

## Experimentalphysik Modul PH-EP4 / PH-DP-EP4

Skript für Vorlesung 18. Mai 2009

### 4.7 Vollständige Beschreibung des Wasserstoffatoms

In diesem Unterabschnitt sollen alle bisher behandelten Phänomene zur vollständigen Beschreibung des Wasserstoffspektrums behandelt werden.

#### 4.7.1 Gesamtwellenfunktion und Quantenzahlen

- Durch Lösung der Schrödingergleichung ohne Berücksichtigung des Elektronenspins wurden für jede Hauptquantenzahl  $n$  eine Anzahl von  $n^2$  Wellenfunktionen gefunden, die eine jeweils andere räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen angeben. Sie werden eindeutig über die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ , und  $m$  bestimmt:

$$\psi_{n,l,m}(x, y, z) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (1)$$

- Der Spinfunktion genannte Faktor  $\chi_{m_s}$  berücksichtigt den Elektronenspin mit seinen zwei Einstellungsmöglichkeiten relativ zu einer Quantisierungsachse (z. B. die Richtung eines Magnetfelds) mit der Projektion auf die Quantisierungsachse  $s_z = -m_s \cdot \hbar$ . Die Spinfunktionen für  $m_s = -1/2$  und  $m_s = 1/2$  werden  $\chi^-$  bzw.  $\chi^+$  genannt. Zu jedem durch  $n$ ,  $l$ ,  $m$  und  $m_s$  definierten Elektronenzustand gehört auch hier genau eine Wellenfunktion:

$$\psi_{n,l,m}(x, y, z) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi) \cdot \chi_{m_s} \quad (2)$$

#### 4.7.2 Termbezeichnung und Termschema

- Zur Bezeichnung eines Atomzustandes  $(n, l, m)$  wird das Symbol

$$n^{2s+1}X_j$$

mit  $X = S(l = 0), P(l = 1), D(l = 2), F(l = 3), G(l = 4), \dots$  der Multiplizität  $2s + 1$  (Anzahl der Feinstrukturkomponenten bei  $l \neq 0$ ), und der Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $j$ . Hyperfeinstrukturkomponenten werden durch die Quantenzahl  $F$  des Gesamtdrehimpulses  $F = j + I$  gekennzeichnet.

- Ohne Berücksichtigung von Kernspin und Lamb-Verschiebung sind beim H-Atom alle Niveaus mit gleichen Quantenzahlen  $(n, j)$  aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung und relativistischer Massenzunahme entartet. Dies wird durch Hyperfeinaufspaltung aufgehoben. Die Hyperfeinkonstante hängt  $A$  von der räumlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung und damit von  $l$  ab.
- Im äußeren Magnetfeld spaltet jeder Atomzustand  $(n, l, s, j)$  in  $(2j+1)$  Zeeman-Komponenten auf, deren Abstand vom Landé-Faktor  $g_j$  abhängig ist.
- Wenn diese Aufspaltung klein gegen die HFS-Aufspaltung  $(A \cdot j \cdot I)$  ist, kann das äußere Magnetfeld diese Kopplung nicht aufbrechen und jedes Hyperfeinstrukturniveau spaltet in  $(2F + 1)$  Zeeman-Komponenten auf.

- Bei größeren Magnetfeldern ( $m_F \cdot \Delta E_{HFS}$ ) wird die  $j$ - $I$ -Kopplung aufgebrochen und ohne wohldefinierten Gesamtdrehimpuls  $F$  erfolgt die Verschiebung der Zeeman-Niveaus ( $E(B)$ ) um die Energie  $\mu_B \cdot B$ .
- Bei noch größeren Feldern kann die Kopplung zwischen  $l$  und  $s$  aufbrechen, so dass  $l$  und  $s$  getrennt im Magnetfeld präzedieren (Paschen-Back-Effekt).

