar \quad (4.5.8)$$

mit

$$f = j \pm i \quad (4.5.9)$$

$$m_f = -f, -(f-1), \dots, (f-1), f \quad (4.5.10)$$

Wegen  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{I} = 1/2(\mathbf{F}^2 - \mathbf{J}^2 - \mathbf{I}^2)$  ergibt sich (siehe Abb. 4.9c)

$$\begin{aligned}\cos(\langle \mathbf{J}, \mathbf{I} \rangle) &= \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}}{|\mathbf{J}| |\mathbf{I}|} \\ &= \frac{1}{2} \frac{f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)}{\sqrt{j(j+1)} \sqrt{i(i+1)}}.\end{aligned}\quad (4.5.11)$$

Mit  $|\boldsymbol{\mu}_i| = g_i \mu_K \sqrt{i(i+1)}$  beträgt die Hyperfeinenergie des Wasserstoffatoms dann

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \frac{A}{2} [f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)], \quad (4.5.12)$$

wobei die Hyperfeinstrukturkonstante

$$A = \frac{g_i \mu_K B_{\text{HFS}}}{\sqrt{j(j+1)}} \quad (4.5.13)$$

vom Hyperfeinfeld und damit vom Gesamtdrehimpuls des Elektrons abhängt. Die Energieniveaus  $E_{n,l,j}$  spalten somit durch die Hyperfeinstrukturwechselwirkung in die Hyperfeinstrukturkomponenten

$$E_{\text{HFS}} = E_{n,l,j} + \frac{A}{2} [f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)] \quad (4.5.14)$$

auf.

Für das Wasserstoffatom im Grundzustand ist  $i = 1/2$  und  $j = 1/2$  und damit  $f = 0$  oder  $f = 1$ . Damit erhält man die Hyperfeinaufspaltung (siehe Abb. 4.10)

$$\begin{aligned}E_{\text{HFS}}(f=0) &= E_{1,0,1/2} - \frac{3A}{4} \\ E_{\text{HFS}}(f=1) &= E_{1,0,1/2} + \frac{A}{4}\end{aligned}\quad (4.5.15)$$

Das Hyperfeinfeld  $\mathbf{B}_{\text{HFS}}$  am Ort  $\mathbf{r} = 0$  des Kerns hängt außer vom Drehimpuls  $\mathbf{J}$  des Elektrons von seiner räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Diese wird durch das Absolutquadrat der Wellenfunktion  $|\Psi_{n,l}|^2$  bestimmt. Für  $s$ -Zustände erhält man

$$A = \frac{2}{3} \mu_0 g_I \mu_B g_I \mu_K |\Psi_n(r=0)|^2.$$

Der Grundzustand  $1s_{1/2}$  des Wasserstoffatoms spaltet in die Terme  $f = 0$  und  $f = 1$  auf. In einem kleinen Magnetfeld (das Magnetfeld muss so klein sein, dass die Kopplung von  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  zu  $\mathbf{F}$  erhalten bleibt:

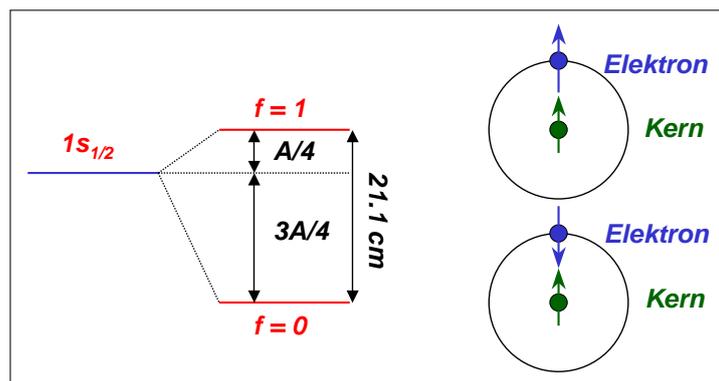


Abbildung 4.10: Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes im Wasserstoffatom.

anomaler Zeeman-Effekt, siehe Abschnitt 4.6) bleibt der  $f = 0$  Zustand ungestört, da nur  $m_f = 0$  erlaubt ist, während der  $f = 1$  Zustand eine Zeeman-Aufspaltung in drei Terme zeigt ( $m_f = 0, \pm 1$ ). Man spricht daher vom *Singulett-* ( $f = 0$ ) oder *Parawasserstoff* und *Triplet-* ( $f = 1$ ) oder *Orthowasserstoff*. Wie in Abb. 4.10 gezeigt ist, stehen beim Singulett-Wasserstoff der Spin des Elektrons und des Kerns antiparallel, während beim Triplet-Wasserstoff eine parallele Einstellung vorliegt.<sup>12</sup> In starken äußeren Magnetfeldern ( $\mu_F B > \Delta E_{\text{HFS}}$ ) wird die Kopplung von  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  zu  $\mathbf{F}$  aufgehoben und man erhält den Paschen-Back-Effekt (siehe Abschnitt 4.7.2). Im Gegensatz zur Feinstruktur tritt der Paschen-Back-Effekt bei der Hyperfeinstruktur bereits bei kleinen Magnetfeldern auf, da  $\Delta E_{\text{HFS}}$  kleiner ist und damit die Bedingung  $\mu_F B > \Delta E_{\text{HFS}}$  bereits bei kleinen Feldern erfüllt werden kann.

Beim Übergang zwischen dem Triplet- und dem Singulett-Zustand wird Strahlung der Frequenz  $\nu_H = 1.42$  GHz bzw. der Wellenlänge  $\lambda_H = 21.1$  cm ausgesandt, die im Mikrowellenbereich liegt. Beim Aussenden der Strahlung muss der Spin des Elektrons gekippt werden, man spricht deshalb von einem Spin-Flip-Übergang. Gemäß den allgemeinen Auswahlregeln für Dipolstrahlung, auf die wir später noch zu sprechen kommen, sind Spin-Flip-Übergänge verboten. Das heißt, die Übergangswahrscheinlichkeit bei Strahlungsemission ist nur über höhere Momente möglich und daher sehr klein. Im Labor kann man deshalb diesen Übergang kaum beobachten, da die Abregung eher durch Stoß stattfindet. Da aber im Weltraum im interstellaren Gas große Mengen an atomarem Wasserstoff vorliegen, wird trotzdem die 21 cm Linie in genügender Intensität ausgesendet, um sie auf der Erde mit empfindlichen Antennen beobachten zu können.<sup>13</sup> Die Untersuchung der 21 cm Linie spielt in der *Radioastronomie* eine wichtige Rolle, weil ihre Untersuchung Auskunft über die Dichteverteilung, Geschwindigkeiten und Temperatur von Wasserstoffatomen im Universum gibt.

### Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Der zweite Beitrag zur Hyperfeinstruktur lässt sich als Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Kerns und dem der Elektronenhülle auffassen. Dieser Beitrag ist Null für die kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen der Elektronen in den  $s$ -Zuständen, da hier der Mittelwert des elektronischen Moments verschwindet. Er spielt deshalb nur für Zustände mit  $l \geq 1$  eine Rolle. Bei diesen Zuständen ist der oben diskutierte Beitrag klein, da die Elektronendichte am Kernort Null ist.

<sup>12</sup>Beim  $s$ -Zustand ist wegen  $l = 0$  immer  $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ .

<sup>13</sup>Eine solche Antenne ist z.B. das Radioteleskop in Effelsberg bei Bonn.

### Hyperfeinstruktur durch Isotopieffekte

Nach 3.2.12 ist die Rydberg-Konstante der Einelektronensysteme durch

$$R_X = R_\infty \frac{\mu_X}{m_e}$$

gegeben, wobei  $\mu_X = m_e m_X / m_e + m_X$  und  $m_X$  die Kernmasse eines Kerns  $X$  ist. Wir sehen also, dass unterschiedliche Isotope mit unterschiedlichen Kernmassen verschiedene Rydberg-Konstanten und damit unterschiedliche Spektren besitzen. Die zu einzelnen Isotopen gehörenden Linien sind geringfügig gegeneinander verschoben. Diese Tatsache führte zur Entdeckung des Deuteriums durch **Urey**.

## 4.6 Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt

Wir wollen in den folgenden Abschnitt das Verhalten des Wasserstoffatoms in äußeren magnetischen und elektrischen Feldern diskutieren. Wir werden sehen, dass das Spektrum des Wasserstoffs durch diese Felder modifiziert wird. Die dabei auftretenden Effekte sind der *normale und anomale Zeeman-Effekt*, der *Paschen-Back-Effekt* und der *Stark-Effekt*.

Wir wollen mit der Diskussion des Wasserstoffatoms in einem äußeren Magnetfeld beginnen. Man stellt experimentell fest, dass sich das Spektrum von Wasserstoff durch Anlegen eines Magnetfeldes beeinflussen lässt. Die Linien des Wasserstoffatoms spalten im Magnetfeld auf.<sup>14</sup> Wir wollen in diesem Abschnitt deshalb das Verhalten des H-Atoms in einem äußeren Magnetfeld analysieren. Dabei werden wir anfangs ein *halbklassisches Modell* verwenden, bei dem die Bewegung des Elektrons als klassische Kreisbahn beschrieben wird, für dessen Drehimpuls allerdings die Quantenbedingung  $|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  gelten soll. Den Spin werden wir zunächst vernachlässigen. Wir werden später in Abschnitt 4.7 sehen, dass die Berücksichtigung des Spins zu einem komplexeren Verhalten (anomaler Zeeman-Effekt) führt.

### 4.6.1 Klassisches Teilchen im Magnetfeld

#### Magnetisches Moment der Bahnbewegung

Ein sich bewegendes, geladenes Teilchen stellt nach der klassischen Elektrodynamik einen Strom  $I = -ev$  dar, der mit einem magnetischen Feld  $\mathbf{B}$  verknüpft ist. Ist die Bahn geschlossen, so ergibt sich das Feld am Ort  $P$  über das Biot-Savartsche Gesetz der Elektrodynamik zu

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \oint \frac{d\mathbf{s} \times \mathbf{r}_P}{r_P^3}, \quad (4.6.1)$$

wobei  $\mathbf{r}_P$  den Abstand des stromleitenden Elements  $d\mathbf{s}$  vom Aufpunkt  $P$  angibt (siehe Abb. 4.11).  $\mu_0$  ist die Induktionskonstante des Vakuums. Ist die Dimension der Leiterschleife klein gegen den Abstand  $r$ , bei dem das Magnetfeld gemessen wird, so haben wir es mit einem magnetischen Dipolfeld zu tun, welches sich im Fernfeld der Form nach nicht von einem elektrischen Dipolfeld unterscheidet. Es kann unabhängig von der genauen Form der Leiterschleife aus der Kenntnis des magnetischen Dipols  $\mu_l$  berechnet werden, welcher durch

$$\mu_l = (I \cdot A) \hat{\mathbf{n}} \quad (4.6.2)$$

gegeben ist. Hierbei bezeichnet  $A$  die Fläche, die von der Leiterschleife umschlossen wird, und  $\hat{\mathbf{n}}$  die Richtung der Flächennormalen.

