

Vorlesung 5

Feinstruktur der Atomspektren

Wir betrachten ein Wasserstoffatom. Die Energieeigenwerte des diskreten Spektrums lauten

$$E_n = -\frac{m\alpha^2 c^2}{2n^2}, \quad (1)$$

wobei $\alpha \approx 1/137$ die Feinstrukturkonstante, m die Elektronmasse und n die Hauptquantenzahl ist. Die Hauptquantenzahl ist $n = n_r + l + 1$. D.h. die Energieeigenzustände sind stark entartet – es gibt $(2l + 1)$ Zustände mit der gleichen Energie pro l und für gegebene n kann l zwischen Null und $n - 1$ sein: $0 \leq l \leq n - 1$.

Es gibt natürlich physikalische Effekte, die in dieser Beschreibung des Wasserstoffatoms nicht berücksichtigt sind. Eine davon ist die sogenannte Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$H_{LS} = W(\vec{r}) \vec{L} \cdot \vec{s}, \quad (2)$$

wobei $W(r)$ eine Funktion des Ortsvektors, \vec{L} der Bahndrehimpuls und \vec{s} der Spin des Elektrons sind.

Wie kann eine solche Wechselwirkung zustande kommen? Im Ruhesystem des Atomkerns im Wasserstoffatom ergibt sich ein elektrisches Feld \vec{E} . Das Elektron bewegt sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} . Im Ruhesystem des Elektrons gibt es deswegen ein kleines Magnetfeld

$$\vec{B} = -\left[\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E}\right], \quad (3)$$

mit dem der Spin des Elektrons wechselwirkt. Diese Wechselwirkung ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$H_{LS} = -g_s \vec{s} \cdot \vec{B}. \quad (4)$$

Das elektrische Feld schreiben wir als

$$\vec{E} = -\vec{\partial}\phi(\vec{r}), \quad (5)$$

wobei $\phi(\vec{r})$ das elektrische Potential ist. Falls das Feld ein Zentralfeld ist, vereinfacht sich der Gradient. Wir schreiben

$$\phi(\vec{r}) = e^{-1}U(|\vec{r}|), \quad (6)$$

wobei $U(r)$ die potentielle Energie ist und erhalten

$$\vec{\partial}\phi(\vec{r}) = \frac{1}{e} \frac{dU(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r}. \quad (7)$$

Wir schreiben außerdem $\vec{v} = \vec{p}/m$ und bekommen die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$H_{LS} = \frac{g_s}{emc} \left[\frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} \right] \vec{L} \cdot \vec{s}. \quad (8)$$

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist klein. Um das zu sehen, ersetzen wir verschiedene Größen in Gl. (8) durch die entsprechenden Erwartungswerte im Wasserstoffatom. D.h.

$$\frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{-\alpha}{r} \right) = \frac{\alpha}{r^3} \sim \frac{\alpha}{a_B^3}, \quad (9)$$

wobei $a_B = \hbar/(mc\alpha)$ der Bohrradius ist. Wir brauchen auch das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons $g_s \sim e/(mc)$. Dann ergibt sich

$$\langle H_{LS} \rangle \sim \frac{e}{mc} \frac{1}{emc} \frac{\alpha}{a_B^3} \hbar^2 \sim \alpha^2 \frac{\alpha}{a_B} \sim \alpha^2 E_{1S}, \quad (10)$$

wobei E_{1S} der Betrag der Energie des Grundzustandes ist. Die Feinstruktur des Energiespektrums ist also $\alpha^2 \sim 10^{-4}$ mal kleiner als die Energie des Grundzustandes.

Wir nehmen jetzt das Wasserstoffatom und diskutieren den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf das Energiespektrum. Wir schreiben den Hamiltonoperator als

$$H = H_0 + H_{LS}, \quad H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\alpha}{r}, \quad H_{LS} = W(r) \vec{L} \cdot \vec{s}. \quad (11)$$

Es folgt, dass

$$[\vec{L}, H_0] = 0, \quad [\vec{L}, H_{LS}] \neq 0, \quad [\vec{s}, H_0] = 0, \quad [\vec{s}, H_{LS}] \neq 0. \quad (12)$$

Aber

$$[\vec{L}^2, H] = [\vec{s}^2, H] = [\vec{J}^2, H] = 0, \quad (13)$$

wobei $\vec{J} = \vec{L} + \vec{s}$ ist.

Die "guten" Quantenzahlen sind dann n_r, l, s und j, m , wobei m der Eigenwert von J_z ist. Die Wellenfunktionen sind dann

$$|n_r; j, m, l, 1/2\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{lm_1 m_2}^{jm} R_{n_r l} |l, m_1\rangle |s, m_2\rangle. \quad (14)$$

Für gegebene l und $s = 1/2$ gibt es zwei Möglichkeiten für j , nämlich $j = l \pm 1/2$.

Wegen

$$\langle n; j, m, l, 1/2 | \vec{L} \vec{s} | n; j, m, l, 1/2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (15)$$

bekommen wir die Korrekturen zur Energie

$$\Delta E_{LS} = \frac{\hbar^2}{2} \langle W(r) \rangle_{n_r l} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (16)$$

Das bedeutet, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung die L -Entartung der Energieniveaus aufhebt.