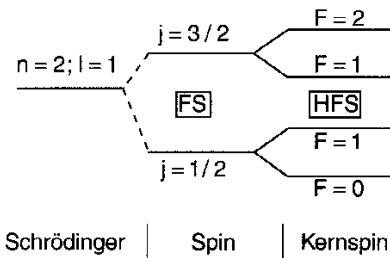


Abb. 5.30. Zur Termbezeichnung eines Zustandes ( $n, l, j, F$ )

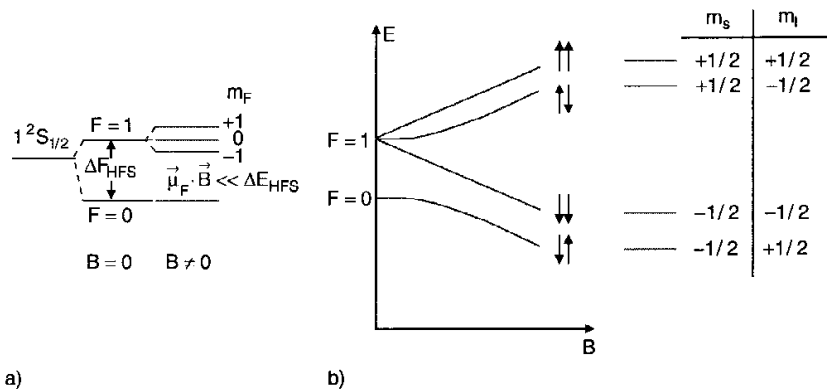


Abb. 5.31a,b. Zeeman-Effekt des  $1^2S_{1/2}$ -Grundzustandes des H-Atoms: (a) Schwaches Magnetfeld; (b) Abhängigkeit der Termwerte von der Stärke des Magnetfeldes

- Eine Theorie, die den Elektronenspin einschließt, wurde 1928 von Paul A. M. Dirac entwickelt, dessen Gleichung relativistische Effekte berücksichtigte und für alle Eielektronensysteme, die auf echte Einkörpersysteme zurückzuführen sind, exakte Lösungen liefert.

### 4.7.3 Lamb-Verschiebung

- In die Beschreibung eines Atoms müssen neben den Wechselwirkungen mit elektromagnetischen Strahlenfeldern bei Emission/Absorption auch die sogenannten **virtuellen** Wechselwirkungen eingehen. Hierbei absorbiert oder emittiert das Elektron im Coulombfeld des Kerns während einer Zeit  $\Delta t < \hbar/\Delta E = 1/\omega$  ein Photon der Energie  $\hbar\omega$ , ohne dass der Energiesatz verletzt wird.
- Diese Wechselwirkung führt zu einer Verschiebung der Energierterme, die von der räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ( $n, l$ ) abhängen. Man kann sie sich qualitativ durch eine Zitterbewegung des Elektrons aufgrund des Photonenrückstoßes bei der virtuellen

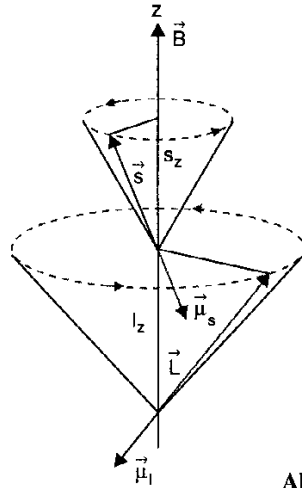


Abb. 5.32. Paschen-Back-Effekt

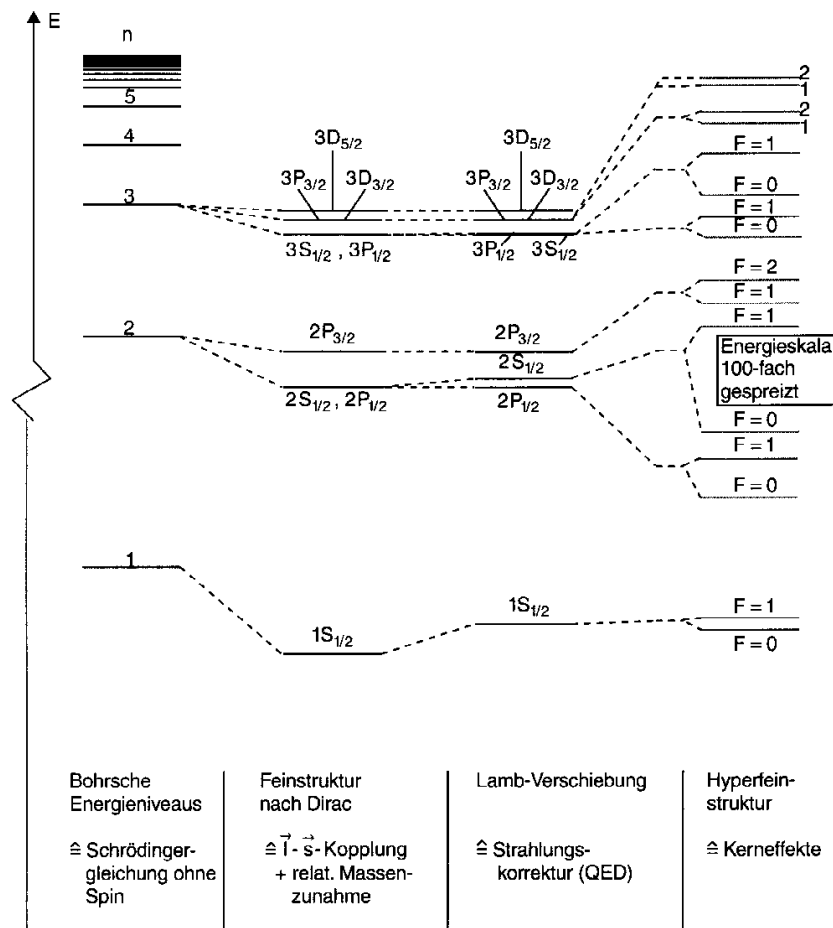
Absorption/Emission erklären. Die mittlere potentielle Energie lässt sich dann als