Für ein "klassisches Elektron" auf einem Orbit mit einer Umlauffrequenz  $\nu = \omega/2\pi = 1/T$  erhalten wir die Stromstärke

<sup>14</sup>Beim Wasserstoffatom ist diese Aufspaltung, wie wir später sehen werden, klein. Sie ist daher aufgrund der Doppler-Verbreiterung, welche ihre Ursache in der thermischen Bewegung der Atome hat, nicht leicht zu beobachten.

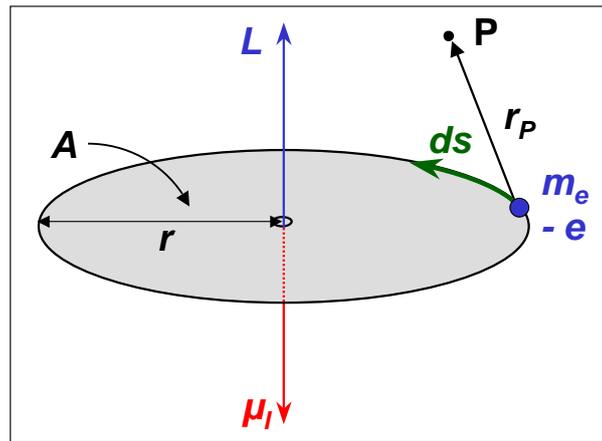


Abbildung 4.11: Klassisches Modell für Drehimpuls  $\mathbf{L}$  und magnetisches Moment  $\mu_l$  eines auf einer Kreisbahn umlaufenden Elektrons.

$$I = -\frac{e}{T} = -\frac{e\omega}{2\pi} = -\frac{ev}{2\pi r}, \quad (4.6.3)$$

wobei wir implizit die Kreisfrequenz  $\omega$  definiert haben, und die letzte Identität nur für eine Kreisbahn mit Radius  $r$  und klassischer Bahngeschwindigkeit  $v$  gilt. Diese Bewegung führt zu einem magnetischen Moment

$$\mu_l = (I \cdot A) \hat{\mathbf{n}} = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 \hat{\mathbf{n}}, \quad (4.6.4)$$

Das magnetische Moment kann auf einfache Weise mit dem Drehimpuls in Verbindung gebracht werden. Mit

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = rmv \hat{\mathbf{n}} \quad (4.6.5)$$

erhalten wir

$$\mu_l = -g_l \frac{e}{2m_e} \mathbf{L}. \quad (4.6.6)$$

Hierbei ist  $g_l = 1$  der *Landé-Faktor* des Bahndrehimpulses.<sup>15</sup>

<sup>15</sup>Da der Landé-Faktor des Bahndrehimpulses eins ist, könnte man ihn eigentlich weglassen. Wir benutzen trotzdem in den Gleichungen  $g_l$ , um die Analogie zum Spin aufzuzeigen, wo  $g_s \simeq 2$  ist.

**Pieter Zeeman (1865 - 1943), Nobelpreis für Physik 1902:**

**Pieter Zeeman** wurde am 25. Mai 1865 in Zonnemaire geboren.

Er war seit 1900 Professor in Amsterdam. Auf Anregung von Lorentz entdeckte er 1896 den magneto-optischen Effekt der Aufspaltung von Spektrallinien (bei Natrium, und später bei Zink und Cadmium) in mehrere eng benachbarte Linien, welche Michael Faraday vergeblich gesucht hatte. Mit einem Spektralapparat großer Auflösung entdeckte er, dass die Größe des Linienabstandes proportional der magnetischen Feldstärke ist. Dieser später nach ihm benannte Zeeman-Effekt wurde zur Erforschung der Feinstruktur der Atome herangezogen. Hendrik Lorentz fand eine klassische Erklärung dieses Effektes, nach der jede Spektrallinie eines Atoms in drei Komponenten aufspalten sollte. Dieses Lorentz-Triplett bezeichnete man als normalen Zeeman Effekt. Das Aufspalten von Atomen in kompliziertere Strukturen wurde aus historischen Gründen als anomaler Zeeman-Effekt bezeichnet. 1902 erhielten Lorentz und Zeeman für ihre Entdeckung den Nobelpreis für Physik.

Pieter Zeeman verstarb am 9. Oktober 1943 in Amsterdam.

**Niveaufspaltung im Magnetfeld: der normale Zeemann-Effekt**

Wir betrachten nun den Effekt des äußeren Magnetfeldes auf die Energieniveaus des Wasserstoffatoms. In einem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}$  ist die potentielle Energie eines magnetischen Dipols mit dem magnetischen Moment  $\mu_l$  durch

$$E_{\text{pot}} = -\mu_l \cdot \mathbf{B} \quad (4.6.7)$$

gegeben. Mit Hilfe des Drehimpulses lässt sich die potentielle Energie als

$$E_{\text{pot}} = g_l \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad (4.6.8)$$

ausdrücken. Wir wissen, dass der Drehimpuls in der Richtung des angelegten Magnetfeldes (wir nehmen hier wieder o.B.d.A die  $z$ -Richtung) nur die Werte  $m\hbar$  annehmen kann, so dass wir mit  $g_l = 1$

$$E_{\text{pot}} = \frac{e\hbar}{2m_e} mB \quad (4.6.9)$$

erhalten. Hierbei ist  $m$  die Orientierungsquantenzahl oder auch *magnetische Quantenzahl*, die nur die ganzzahligen Werte  $-l \leq m \leq +l$  annehmen kann.

Den konstanten Vorfaktor (vergleiche hierzu (3.4.4) in Abschnitt 3.4, )

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274\,008\,99(37) \times 10^{-24} \text{ J/T} = 5.788\,381\,749(43) \times 10^{-5} \text{ eV/T} . \quad (4.6.10)$$

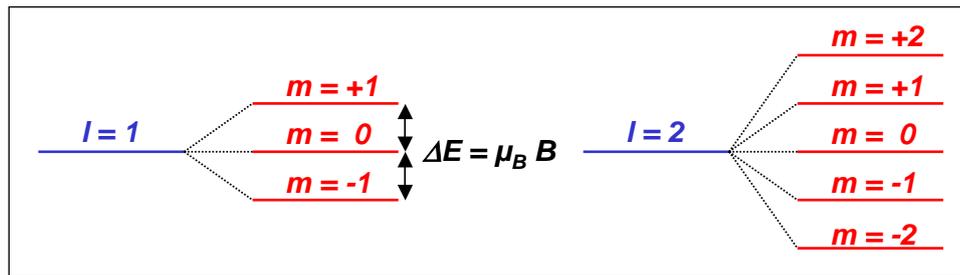


Abbildung 4.12: Zeeman-Aufspaltung der Energiezustände mit  $l = 1$  und  $l = 2$  in einem äußeren Magnetfeld (normaler Zeeman-Effekt).

nennt man das *Bohrsche Magneton*.

Damit können wir die durch das äußere Magnetfeld verursachte Zusatzenergie als

$$\Delta E_{\text{pot}} = m \mu_B B \quad (4.6.11)$$

schreiben und wir erhalten die Energiewerte des Wasserstoffatoms im Magnetfeld zu

$$E_{n,l,m} = E_{\text{Coulomb}}(n,l) + m \mu_B B, \quad (4.6.12)$$

wobei  $E_{\text{Coulomb}}(n,l)$  die Elektronenenergien im Coulomb-Feld des Kerns ohne angelegtes Magnetfeld sind. Die ohne äußeres Magnetfeld entarteten  $(2l+1)$   $m$ -Zustände bei vorgegebenen Werten von  $n$  und  $l$  spalten also im Magnetfeld auf in die  $(2l+1)$  *Zeeman-Komponenten* (siehe Abb. 4.12), deren Abstand  $\mu_B B$  beträgt.

Mit Hilfe des Bohrschen Magnetons können wir (4.6.6) wie folgt schreiben:

$$\frac{\mu_l}{\mu_B} = g_l \frac{\mathbf{L}}{\hbar}. \quad (4.6.13)$$

Das heißt, das Verhältnis des magnetischen Moments in Einheiten von  $\mu_B$  zum Bahndrehimpuls in Einheiten von  $\hbar$  ist  $g_l = 1$ . Das bedeutet, dass der Bahn- $g$ -Faktor oder das *gyromagnetische Verhältnis* der Bahnbewegung des Elektrons eins ist, wogegen der Spin- $g$ -Faktor des Elektrons  $g_s \simeq 2$  ist (vergleiche Abschnitt 3.4).

Wir können zusammenfassen:

Die zu einer Quantenzahl  $l$  gehörenden  $(2l+1)$  entarteten Energieniveaus spalten in einem äußeren Magnetfeld aufgrund des mit dem Bahndrehimpuls  $|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  verknüpften magnetischen Moments auf. Dieser Effekt heißt normaler Zeemann-Effekt.

Wir wollen darauf hinweisen, dass wir den Spin bisher völlig vernachlässigt haben und deshalb die gezogenen Schlüsse nur für Singulett-Niveaus ( $S = 0$ ) gilt. Bei Berücksichtigung des Spins wird das Verhalten komplexer (siehe Abschnitt 4.7).

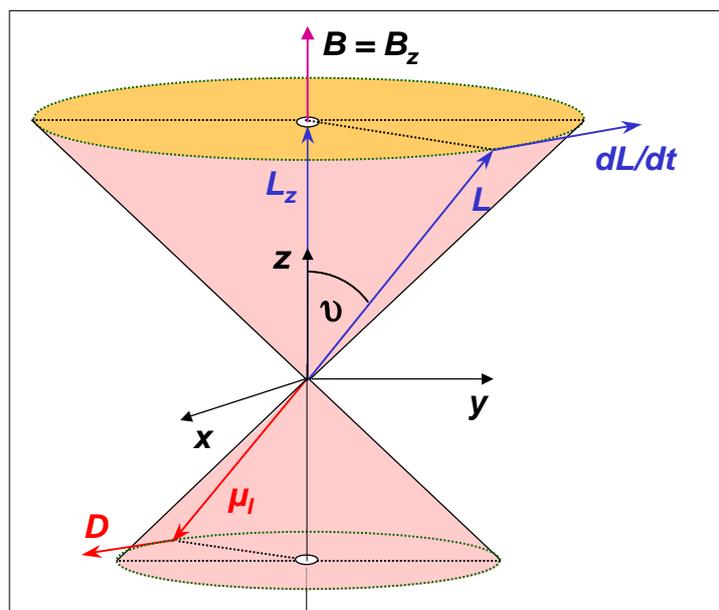


Abbildung 4.13: Zur Veranschaulichung des Zeeman-Effekts: Klassische Präzession von Drehimpuls  $\mathbf{L}$  und magnetischem Moment  $\mu_l$  um die Feldrichtung. Im Gegensatz zu einem klassischen Drehimpuls darf die  $z$ -Komponente des quantenmechanischen Drehimpulses allerdings nur diskrete Werte  $L_z = m\hbar$  annehmen.

### Präzessionsbewegung

Da durch das äußere Magnetfeld die Kugelsymmetrie des Coulomb-Potenzials gebrochen wird, bleibt der Drehimpuls nicht mehr zeitlich konstant. Wie auf den elektrischen Dipol im homogenen elektrischen Feld so wirkt auf den magnetische Dipol im homogenen magnetischen Feld ein Drehmoment

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\mu}_l \times \mathbf{B} , \quad (4.6.14)$$

das senkrecht sowohl auf  $\boldsymbol{\mu}_l$  als auch auf  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z = B)$  steht. Das Drehmoment führt in vollständiger Analogie zur mechanischen Kreiselbewegung zur Präzession der Dipolachse  $\boldsymbol{\mu}_l$  um die Feldrichtung  $\mathbf{B}$ , d.h. um die  $z$ -Achse (siehe Abb. 4.13). Bei der Präzessionsbewegung bleibt die  $L_z$ -Komponente des Drehimpulses erhalten, der Vektor  $\mathbf{L}$  präzediert um die  $z$ -Achse auf einem Kegel mit dem Öffnungswinkel  $\cos \vartheta = L_z/|\mathbf{L}|$ .

Für die Präzessionsfrequenz erhalten wir

$$\omega_L = \frac{|\mathbf{D}|}{|\mathbf{L}| \sin \vartheta} = \frac{|\boldsymbol{\mu}_l| |\mathbf{B}| \sin \vartheta}{|\mathbf{L}| \sin \vartheta} = \frac{e}{2m_e} B = g_l \frac{\mu_B B}{\hbar} , \quad (4.6.15)$$

Die Präzessionsfrequenz wird als *Larmorfrequenz* des Elektrons bezeichnet und beträgt 87.94 GHz/Tesla. Wie aus (4.6.15) abzulesen ist, hängt die Larmorfrequenz nicht von der relativen Einstellung des magnetischen Moments  $\boldsymbol{\mu}_l$  zum Magnetfeld  $\mathbf{B}$ , d.h. nicht vom Winkel  $\vartheta$  ab.

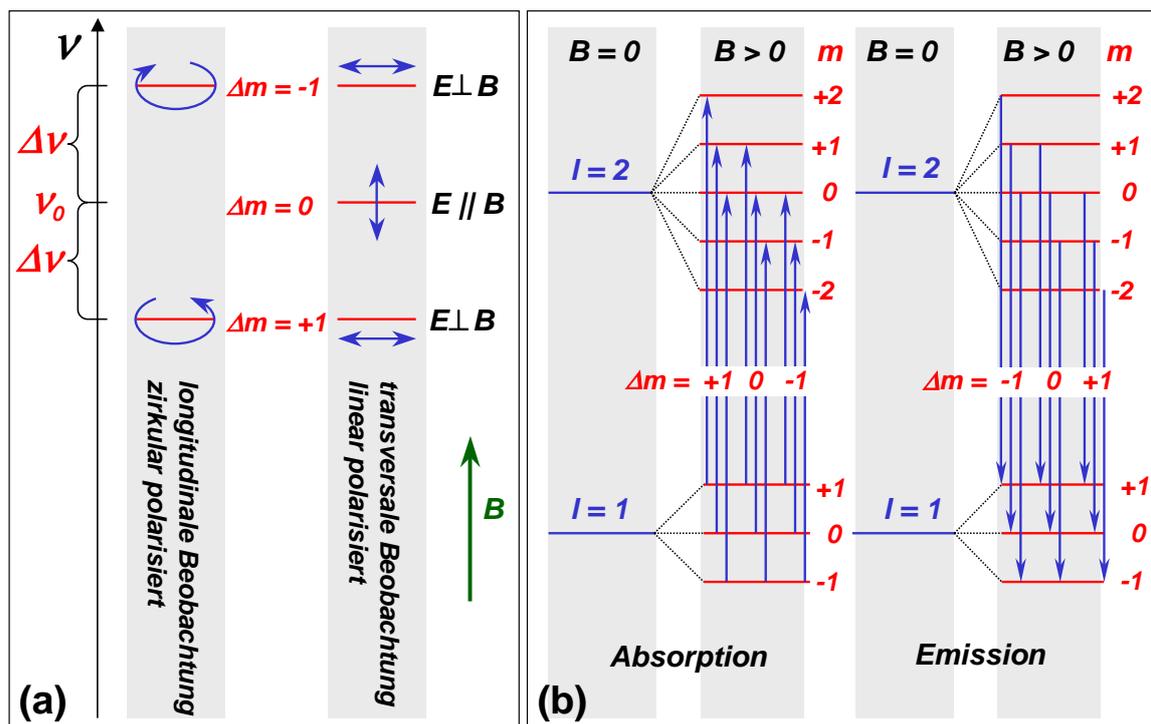


Abbildung 4.14: Normaler Zeeman-Effekt: (a) Aufspaltungsbild und Polarisation einer Spektrallinie mit der Mittenfrequenz  $\nu_0$  bei transversaler und longitudinaler Beobachtungsrichtung. (b) Termschema für Zeeman-Übergänge mit  $\Delta m = \pm 1$  in Absorption und Emission.

Dieses Verhalten liegt in der Antiparallelität von  $\mu_l$  und  $\mathbf{L}$  begründet. Diese Antiparallelität<sup>16</sup> ist bei Dipolfeldern, die durch die Bewegung von negativen Ladungen auf geschlossenen Bahnen erzeugt wird, zwingend.

### Polarisation der Spektrallinien

Wir haben in Physik III gelernt, dass Photonen einen Drehimpuls von  $\pm\hbar$  für rechts- ( $\sigma^+$ ) und linkszirkular ( $\sigma^-$ ) polarisiertes Licht besitzen. Fällt ein zirkular polarisiertes Photon in  $z$ -Richtung auf ein Atom im Magnetfeld  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ , so haben bei  $\sigma^+$ -Polarisation alle Photonen den Drehimpuls  $+\hbar$  und bewirken deshalb bei ihrer Absorption eine Änderung des atomaren Drehimpulses um  $L_z = +\hbar$ . Das bedeutet, dass zwischen den atomaren Zuständen nur Übergänge mit  $\Delta m = m_k - m_i = +1$  auftreten. Bei  $\sigma^-$ -Polarisation werden entsprechend nur Übergänge mit  $\Delta m = -1$  induziert. Die gleiche Argumentation können wir auf die Emission anwenden. Beobachtet man die Emission in Richtung des Magnetfeldes, so treten die beiden  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -zirkular polarisierten Komponenten auf. Beobachtet man die Emission senkrecht zur Feldrichtung, so treten drei linear polarisierte Komponenten ( $\pi$ -Polarisation) auf: Eine unverschobene mit dem  $\mathbf{E}$ -Vektor parallel zu  $\mathbf{B}$  und zwei verschobene mit  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$  (siehe Abb. 4.14a). Eine genauere Erklärung folgt in Abschnitt 6.4.2 bei der Erklärung der Auswahlregeln für Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus.

Die Zeeman-Aufspaltung ist nach (4.6.11) unabhängig von den Quantenzahlen  $n, l$ , das heißt, alle atomaren Zustände sollten die gleiche Aufspaltung  $\Delta E = \mu_B B$  und damit den gleichen Abstand zwischen den Zeeman-Komponenten zeigen. Daraus folgt, dass jede Spektrallinie beim Übergang von  $(n_k, l_k)$  nach  $(n_i, l_i)$  immer in drei Zeeman-Komponenten mit  $\sigma^+$ -,  $\sigma^-$ - und  $\pi$ -Polarisation aufspalten sollte. Der Frequenzabstand der drei Linien ist jeweils  $\Delta\nu = \Delta E/h = \mu_B B/h$  (siehe Abb. 4.14b).

<sup>16</sup>Bei positiven Ladungen finden wir eine parallele Kopplung.

### 4.6.2 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung

Wir wollen in diesem Abschnitt kurz diskutieren, wie wir das oben diskutierte Problem Wasserstoffatom in einem äußeren Magnetfeld quantenmechanisch beschreiben können. Für eine quantenmechanische Beschreibung müssen wir zunächst den Hamilton-Operator aufstellen. Aus der klassischen Physik wissen wir, dass wir die Energie eines Teilchen mit der Ladung  $-e$  bei Anwesenheit eines Feldes aus derjenigen ohne Feld erhalten, indem wir den Impuls  $\mathbf{p}$  durch  $\mathbf{p} + e\mathbf{A}$  ersetzen:

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A} . \quad (4.6.16)$$

Hierbei ist  $\mathbf{A}$  das Vektorpotenzial der elektromagnetischen Felder bezeichnet.<sup>17</sup> Aus  $\mathbf{A}$  lässt sich das magnetische Feld als

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.6.17)$$

ableiten. Nach unserer Übersetzungsregel ist deshalb der quantenmechanische Hamilton-Operator für ein Teilchen ohne Spin durch

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{p} + e\hat{A})^2 + \hat{V}(r) \quad (4.6.18)$$

gegeben. Hierbei ist  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  eine gewöhnliche Funktion von Ort und Zeit. Operatoreigenschaften kommen dem Vektorpotenzial nur insofern zu, als der Ortsvektor, von dem es abhängt, ein Operator ist, der allerdings in der Ortsdarstellung diagonal ist. Da  $\hat{r}$  und  $\hat{p}$  nicht vertauschen, kommutiert auch  $\hat{A}$  nicht mit  $\hat{p}$  und man muss bei der Ausführung des Quadrats auf die Reihenfolge achten.

Führt man das Quadrat explizit aus, indem man die Vertauschungsrelationen von  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  und  $\hat{r}$  beachtet, so erhält man

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e\hbar}{i2m_e} \left[ 2\hat{A} \cdot \nabla + \nabla \cdot \hat{A} \right] + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2 + \hat{V}(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e}{m_e} \hat{A} \cdot \hat{p} + \frac{e\hbar}{i2m_e} \nabla \cdot \hat{A} + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2 + \hat{V}(r) . \end{aligned} \quad (4.6.19)$$

Für  $\mathbf{A}$  wählen wir<sup>18</sup>

<sup>17</sup>Das elektromagnetische Feld ist hier noch nicht quantisiert, d.h. diese Theorie erlaubt es nicht, die Emission und Absorption von Lichtquanten im Detail zu beschreiben. Deshalb ist  $\mathbf{A}$  auch kein Operator, der auf das elektromagnetische Feld wirkt (im Sinne der Photonenerzeugung und Vernichtung).