$$\langle E_{pot} \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle \quad (3)$$

schreiben, wobei  $\delta r$  die Änderung des Elektronenortes ist. Statistisch ist  $\langle \delta r \rangle = 0$ , jedoch  $\langle (r + \delta r)^{-1} \rangle = \langle \delta r^{-1} \rangle$  so dass sich die Termenergien verschieben. Die erweiterte Theorie der Quantenelektrodynamik liefert die vollständige Beschreibung dieser Effekte, die im allgemeinen so klein sind, dass im Rahmen der üblichen experimentellen Genauigkeit die Dirac- oder Schrödingerbeschreibung (unter Berücksichtigung des Spins) zur Beschreibung ausreichen. Das genaue Termdiagramm ist in Abb. 5.35 gezeigt. Die Verschiebung  $\Delta E_L$  ist für  $S$ -Zustände am größten, weil der relative Effekt von  $\delta r$  auf  $\langle E_{pot} \rangle$  für kleine  $r$  am größten ist.

- Mit der illustrierten Apparatur maßen erstmals Willis Lamb und Robert Retherford den Lamb-Shift im  $2^2S_{1/2}$  Zustand. Thermisch dissoziierter Wasserstoff wurde in einem Wolframofen mit einer Blende zu einem Atomstrahl kollimiert. Durch Elektronenstoß wurde dieser in den metastabilen  $2^2S_{1/2}$ -Zustand angeregt. Nach der Flugstrecke  $L$  wurde beim Auftreffen auf ein Wolframblech die Anregungsenergie durch Freisetzung eines Elektrons, welches detektiert wurde, wieder abgegeben. Die metastabilen  $2^2S_{1/2}$  - Atome durchliefen während des Fluges ein Hochfrequenzfeld, das Übergänge  $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$  induzieren kann. Die  $2P_{1/2}$ -Atome haben eine sehr kurze Lebensdauer, so dass bei der Resonanzfrequenz  $\nu_{HF} = (E(2^2S_{1/2}) - E(2^2P_{1/2}))/\hbar$  ein Minimum des detektierten Stromes  $I(\nu_{HF})$  auftritt. Alternativ lässt sich auch die Intensität der emittierten Lyman- $\alpha$ -Strahlung messen, die bei der Resonanzfrequenz ein Maximum hat.
- Die Lamb-Verschiebung des  $1S$ -Zustandes wird mit großer Genauigkeit durch Vergleich der Frequenzen elektronischer Übergänge gemessen.
  - a) Beim Zwei-Photonen-Übergang  $1^2S_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$
  - b) Beim  $2^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$ -Übergang Nach der Schrödinger- bzw. Dirac-Theorie soll  $\nu_1^0(1^2S_{1/2} - 2^2S_{1/2}) = \nu_2^0(2^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2})$  gelten. Die Lamb-Verschiebungen für den  $4^2P_{1/2}$ -Zustand lassen sich vernachlässigen, so das gilt:  

$$\nu_1 = \nu_1^0 - \Delta E_L(1S) + \Delta E_L(2S)$$



**Abb. 5.33.** Vollständiges Termschema des H-Atoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur und die Lamb-Verschiebung sind nicht maßstabgerecht gezeichnet