<sup>18</sup>Wir haben es hier mit einem Eichproblem zu tun, d.h. mit der Tatsache, dass  $\mathbf{A}$  nicht eindeutig definiert ist.

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{B}, \quad (4.6.20)$$

so dass die Bedingungen

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.6.21)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (4.6.22)$$

beide erfüllt sind. Setzen wir das Vektorpotenzial in (4.6.19) ein, so erhalten wir die Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e}{m_e} \hat{A} \cdot \hat{p} + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2 + \hat{V}(r) \right] \Psi = E\Psi. \quad (4.6.23)$$

Für den speziellen Fall  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z = B)$  haben wir das Vektorpotenzial

$$\mathbf{A} = -\frac{B}{2} y \hat{\mathbf{x}} + \frac{B}{2} x \hat{\mathbf{y}}. \quad (4.6.24)$$

Setzen wir dieses Vektorfeld in (4.6.19) ein, so folgt die Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e}{2m_e} B \hat{L}_z + \frac{e^2 B^2}{8m_e} (x^2 + y^2) + \hat{V}(r) \right] \Psi = E\Psi, \quad (4.6.25)$$

wobei wir die Identität

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (4.6.26)$$

verwendet haben. Bei genügend kleinen Magnetfeldern kann man den in  $B$  quadratischen Term gegenüber dem Glied mit  $L_z$  vernachlässigen.<sup>19</sup> Damit bleiben aber die Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}$  weiterhin Lösungen der Schrödinger-Gleichung (da  $[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$ )

<sup>19</sup>Dies gilt natürlich nur dann, wenn dieses Glied nicht Null ist, d.h. für  $m \neq 0$ .

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}(r) \right] \Psi + \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z \Psi = E_n \Psi + \frac{eB}{2m_e} m \hbar \Psi . \quad (4.6.27)$$

Die Entartung des  $l$ -Raums wird allerdings aufgehoben, d.h.

$$E = E_{n,l,m} = E_{n,l} + \frac{e\hbar}{2m_e} B m = E_{n,l} + \mu_B B m , \quad (4.6.28)$$

wobei  $E_{n,l}$  die Energie des ungestörten Systems bezeichnet. Wir haben also das semiklassische Ergebnis des normalen Zeeman-Effekts reproduziert.

Wir wollen hier noch einmal auf die Bedeutung von  $m$  als den bestimmenden Faktor der komplexen Phase  $e^{im\phi}$  der Wellenfunktionen hinweisen. Dies ist äquivalent zur Bedeutung von  $\mathbf{k}$  im Zusammenhang mit dem komplexen Phasenfaktor  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  der Wellenfunktionen freier Teilchen. Während  $\hbar\mathbf{k}$  dem Erwartungswert des linearen Impulsoperators  $\mathbf{p}$  entspricht, gibt  $m\hbar$  den Erwartungswert des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  an. Ein direktes intuitives Verständnis der Aufspaltung ist dadurch erschwert.

## 4.7 Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt

In Abschnitt 4.6 haben wir den normalen Zeeman-Effekt diskutiert. Als zentrales Ergebnis hatten wir erhalten, dass die Spektrallinien in einem äußeren Feld in die verschiedenen Zeeman-Komponenten aufspalten, wobei die Aufspaltung unabhängig von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  war. Diese *normale Aufspaltung* gilt aber nur für Zustände, deren Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i = 0$  ist (z.B. bei Atomen mit zwei Elektronen, deren Spins antiparallel koppeln, da wir bei der Diskussion in Abschnitt 4.6 den Spin gar nicht berücksichtigt haben). Wir wollen nun eine genauere Diskussion führen, wobei wir insbesondere den Spin explizit mit berücksichtigen. Alle Niveaus mit nicht verschwindendem Spin zeigen im Magnetfeld eine wesentlich kompliziertere Linienaufspaltung, die die historisch entstandene Bezeichnung *anomaler Zeeman-Effekt* trägt.

Ohne Magnetfeld bleibt der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  in einem kugelsymmetrischen Potenzial zeitlich konstant. Wir haben gesehen, dass dann  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  um die Richtung von  $\mathbf{J}$  präzedieren müssen (siehe Abb. 4.3b). Wird nun ein kleines äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z = B)$  eingeschaltet, so präzediert das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}_j$  und damit auch  $\mathbf{J}$  um die  $z$ -Achse (siehe Abb. 4.15a).

### 4.7.1 Der anomale Zeeman-Effekt

Wir müssen nun die Größe des externen Magnetfeldes mit der Größe des durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeldes vergleichen. Wir betrachten zuerst den Fall, dass letzteres viel größer ist als das externe Feld, d.h. die Zeeman-Aufspaltung soll viel kleiner sein als die Feinstruktur-Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung. In diesem Fall bleibt die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  erhalten, das heißt, der Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

mit

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$

bleibt im äußeren Magnetfeld dem Betrag nach erhalten. Seine Richtung ist aber nicht mehr fest, weil das mit  $\mathbf{J}$  verknüpfte magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}_j = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s$  im Magnetfeld ein Drehmoment

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\mu}_j \times \mathbf{B} \tag{4.7.1}$$

erfährt. Wegen

$$\boldsymbol{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{L} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{S} \tag{4.7.2}$$

folgt

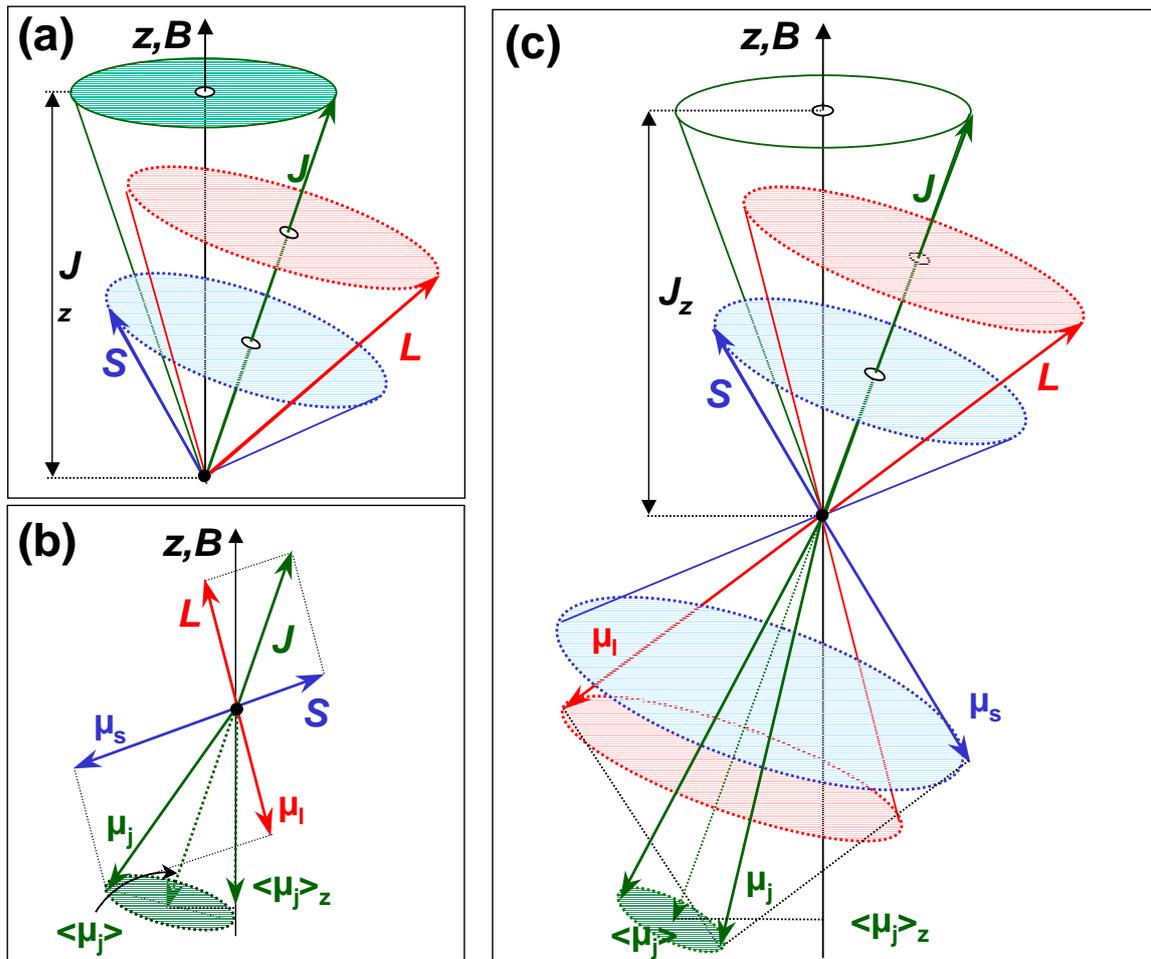


Abbildung 4.15: (a) Präzession von  $\mathbf{J}$  um die  $z$ -Achse in einem äußeren Magnetfeld. (b) Vektorielle Zusammensetzung des Drehimpulses und des von ihm erzeugten magnetischen Moments. (c) Präzession aller magnetischen Momente und Drehimpulse um die Magnetfeldrichtung.

$$\mu_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_l \mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \tag{4.7.3}$$

oder

$$\frac{|\mu_s|}{|\mu_l|} = \frac{g_s}{g_l} \frac{|\mathbf{S}|}{|\mathbf{L}|} . \tag{4.7.4}$$

Da  $g_s \neq g_l$ , stellen wir fest (siehe Abb. 4.15b):

Obwohl  $\mu_l$  stets antiparallel zu  $\mathbf{L}$  und  $\mu_s$  stets antiparallel zu  $\mathbf{S}$  steht, kann  $\mu_j$  nicht antiparallel zu  $\mathbf{J}$  gerichtet sein.

Ohne äußeres Magnetfeld ist  $\mathbf{J}$  nach Betrag und Richtung zeitlich konstant. Da  $\mathbf{S}$  in dem durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeld präzediert, muss  $\mu_j$  um die Richtung von  $\mathbf{J}$  präzedieren. Sein zeitlicher Mittelwert ist durch die Projektion von  $\mu_j$  auf  $\mathbf{J}$  gegeben (siehe Abb. 4.15b):

$$\begin{aligned}
\langle \mu_j \rangle &= \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \\
&= -\frac{\mu_B}{\hbar} \left( g_l \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + g_s \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) .
\end{aligned} \tag{4.7.5}$$

Da  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , folgt

$$\begin{aligned}
\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} &= \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2] \\
&= \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)]
\end{aligned} \tag{4.7.6}$$

und

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)] . \tag{4.7.7}$$

Damit können wir (4.7.5) unter Benutzung von  $g_l = 1$  und  $g_s \simeq 2$  als

$$\begin{aligned}
\langle \mu_j \rangle &= -\mu_B \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2\sqrt{j(j+1)}} \\
&= g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} \\
&= g_j \mu_B \frac{|\mathbf{J}|}{\hbar}
\end{aligned} \tag{4.7.8}$$

schreiben. Dabei ist der *Landé-Faktor*<sup>20</sup> definiert durch

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} . \tag{4.7.9}$$

Wir sehen, dass wir für  $s = 0$  und damit  $\mathbf{J} = \mathbf{L}$ , d.h. für einen reinen Bahnmagnetismus,  $g_j = 1$  erhalten. Andererseits erhalten wir für  $l = 0$  und damit  $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ , d.h. für einen reinen Spinmagnetismus,  $g_j = 2$ . Tragen sowohl Bahndrehimpuls und Spin zum magnetischen Moment bei, so liegt  $g_j$  zwischen 1 und 2.

Wir betrachten nun die Situation mit externem Magnetfeld. Der Gesamtdrehimpuls kann nur die Projektionen

$$J_z = m_j \hbar \quad \text{mit} \quad -j \leq m_j \leq +j$$

<sup>20</sup>Der Faktor  $g_j$  wurde von Landé empirisch aus der Aufspaltung der Spektren im Magnetfeld gefunden. Dies gab den Anlass zum Bild der Vektoraddition der Drehimpulse  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  gemäß den hier diskutierten Regeln des Vektorgerüstmodells.

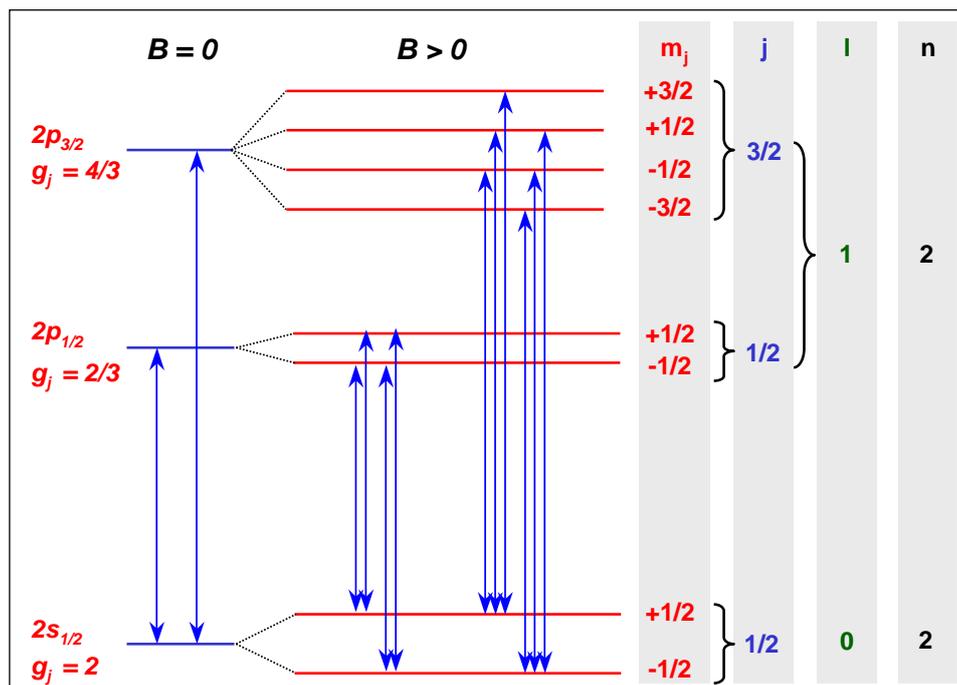


Abbildung 4.16: Zeeman-Aufspaltung für die Zustände  $1s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  des Wasserstoffs.

annehmen. Deshalb ist die  $z$ -Komponente des mittleren magnetischen Moments  $\langle \mu_j \rangle$  gegeben durch

$$\langle \mu_j \rangle_z = -m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \tag{4.7.10}$$

und die Zusatzenergie im Magnetfeld

$$\Delta E_{m_j} = -\langle \mu_j \rangle_z B = m_j g_j \mu_B B . \tag{4.7.11}$$

Damit erhalten wir die Aufspaltung zwischen zwei benachbarten Zeeman-Komponenten zu

$$\Delta E_{m_j, m_j \pm 1} = g_j \mu_B B . \tag{4.7.12}$$

Aus (4.7.12) können wir folgendes schließen:

Da der Landé-Faktor  $g_j$  vom Zustand  $(j, l)$  abhängt, ist die Aufspaltung für Niveaus mit unterschiedlichen Quantenzahlen  $(j, l)$  im Gegensatz zum normalen Zeeman-Effekt verschieden. Das Aufspaltungsbild ist somit beim anomalen Zeeman-Effekt komplizierter.

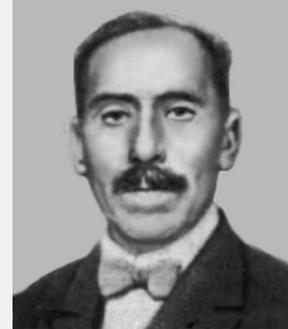
Im Allgemeinen gibt es im Gegensatz zum normalen Zeeman-Effekt mehr als drei Linien. Als Beispiel ist in Abb. 4.16 die Zeeman-Aufspaltung für die  $1s_{1/2}$ -,  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Zustände des Wasserstoffs gezeigt. Man erhält für den Übergang  $s_{1/2} \rightarrow p_{1/2}$  vier und für den Übergang  $s_{1/2} \rightarrow p_{3/2}$  sechs Zeeman-Komponenten.<sup>21</sup>

<sup>21</sup>Eine genaue Erklärung der Auswahlregeln erfolgt erst später in Kapitel 6.

**Friedrich Louis Carl Heinrich Paschen (1865 - 1947):**

**Friedrich Paschen** wurde am 22. Januar 1865 in Schwerin geboren.

Von 1884 bis 1888 studierte er erst an der Universität Berlin und dann in Strassburg, wo er 1888 promovierte. Anschließend war er als Assistent an der Akademie in Münster beschäftigt. 1901 wechselte er an die Technische Hochschule Hannover und wurde dort 1895 Privatdozent. Diese Stelle hielt er inne bis er 1901 einen Ruf als ordentlicher Professor nach Tübingen erhielt. Er konstruierte hochempfindliche Galvanometer und Quadrantenelektrometer. Er befasste sich hauptsächlich mit spektroskopischen Untersuchungen und dehnte 1908 die Balmerische Formel auf die von ihm entdeckte infrarote Spektralserie des Wasserstoffspektrums aus (Paschen-Serie). Er führte Wellenlängenmessungen der Spektrallinien des Wasserstoffs und Heliums durch und entdeckte 1912 zusammen mit Ernst Back (1881 - 1959) den nach ihnen benannten, in starken magnetischen Feldern auftretenden Paschen-Back-Effekt. 1916 bestimmte er experimentell die Rydberg-Konstante. Von 1924 bis 1933 war er Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Charlottenburg und von 1925 - 1947 Honorarprofessor an der Universität Berlin. Friedrich Paschen verstarb am 25. Februar 1947 in Potsdam.

**4.7.2 Der Paschen-Back-Effekt**

Wir haben bisher den Fall betrachtet, dass die Größe des durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeldes viel größer ist als das externe Feld. In diesem Fall bleibt die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  erhalten. Zum Beispiel beträgt im Falle des Natriumatoms die Spin-Bahn-Aufspaltung der  $3p$ -Niveaus  $17 \text{ cm}^{-1}$ , während die Zeeman-Aufspaltung mit etwa  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  pro Tesla zu Buche schlägt. Man benötigt also sehr starke Felder, um in den Bereich der Spin-Bahn-Aufspaltung vorzudringen. Das externe Feld kann deshalb meist als schwach betrachtet werden und die Eigenzustände des Natriumatoms sind daher hauptsächlich durch die Spin-Bahn-Kopplung bestimmt, was die Beschreibung der Zeeman-Aufspaltung durch einen Landéschen  $g_j$ -Faktor ermöglicht.

Da die Spin-Bahn-Aufspaltung der Kernladung zur vierten Potenz proportional ist (siehe (4.3.25)), wird die verwendete Näherung umso schlechter, je leichter die Kerne sind. Im Falle des Wasserstoffatoms beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung nur einige  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Zeeman-Aufspaltung in Feldern von weniger als einem Tesla entspricht. In einem genügend starken äußeren Magnetfeld stellt sich nun die Situation anders dar. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist jetzt schwächer als die Wechselwirkung der beiden Momente  $\mu_l$  und  $\mu_s$  mit  $\mathbf{B}$ . Wir wollen in der folgenden Betrachtung die Spin-Bahn-Wechselwirkung als eine vernachlässigbar kleine Korrektur betrachten. In diesem Fall orientieren sich  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  unabhängig voneinander gegenüber der  $z$ -Achse gemäß den Quantisierungsregeln  $L_z = m_l \hbar$  und  $S_z = m_s \hbar$ . Die Spin-Bahn-Kopplung ist durch die Wirkung des starken äußeren Feldes aufgebrochen, der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  ist somit nicht mehr definiert. Wir haben es dann mit einem System zu tun, dass durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \hat{V}(r) . \quad (4.7.13)$$

und die magnetische Zusatzenergie

$$\Delta E_{\text{PB}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} [g_l \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + g_s \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}] \quad (4.7.14)$$

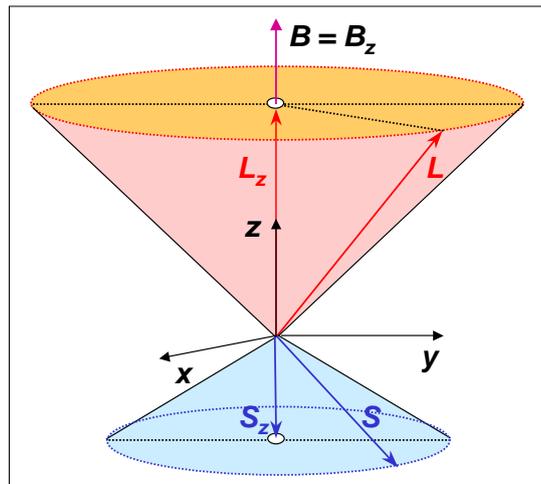


Abbildung 4.17: Zur Veranschaulichung des Paschen-Back-Effekts: Im starken Magnetfeld bricht die Spin-Bahn-Kopplung auf.  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  liegen jeweils auf einem Kegelmantel um die  $z$ -Achse und sind nicht mehr zu einem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  gekoppelt. Gezeigt ist die Situation  $m_l = 1$  und  $m_s = -1/2$ .

bestimmt wird. Der Zustand des Elektrons wird dann durch die Quantenzahlen  $n, l$  und deren Orientierungsquantenzahlen  $m_l$  und  $m_s$  beschrieben. Die Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  sind dagegen keine guten Quantenzahlen mehr. Das heißt, die Quantenzahlen  $(n, l, m, m_s)$  sind, wie im Falle ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, gute Quantenzahlen. Im klassischen Vektormodell präzedieren sowohl  $\mathbf{L}$  als auch  $\mathbf{S}$  um die Feldrichtung (siehe Abb. 4.17). Man spricht vom *Paschen-Back-Effekt*.