$$\nu_2 = \nu_2^0 - \Delta E_L(2S)$$

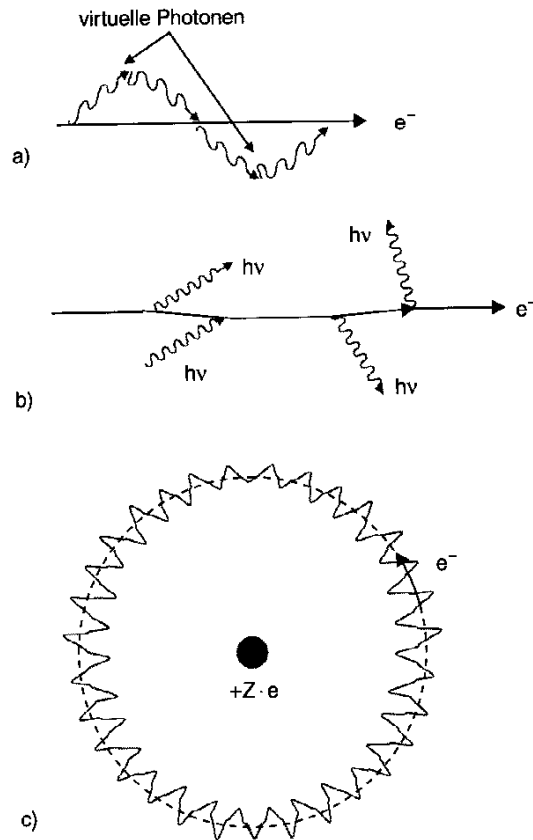
Mit der gemessenen Differenz

$\Delta\nu = \nu_1 - 4\nu_2 = \nu_1^0 - 4\nu_2^0 - \Delta E_L(1S) + 5\Delta E_L(2S) = -\Delta E_L(1S) + 5\Delta E_L(2S)$  und der aus dem Lamb-Retherford-Experiment bekannten  $\Delta E_L(2S)$  kann die Lamb-Verschiebung des Grundzustandes aus  $\Delta\nu$  bestimmt werden. Der  $1S-2S$ -Übergang wird durch Zweiphotonenabsorption von Laserlicht mit der Frequenz  $\nu_{L1}$ , dessen Ausgang frequenzverdoppelt ist, angeregt, so dass  $\nu_1 = 4\nu_{L1}$  und  $\Delta\nu = 4\nu_{L1} - \nu_{L2}$  gelten. Die Messungen ergaben:  $\Delta\nu(1^2S_{1/2}) = 8,172876$  GHz. Aus  $\nu_1$  lässt sich die Rydbergkonstante  $Ry_\infty = 10973731,568693\text{m}^{-1}$  bestimmen.

## 4.8 Korrespondenzprinzip

Zur Abschätzung qualitativer Resultate ist das von Bohr vorgeschlagene Korrespondenzprinzip sehr nützlich, da es klassische und quantenmechanische Größen in Zusammenhang bringt.

- Im Grenzfall großer Quantenzahlen stimmen die Aussagen der Quantentheorie über ein atomares System mit den Aussagen der klassischen Theorie überein.
- Auswahlregeln gelten über den gesamten Bereich der Quantenzahlen, weshalb eine aus der klassischen Theorie erhaltene Auswahlregel auch bei kleinen Quantenzahlen ihre Gültigkeit behält.



**Abb. 5.34a–c.** Zur Illustration der Zitterbewegung eines Elektrons auf Grund von Emission und Absorption virtueller Photonen

- Beispiele für die Gültigkeit des Korrespondenzprinzips sind die Frequenz einer vom H-Atom emittierten Lichtwelle, der Übergang des Planckschen-Strahlungsgesetzes in das Rayleigh-Jeans-Gesetz bei kleinen Frequenzen für die Hohlraumstrahlung, sowie der quantenmechanische Oszillator, bei dem für große Quantenzahlen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diejenige des klassischen Grenzfalles übergeht.
- Ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit des Korrespondenzprinzips ist der Bahndrehimpuls des Elektrons, welcher nach der Bohrschen Theorie

$$|l| = n \cdot \hbar \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

ist, und mit der Schrödingergleichung erhält man

$$|l| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \text{ mit } l = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

Für  $l \gg 1$  ergeben beide Modelle den Grenzwert  $\sqrt{l(l+1)} \leq \sqrt{(n-1)n} \approx n$

#### 4.9 Das Modell des Elektrons und seine Probleme

- Aus den vorangegangenen Abschnitten war deutlich geworden, dass das Elektron eine Ruhemasse  $m_e$  eine elektrische Ladung  $e$  einen Spin  $s$ , der sich wie ein Drehimpuls behandeln lässt und ein mit diesem verknüpftes magnetisches Moment  $\mu_s$  hat, allerdings nichts über seine Größe und Massen- und Ladungsverteilung bekannt ist.