Die Energieeigenwerte  $E_n$  von  $\hat{H}$  sind auf Grund der Wechselwirkung im starken Magnetfeld um die Zusatzenergie

$$\Delta E_{\text{PB}} = (g_l m + g_s m_s) \mu_B B \quad (4.7.15)$$

verschoben. Man kann schnell nachvollziehen, dass sich im Vergleich zum schwachen Magnetfeld nichts an der Gesamtzahl der magnetischen Terme ändert. Allerdings ist nun die Aufspaltung nicht mehr äquidistant.

Wir wollen uns die Physik des Paschen-Back-Effekts am Beispiel des Natriumatoms verdeutlichen (siehe Abb. 4.18):

- Da die  $j$ -Quantenzahl nicht mehr definiert ist, sind die ungestörten Bohrschen Zustände  $3s$  und  $3p$  Ausgangspunkt der Betrachtungen.
- Der  $3s$ -Zustand spaltet wegen  $m = 0$  und  $m_s = \pm 1/2$  in zwei Niveaus auf. Die Energiedifferenz ist  $\Delta E_{\text{magn}} = g_s \mu_B B \simeq 2 \mu_B B$ .
- Im  $3p$  Zustand gibt es sechs verschiedene Kombinationen von  $m = 0, \pm 1$  und  $m_s = \pm 1/2$ . Die Energiedifferenzen zwischen diesen Zuständen sind entweder  $\Delta E_{\text{magn}} = g_l \mu_B B$  oder  $\Delta E_{\text{magn}} = \frac{1}{2} g_s \mu_B B$  bzw. eine Kombination von beiden Ausdrücken. Da aber  $g_l \mu_B B \simeq \frac{1}{2} g_s \mu_B B \simeq \mu_B B$ , erhalten wir, wie beim Zeeman-Effekt, äquidistante Niveaus. Die Äquidistanz ist aber eine mehr oder minder zufällige Folge der Tatsache, dass  $g_s \simeq 2$ .

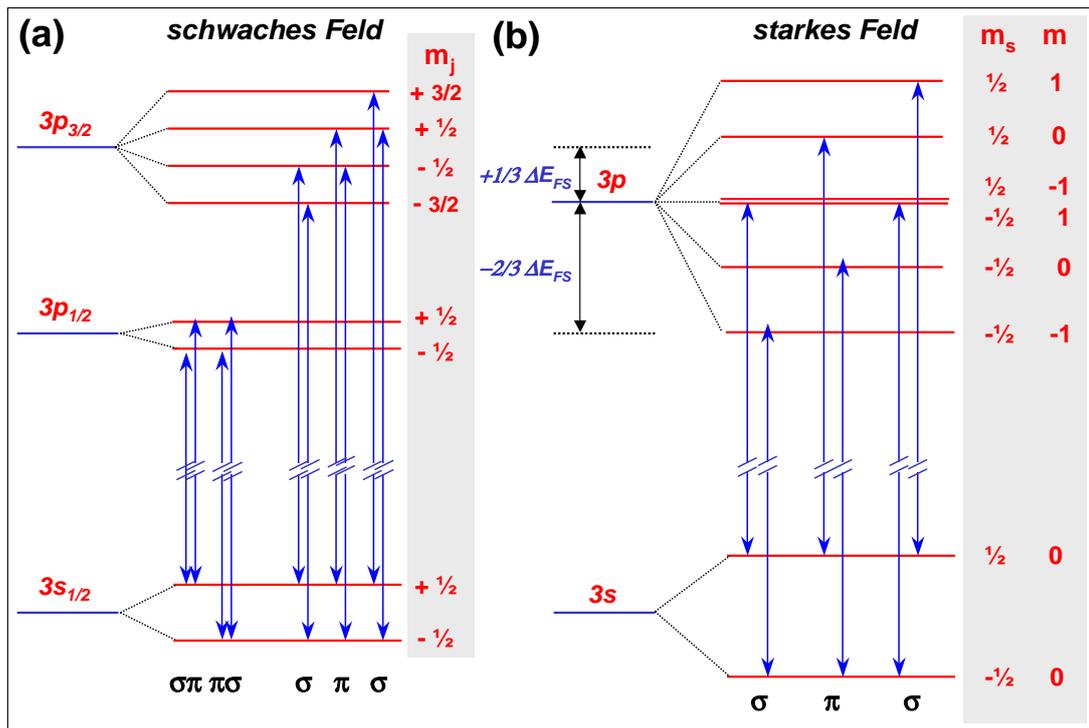


Abbildung 4.18: Paschen-Back-Effekt beim Natriumatom: (a) Situation bei schwachem Magnetfeld: Anomaler Zeeman-Effekt. (b) Niveaufspaltung im starken Magnetfeld: Paschen-Back-Effekt. Zum Vergleich ist die Feinstrukturaufspaltung (vergrößert) gezeigt.

- Ein optischer Übergang kann in erster Näherung den Spin nicht umkehren (kein Spin-Flip). Deshalb muss  $\Delta m_s = 0$  gelten. Dies führt zusammen mit  $\Delta m = 0, \pm 1$  zu sechs Übergängen, von denen jeweils zwei energetisch zusammenfallen.<sup>22</sup>

Die Situation im Übergangsbereich, in dem die Spin-Bahn-Aufspaltung etwa gleich groß wie die Zeeman-Aufspaltung ist, ist nicht einfach zu behandeln und soll hier nicht diskutiert werden. Die Eigenfunktionen lassen sich hier nur numerisch berechnen.

<sup>22</sup>Eine genaue Diskussion der Auswahlregeln erfolgt in Kapitel 6.

## 4.8 Vertiefungsthema: Das Wasserstoffatom im elektrischen Feld: Der Stark Effekt

Wenn Atome ein permanentes elektrische Dipolmoment  $\mathbf{p}_{el}$  besitzen, so spalten die Niveaus mit dem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  ähnlich zum Zeeman-Effekt im Magnetfeld in einem äußeren elektrischen Feld in  $2(J+1)$  Komponenten auf.

Ohne äußeres elektrisches Feld ist der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  zeitlich konstant, so dass  $\mathbf{p}_{el}$  um  $\mathbf{J}$  präzediert und die gemittelte Größe

$$\langle \mathbf{p}_{el} \rangle = |\mathbf{p}_{el}| \cos \beta = |\mathbf{p}_{el}| \frac{q}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (4.8.1)$$

hat, wobei  $q\hbar$  die Projektion von  $\mathbf{J}$  auf die Richtung von  $\mathbf{p}_{el}$  ist. Im elektrischen Feld präzediert nun  $\mathbf{p}_{el}$  und damit auch  $\mathbf{J}$  um die Feldrichtung. Die Projektion von  $\mathbf{p}_{el}$  in Feldrichtung ist dabei  $p\hbar$ .

Die Energieverschiebung der Terme ergibt sich mit der Energie  $-\mathbf{p}_{el} \cdot \mathbf{E}$  eines elektrischen Dipols im elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  zu

$$\Delta E_{el} = -\langle \mathbf{p}_{el} \rangle \cdot \mathbf{E} = -|\mathbf{p}_{el}| \frac{q \cdot p}{\sqrt{J(J+1)}} |\mathbf{E}| . \quad (4.8.2)$$

Wir sehen, dass die Energieverschiebung proportional zur elektrischen Feldstärke ist, wir sprechen vom *linearen Stark-Effekt*.

Auch ohne permanentes Dipolmoment wird durch ein elektrisches Feld die Elektronenhülle eines Atoms polarisiert und es entsteht ein induziertes Dipolmoment

$$\mathbf{p}_{el}^{ind} = \alpha \mathbf{E} , \quad (4.8.3)$$

wobei  $\alpha$  die Polarisierbarkeit ist. Wie wir in Physik III gesehen haben, ist  $\alpha$  im Allgemeinen ein Tensor. Das induzierte Dipolmoment zeigt deshalb nicht notwendigerweise in die gleiche Richtung wie  $\mathbf{E}$ , sondern schließt mit  $\mathbf{E}$  einen Winkel  $\gamma$  ein. Die Energieverschiebung im elektrischen Feld erhalten wir damit zu

$$\Delta E_{el} = -|\mathbf{p}_{el}^{ind}| \cdot \mathbf{E} = (\alpha \cdot \mathbf{E}) \cdot \mathbf{E} = -|\mathbf{p}_{el}^{ind}|^2 \cdot E^2 \cdot \cos \gamma . \quad (4.8.4)$$

Wir sehen, dass die Verschiebung proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, wir sprechen vom *quadratischen Stark-Effekt*. Auf eine quantenmechanische Berechnung des linearen und quadratischen Stark-Effekts wollen wir hier nicht eingehen. Sie liefert prinzipiell das klassische Ergebnis. Insgesamt spielt der Stark-Effekt gegenüber den magnetischen Aufspaltungen eine untergeordnete Rolle.

Für das Wasserstoffatom (und wasserstoffähnliche Atome wie  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  etc.) sind die Terme mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  aber unterschiedlicher Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  energetisch entartet. Dies führt dazu, dass für diese Atome ein linearer Stark-Effekt beobachtet wird. Die Wellenfunktionen der entarteten Zustände mischen so, dass ein permanentes elektrisches Dipolmoment entsteht.

## 4.9 Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms

Wir haben in den vorangegangenen Abschnitten gesehen, dass das Termschema des Wasserstoffatoms doch wesentlich komplizierter ist, als wir ursprünglich aufgrund des Bohrschen Atommodells angenommen hatten. Wir wollen in diesem Abschnitt die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Effekte zusammenfassen und das vollständige Termschema des Wasserstoff zusammenstellen.

Ausgangspunkt war die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das kugelsymmetrische Coulomb-Potenzial. Ohne Berücksichtigung des Spins haben wir für jede *Hauptquantenzahl*  $n$  insgesamt  $n^2$  verschiedene Wellenfunktionen erhalten, die für jeden Energieeigenwert  $E_n$  genau  $n^2$  verschiedene räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für ein Elektron ergaben. Jede dieser Wellenfunktionen

$$\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

wird eindeutig durch die *Hauptquantenzahl*  $n$ , die *Bahndrehimpulsquantenzahl*  $l$  und die *Orientierungsquantenzahl*  $m$  charakterisiert.

Durch Einführen des Spins haben wir die Gesamtwellenfunktion

$$\Phi(\mathbf{r}, m_s) = \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) \cdot \tau_{m_s} \quad (4.9.1)$$

erhalten, die als weitere Quantenzahl die Spinorientierungsquantenzahl  $m_s$  enthält. Diese kann für ein einzelnes Elektron genau die zwei Werte  $\pm 1/2$  annehmen. Wir haben die Zustände auch mit  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  charakterisiert. Die Zahl der Zustände für eine Hauptquantenzahl  $n$  hat sich dadurch auf  $2n^2$  erhöht. Wir haben insgesamt gesehen, dass zu jedem Elektronenzustand, der eindeutig durch die Quantenzahlen  $n, l, m, m_s$  charakterisiert ist, genau eine Wellenfunktion (4.9.1) gehört.

Durch Kopplung des Bahndrehimpulses  $\mathbf{L}$  und des Spins  $\mathbf{S}$  des Elektrons zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  des Elektrons sind die Quantenzahlen  $m$  und  $m_s$  keine guten Quantenzahlen mehr und müssen durch  $j$  und  $m_j$  ersetzt werden. Die Zahl der Zustände pro Hauptquantenzahl bleibt dadurch unverändert. Durch die Kopplung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  des Elektrons mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  zu dem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  des Atoms haben sind wiederum die Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  keine guten Quantenzahlen mehr und müssen durch  $f$  und  $m_f$  ersetzt werden.

Wir haben gesehen, dass ohne Berücksichtigung des Kernspins und der Lamb-Verschiebung beim Wasserstoffatom alle Niveaus mit gleichen Quantenzahlen  $(n, j)$  entartet sind, da sich die Termverschiebungen für gleiche  $j$  aber unterschiedliche  $l$  infolge der relativistischen Massenzunahme und der Spin-Bahn-Kopplung gerade kompensieren. Diese Entartung wird durch die Hyperfeinwechselwirkung aufgehoben, weil die Hyperfeinwechselwirkungskonstante  $A$  von der räumlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen und damit von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  abhängt.

In einem äußeren Feld spaltet jeder Atomzustand  $(n, l, j, m_j)$  ohne Berücksichtigung des Kernspins in  $2j + 1$  Zeeman-Komponenten auf, deren Abstand vom Landé-Faktor  $g_j$  abhängt und deshalb im allgemeinen für die verschiedenen Zustände  $(n, l, j, m_j)$  unterschiedlich ist.

Berücksichtigt man den Kernspin, so muss die Kopplung des Gesamtdrehmoments  $\mathbf{J}$  des Elektrons mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  zum Gesamtdrehmoment  $\mathbf{F}$  des Atoms berücksichtigt werden. Man muss dann zur Beschreibung der Zustände die neuen Quantenzahlen  $(n, l, f, m_f)$  benutzen. In einem äußeren Feld erhält

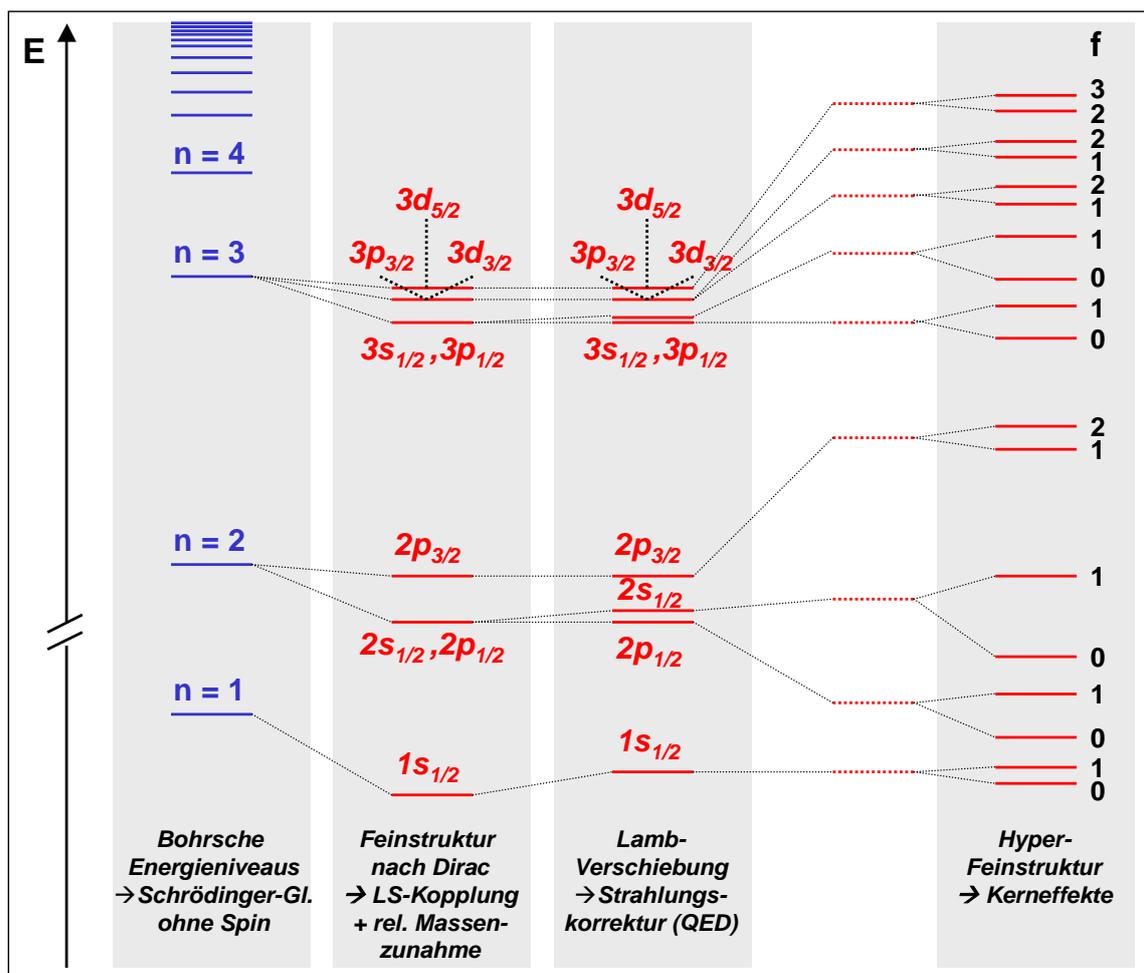


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

man wiederum eine Aufspaltung der Zustände. Ist diese Zeeman-Aufspaltung klein gegenüber der Hyperfeinaufspaltung  $\Delta E_{\text{HFS}}$  (kleine Felder), so bleibt die Kopplung von  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  zu  $\mathbf{F}$  auch im Magnetfeld bestehen. Der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  hat damit insgesamt  $2f + 1$  Einstellmöglichkeiten relativ zum angelegten Magnetfeld. Jedes Hyperfeinstrukturniveau spaltet deshalb in  $2f + 1$  Zeeman-Komponenten auf. Für große Magnetfelder wird die Kopplung zwischen  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  aufgebrochen und es existiert kein wohldefinierter Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  mehr. Die Verschiebung der Zeeman-Niveaus richtet sich jetzt nach der Energie  $\mu_j B$ . Bei noch größeren Feldern wird auch die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  aufgebrochen, wodurch  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  getrennt im Magnetfeld präzedieren (Paschen-Back-Effekt).

Das vollständige Termschema des Wasserstoffatoms im Nullfeld ist in Abb. 4.19 gezeigt.

## 4.10 Vertiefungsthemen

### 4.10.1 Das Modell des Elektrons

Wir wissen über das Elektron bisher folgendes:

$$\begin{aligned}
 \text{Ladung:} & & e &= -1.60219 \times 10^{-19} \text{ C} \\
 \text{Masse:} & & m_e &= 9.10956 \times 10^{-31} \text{ kg} \\
 \text{Spin:} & & |\mathbf{S}| &= \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar \\
 \text{magnetisches Moment:} & & |\boldsymbol{\mu}_s| &= g_s \cdot \mu_B \frac{S_z}{\hbar} = 9.284\,763\,62(37) \times 10^{-24} \text{ J/T} .
 \end{aligned} \tag{4.10.1}$$

Hierbei lässt sich der Spin des Elektrons mathematisch wie ein Drehimpuls behandeln. Wir wissen bisher aber noch nichts über die Größe des Elektrons und die Massenverteilung im Elektron.

In einem klassischen Modell nimmt man an, dass das Elektron eine Kugel mit Radius  $r_e$  und einer gleichförmigen Massenverteilung ist. Die Ladung soll wegen der Coulombabstoßung gleichförmig über die Oberfläche der Kugel verteilt sein. Wir können mit diesem Modell einige Abschätzungen vornehmen. Als erstes betrachten wir die Arbeit, die wir beim Aufladen der Kugel verrichten müssen. Mit der Kapazität  $C = 4\pi\epsilon_0 r_e$  einer geladenen Kugelfläche erhalten wir

$$W = \frac{e^2}{2C} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e} . \tag{4.10.2}$$

Setzen wir diese Energie der Massenenergie  $m_e c^2$  des Elektrons gleich, so erhalten wir für den klassischen Elektronenradius

$$r_e = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 1.4 \times 10^{-15} \text{ m} . \tag{4.10.3}$$

Würde man annehmen, dass die Ladung gleichförmig über das Volumen verteilt wäre, so würde man durch eine analoge Überlegung den doppelten Wert erhalten.