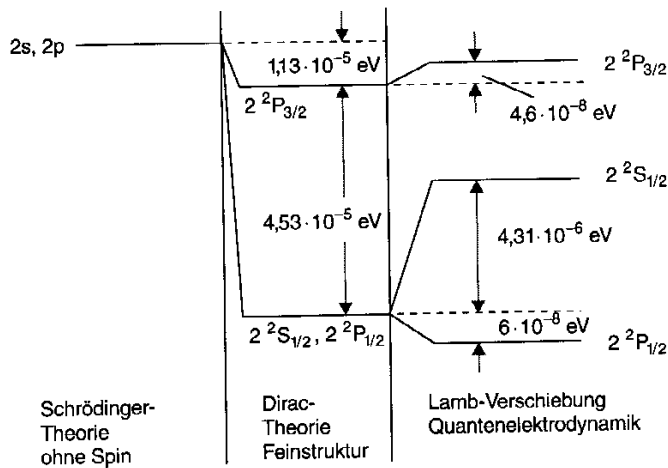


Abb. 5.35. Feinstruktur und Lamb-Verschiebung beim Wasserstoffzustand mit  $n = 2$

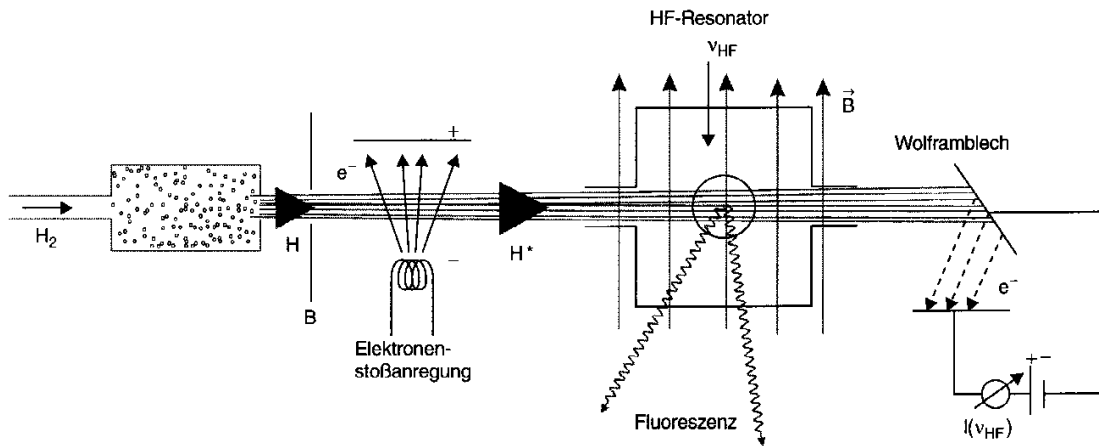


Abb. 5.36. Lamb-Retherford-Experiment

- Ein klassischer Elektronenradius lässt sich über die Arbeit der Aufladung einer Kugeloberfläche erhalten:  