Wir betrachten jetzt das magnetische Moment des Elektrons. In unserem klassischen Modell müsste man sich das magnetische Moment durch einen Kreisstrom erzeugt denken, der durch die rotierende Oberflächladung des Elektrons zustande kommt. Unter dieser Annahme erhalten wir

$$\mu_s = \frac{1}{3} e \omega r_e^2 , \tag{4.10.4}$$

wobei  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Oberflächenladung ist. Setzt man den obigen Wert von  $r_e$  und  $\mu_s$  ein, so ergibt sich für die Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{3\mu_s}{er_e^2} = 1.7 \times 10^{26} \text{ 1/s} . \quad (4.10.5)$$

Mit  $r_e = 1.4 \times 10^{-15} \text{ m}$  ergibt sich damit eine Umlaufgeschwindigkeit am Äquator von

$$v = r_e \omega = 2.3 \times 10^{11} \text{ m/s} . \quad (4.10.6)$$

Diese Geschwindigkeit liegt weit oberhalb der Lichtgeschwindigkeit und ist offensichtlich ein Ergebnis, das wenig Sinn macht.

Wir können auch versuchen, den Spin als mechanischen Eigendrehimpuls einer Kugel mit isotroper Massenverteilung zu verstehen. Mit dem Trägheitsmoment  $I = \frac{2}{5} m_e r_e^2$  der Kugel erhalten wir

$$|\mathbf{S}| = I \cdot \omega = \frac{2}{5} m_e r_e^2 \omega . \quad (4.10.7)$$

Setzen wir den Wert des Spins ein, so erhalten wir für die Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{5\sqrt{3/4}\hbar}{2m_e r_e^2} \quad (4.10.8)$$

und damit die Geschwindigkeit am Äquator zu

$$v = r_e \omega = \frac{5\sqrt{3/4}\hbar}{2m_e r_e} = 9 \times 10^{10} \text{ m/s} , \quad (4.10.9)$$

das heißt, ein Ergebnis, das offensichtlich auch nicht sinnvoll ist.

Aus Elektron-Elektron-Streuexperimenten weiß man heute, dass das Coulomb-Gesetz bis zu Abständen  $r < 10^{-16} \text{ m}$  gilt. Das heißt, die Ladung des Elektrons müsste sich auf ein Kugelvolumen mit Radius  $r < 10^{-16} \text{ m}$  konzentrieren. Dadurch würden die oben abgeschätzten Geschwindigkeiten noch höher. Offensichtlich führt das mechanische Modell des Elektrons und die damit verbundene Interpretation des Elektronenspins zu keinem sinnvollen Ergebnis.

Alle bisherigen experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich beim Elektron um ein punktförmiges Teilchen handelt, dessen Masse als Feldenergie seines elektrischen Feldes aufgefasst werden kann. Sein Spin stellt ein weiteres Charakteristikum dar, das aber nur formal den Rechenregeln eines Drehimpulses gehorcht.<sup>23</sup> Bei unserer Betrachtung sind wir auf ein grundlegendes Problem gestoßen.

<sup>23</sup>D. Hestenes, *Quantum Mechanics from Self-Interaction*, Foundations of Physics **vol. 15**, 63 (1985).

Wir müssen uns fragen, ob es im Bereich der Mikrophysik noch eine sinnvolle Unterscheidung zwischen Masse und Feldenergie gibt. Weiterhin stellt sich die Frage, bis zu welchen Raumdimensionen im Bereich der Elementarteilchen unser geometrisches Raumkonzept gilt. Für diese Fragen gibt es zur Zeit noch keine klaren Antworten.<sup>24</sup>

Die vollständigste theoretische Beschreibung aller bisher beobachteten Phänomene ist die *Quantenelektrodynamik*, deren Behandlung allerdings den hier gesetzten Rahmen weit übersteigen würde.<sup>25</sup>

#### 4.10.2 Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip

Das *Korrespondenzprinzip* wurde von Bohr formuliert und gibt den Zusammenhang zwischen klassischen und quantenmechanischen Größen an. Es besagt:

Die Aussagen der Quantentheorie müssen im Grenzfall großer Quantenzahlen mit dem klassischen Ergebnis übereinstimmen.

Auswahlregeln gelten für den gesamten Bereich der Quantenzahlen. Daraus folgt, dass eine aus der klassischen Theorie erhaltene Auswahlregel auch in der Quantentheorie für den Bereich kleiner Quantenzahlen ihre Gültigkeit behalten muss.

Wir wollen hierzu einige Beispiele betrachten:

- Nach der klassischen Elektrodynamik strahlt ein um einen Atomkern umlaufendes Elektron eine Lichtwelle mit der Frequenz  $\nu_{kl}$  ab, die der Umlauffrequenz des Elektrons auf der Bohrschen Bahn entspricht:

$$\nu_{kl} = \frac{v}{2\pi r_B} = \frac{m_e Z^2 e^4}{4\epsilon_0^2 n^3 h^3}.$$

Nach der Quantentheorie gilt allerdings

$$\nu_{qm} = \frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{m_e Z^2 e^4}{4\epsilon_0^2 h^3} \cdot \frac{1}{2} \frac{(n_i + n_k)(n_i - n_k)}{n_k^2 n_i^2}.$$

Für große Quantenzahlen  $n$  und kleine Quantensprünge  $\Delta n$  gilt  $(n_i + n_k)(n_i - n_k) \simeq 2n\Delta n$  und wir erhalten

$$\nu_{qm} \simeq \frac{m_e Z^2 e^4}{4\epsilon_0^2 n^3 h^3} \Delta n.$$

Das heißt, man erhält für  $\Delta n = 1$  das klassische Ergebnis und für  $\Delta n = 2, 3, \dots$  die entsprechenden Oberwellen.

<sup>24</sup>H. G. Dosch, *Teilchen, Felder, Symmetrien*, Spektrum, Heidelberg (1995).

D. Z. Albert, *Quantentheorie*, Spektrum der Wissenschaft, Juli 1994.

<sup>25</sup>C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Photons and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics*, John Wiley, New York (1989),

E. G. Harris, *Quantenfeldtheorie: Eine elementare Einführung*, Oldenbourg, München (1975),

R. P. Feynman, *QED: Die seltsame Theorie des Lichts und der Materie*, Piper, München (1997).

- Gemäß der klassischen Bohrschen Theorie war der Bahndrehimpuls

$$|\mathbf{L}| = n\hbar \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Quantenmechanisch erhielten wir

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad \text{mit} \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Wir sehen, dass für große Quantenzahlen beide Modelle den Grenzwert  $\sqrt{l(l+1)}\hbar \leq \sqrt{(n-1)n} \simeq n$  ergeben, da  $l \leq n-1$ .

- Ein weiteres Beispiel ist das Plancksche Strahlungsgesetz, das im Grenzfall kleiner Frequenzen in das klassische Rayleigh-Jeans-Gesetz übergeht (siehe hierzu Physik III).

Das Korrespondenzprinzip ist sehr nützlich bei der Ableitung der Auswahlregeln für atomare und molekulare Übergänge, die wir ausführlich in Kapitel 6 behandeln werden.

## Zusammenfassung

- Es gibt verschiedene Effekte, die zu Korrekturen der Energieeigenwerte  $E_{n,l,m}$  des Wasserstoffatoms führen, die man durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für das Coulomb-Potenzial erhält:

1. Die Kopplung des Bahndrehimpulses  $\mathbf{L}$  des Elektrons und des Elektronenspins  $\mathbf{S}$  führt zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ : *Spin-Bahn-Kopplung*. Die Energieterme  $E_n$  spalten in mehrere Terme  $E_{n,l,j}$  auf (Feinstrukturaufspaltung), die außer von  $n$  jetzt auch von  $l$  und  $j$  abhängen. Die Aufspaltung kann als Zeeman-Effekt gedeutet werden, der durch die Wechselwirkung des Spinmoments  $\mu_s$  des Elektrons mit dem durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeld verursacht wird.
2. Die relativistische Massenänderung des Elektrons führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus, die von  $n$  und  $l$  abhängt. Zusammen mit der Verschiebung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung führt dieser Effekt zur *Feinstruktur*. Für das Wasserstoffatom hängen die Energieniveaus aufgrund der Feinstruktur nur von  $n$  und  $j$ , nicht aber von  $l$  ab. Das heißt, alle Zustände mit gleichem  $n$  und  $j$  haben die gleiche Energie. Es gilt:

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

3. Die Kopplung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  des Elektrons mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  führt zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  des Wasserstoffatoms. Die Energieterme spalten in mehrere Terme  $E_{n,j,f}$  auf: *Hyperfeinstruktur*. Die Aufspaltung kann als Zeeman-Effekt gedeutet werden, der durch die Wechselwirkung des Spinmoments  $\mu_K$  des Kerns mit dem durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeld verursacht wird. Die Hyperfeinwechselwirkung hebt die Entartung der Zustände  $E_{n,j}$  (Feinstruktur) auf. Es gilt

$$E_{\text{HFS}} = E_{n,j} + \frac{A}{2} [f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)].$$

Hierbei ist  $A$  die Hyperfeinstruktur-Konstante.

4. Die Berücksichtigung des Strahlungsfeldes (Emission und Absorption virtueller Photonen) führt zu einer geringfügigen Verschiebung der Energieniveaus (*Lamb-Shift*). Diese Verschiebung ist für das  $1s$ -Niveau am größten und nimmt mit zunehmendem  $n$  und  $l$  stark ab.
- Bringt man ein Eielektronenatom in ein äußeres Magnetfeld, so spalten die Energieterme aufgrund der Wechselwirkung mit dem gesamten magnetischen Moment des Atoms auf.
    - Für sehr schwache Felder beobachtet man zunächst eine Aufspaltung der Hyperfeinniveaus. Jeder Term  $E_{n,j,f}$  spaltet in  $(2f+1)$  Zeeman-Komponenten auf. Bereits mittlere Felder brechen aber die Kopplung von  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  zu  $\mathbf{F}$  auf.
    - In mittleren Feldern ist die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  noch erhalten und man beobachtet eine Aufspaltung der Terme  $E_{n,j}$  der Feinstruktur in  $(2j+1)$  Zeeman-Komponenten (anomaler Zeeman-Effekt). Es gilt:

$$\Delta E_{m_j, m_j \pm 1} = g_j \mu_B B$$

mit dem Landé-Faktor

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

- Bei sehr großen Feldern wird die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  aufgebrochen und man beobachtet den Paschen-Back-Effekt. Die Energiewerte  $E_n$  sind um die Zusatzenergie

$$\Delta E_{\text{magn}} = (g_l m_l + g_s m_s) \mu_B B$$

verschoben.

- Bringt man ein Eielektronenatom in ein elektrisches Feld, so spalten die Energierterme aufgrund der Wechselwirkung eines permanenten (*linearer Stark-Effekt* bzw. eines induzierten elektrischen Dipolmoments (*quadratischer Stark-Effekt*) mit dem elektrischen Feld auf. Analog zum anomalen Zeeman-Effekt beobachtet man eine Aufspaltung in  $(2f + 1)$  Komponenten.