$$W = \frac{1}{2} Q^2 / C = \frac{1}{2} e^2 / C = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e} = E_{pot}$$
Die potentielle Energie entspricht der Energie des vom Elektron erzeugten elektrischen Feldes  $E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{r}$  soll in diesem Modell gleich der Massenenergie  $m_e \cdot c$  sein. Hieraus ergibt sich  $r_e = 1,4 \cdot 10^{-15}$  m. Bei Annahme einer gleichmäßig über das Volumen verteilten Ladung käme man analog zu  $r_e = 2,8 \cdot 10^{-15}$  m. Für den Fall der Ladungsverteilung auf der Oberfläche kann man den aus dem Einstein-de-Haas-Versuch erhaltenen experimentellen Wert für  $\mu_s$  in  $\mu_s = \frac{1}{3} \omega \cdot e \cdot r_e^2$  einsetzen und erhält  $\omega = 1,7 \cdot 10^{26} \text{s}^{-1}$ , was zu einer Umlaufgeschwindigkeit von  $v = 2,3 \cdot 10^{11}$  m/s, also einem sinnlosen Ergebnis, führt.
- Eine ähnliche Diskrepanz ergibt sich, wenn man den Elektronenspin als entsprechenden mechanischen Eigendrehimpuls interpretiert, und eine Geschwindigkeit der rotierenden Kugel am Äquator von  $v = 9 \cdot 10^{10}$  m erhält.
- Elektron-Elektron-Streuexperimente zeigen, dass das Coulomb-Gesetz bis zu Abständen von  $r < 10^{-16}$  m Gültigkeit behält. Dies würde einen entsprechend kleinen Elektronenradius und in dem mechanischen Modell noch höhere Umlaufgeschwindigkeiten bedeuten, wodurch die Interpretation des Elektronenspins als Eigendrehimpuls einer Kugel falsifiziert wird.
- Ein überzeugendes und in sich konsistentes Modell des Elektrons ist bisher nicht auf-

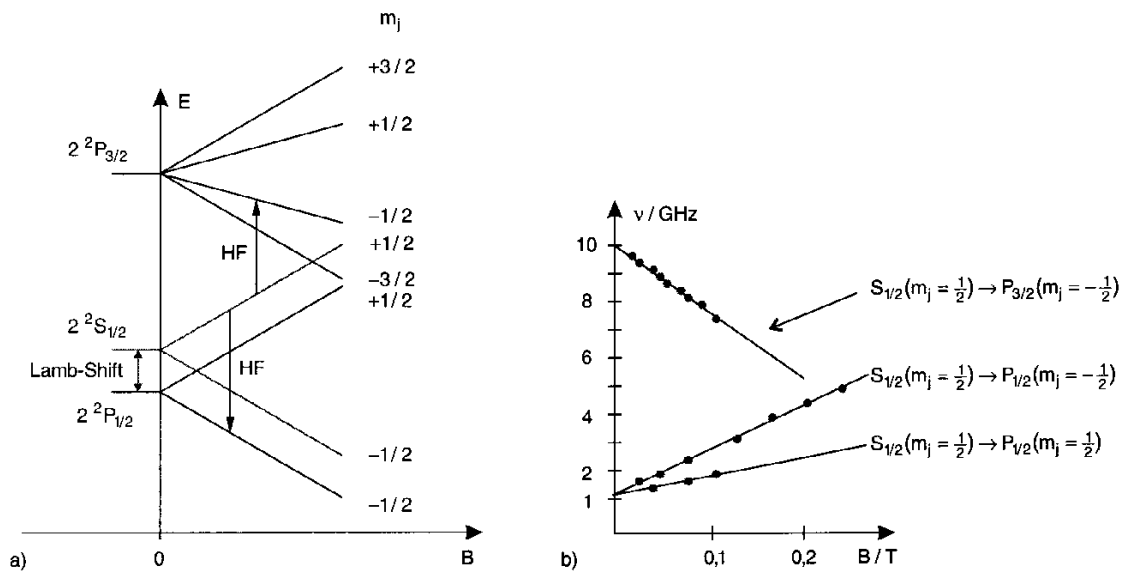


Abb. 5.37. (a) Zeeman-Aufspaltung der  $2^2S_{1/2}$ - und  $2^2P_{1/2}$ -Niveaus zur Meßbarmachung der Lamb-Verschiebung; (b) Experimentelle Werte für Übergänge bei unterschiedlichen Feldstärken  $B$

gestellt worden. Es kann als punktförmiges Teilchen behandelt werden, dessen Masse als Feldenergie seines elektrischen Feldes aufgefasst werden kann. Sein Spin befolgt nur formal dieselben Regeln wie ein Drehimpuls der Größe  $1/2 \hbar$ . Die Ladungsverteilung  $dq(r, \vartheta, \varphi) = \rho_e l(r, \vartheta, \varphi) d\tau = -e |\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 d\tau$  gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an.

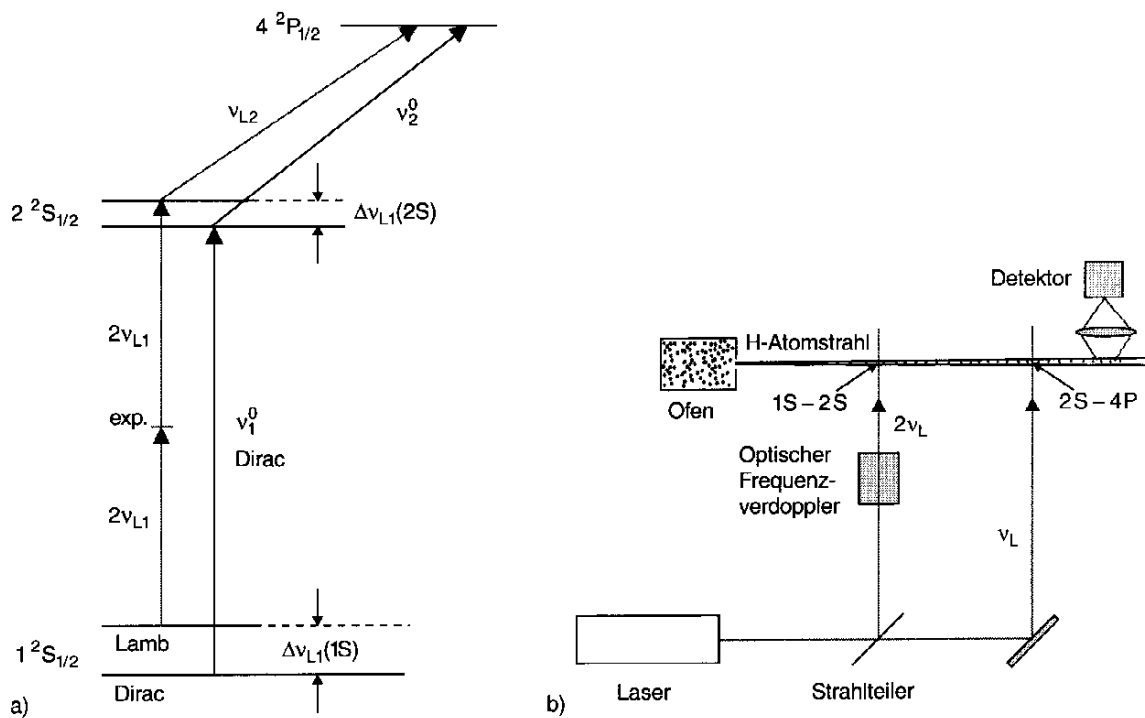


Abb 5.38 Zur Messung der Lamb-Verschiebung des 1S-Zustands

Tabelle 5.5. Vergleich quantenmechanisch und klassisch berechneter Übergangsfrequenzen beim H-Atom für  $\Delta n = 1$

$n$	$\nu_{QM}$	$\nu_{Kl}$	Differenz (%)
5	$5,26 \cdot 10^{13}$	$7,38 \cdot 10^{13}$	29
10	$6,57 \cdot 10^{12}$	$7,72 \cdot 10^{12}$	14
100	$6,578 \cdot 10^9$	$6,677 \cdot 10^9$	1,5
1000	$6,5779 \cdot 10^6$	$6,5878 \cdot 10^6$	0,15
10000	$6,5779 \cdot 10^3$	$6,5789 \cdot 10^3$	0,015



---

Wie groß ist das durch das  $1s$ -Elektron am Ort des Protons im Wasserstoffatom verursachte Magnetfeld, wenn die Hyperfeinstruktur ( $\lambda = 21 \text{ cm}$ ) im  $1s$ -Zustand durch die beiden Einstellungen des Kernspins in diesem Magnetfeld erklärt werden?

8. Die magnetische Energie eines magnetischen Momentes im Magnetfeld  $B$  ist

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}.$$

---

Das magnetische Moment des Protons ist

$$\mu_p = \pm 2,79 \mu_K,$$

so daß der Abstand der beiden HFS-Komponenten  $\Delta E = 5,58 \mu_K \cdot B$  ist. Die Linie mit  $\lambda = 21 \text{ cm}$  entspricht einer Energiedifferenz

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = 9,46 \cdot 10^{-25} \text{ J}.$$

Mit  $\mu_K = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$  folgt

$$B = \frac{9,46 \cdot 10^{-25}}{5,58 \cdot 5,05 \cdot 10^{-27}} \text{ T} \\ = 3,35 \cdot 10^1 \text{ T} = 33,5 \text{ T}.$$