Wir wollen jetzt die Feinstruktur des Energiespektrums des Wasserstoffatoms ausführlicher beschreiben. Der Hamiltonoperator der Feinstruktur ist

$$H_{\text{FS}} = -\frac{\vec{p}^4}{8m^3c} + \frac{1}{2m^2c^2}\vec{s} \cdot [\vec{\partial}U(r) \times \vec{p}] + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\vec{\partial}^2U(\vec{r}). \quad (17)$$

Wir erklären nun die physikalische Herkunft der verschiedenen Terme in H_{FS} . Den $\mathcal{O}(\vec{p}^4)$ Term erhalten wir aus der Entwicklung der relativistischen Energie des freien Teilchens

$$\sqrt{m^2c^4 + \vec{p}^2c^2} = mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} + \mathcal{O}(\vec{p}^6). \quad (18)$$

Der zweite Term ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die wir bereits diskutiert haben. Der Term mit $\vec{\partial}^2U(\vec{r})$ ist der ‘‘Darwin-Term’’, den man als Zitterbewegung des Elektrons interpretieren kann: In der Quantenfeldtheorie kann die Koordinate des Elektrons nur bis zur Compton-Wellenlänge $\lambda = \hbar/mc$ definiert werden. Das bedeutet, dass das Elektron ein gemitteltes (effektives) Potential spührt. Wir rechnen das effektive Potential aus

$$U_{\text{eff}} = \langle U(\vec{r} + \vec{\xi}) \rangle = \langle U(\vec{r}) + \vec{\xi} \cdot \vec{\partial}U(\vec{r}) + \frac{1}{2}\xi_i\xi_j\partial_i\partial_jU(\vec{r}) \dots \rangle. \quad (19)$$

Dann nutzen wir

$$\langle \vec{\xi} \rangle = 0, \quad \langle \xi_i\xi_j \rangle = \frac{\xi^2}{3}\delta_{ij}, \quad \xi^2 = \lambda^2, \quad (20)$$

und wir erhalten

$$U_{\text{eff}}(\vec{r}) = U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{6m^2c^2}\vec{\partial}^2U(r). \quad (21)$$

Der zweite Term ist, bis auf den kleinen Unterschied des Koeffizienten, identisch zum Darwin-Term in H_{FS} .

Weil die Feinstrukturkorrekturen zu den Energieniveaus klein sind, benutzen wir die Störungstheorie; d.h. wir müssen die Matrixelemente der drei Terme in Gl. (17) berechnen. Wir fangen mit dem Darwin-Term an.

$$\Delta E_D = \langle \psi | \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\vec{\partial}^2U(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (22)$$

Für das Wasserstoffatom gilt

$$\vec{\partial}^2U(\vec{r}) = 4\pi e^2\delta^{(3)}(\vec{r}), \quad (23)$$

sodass

$$\Delta E_D = \frac{\pi\hbar^2e^2}{2m^2c^2}|\psi(\vec{r}=0)|^2. \quad (24)$$

Wir wissen, dass $\psi(\vec{r}=0)$ durch

$$|\psi(\vec{r}=0)|^2 = \frac{\delta_{l0}}{\pi a_B^3 n^3} \quad (25)$$

gegeben ist. Wir setzen $a_B = \hbar/(mc\alpha)$ ein und bekommen

$$\Delta E_D = \langle \psi | \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \vec{\partial}^2 U(\vec{r}) | \psi \rangle = \frac{mc^2\alpha^2}{2n^2} \frac{\alpha^2}{n} \delta_{l0}. \quad (26)$$

Als Zweites berechnen wir den Beitrag der Korrektur zur kinetischen Energie:

$$\Delta E_{\text{kin}} = \langle \psi | \frac{-\vec{p}^4}{8m^3c^2} | \psi \rangle = \frac{-1}{2mc^2} \langle \psi | \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\vec{p}^2}{2m} | \psi \rangle = \frac{-1}{2mc^2} \langle \psi | \left(H_0 + \frac{\alpha}{r} \right) \left(H_0 + \frac{\alpha}{r} \right) | \psi \rangle. \quad (27)$$

Wir benutzen $H_0\psi = E_n\psi$ und bekommen

$$\Delta E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + 2E_n \langle \psi | \frac{e^2}{r} | \psi \rangle + e^4 \langle \psi | \frac{1}{r^2} | \psi \rangle \right]. \quad (28)$$

Aus dieser Formel ist ersichtlich, dass wir die Matrixelemente verschiedener Potenzen von $1/r$ brauchen. Um die zu berechnen, gehen wir zurück zur Schrödingergleichung. Wir schreiben

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \frac{\chi}{r}, \quad (29)$$

wobei χ folgende Gleichung erfüllt

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (U_{\text{eff}}(r) - E) \chi. \quad (30)$$

Hier steht $U_{\text{eff}}(r)$ für

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (31)$$

Wir werden jetzt verschiedene Integrale über r berechnen und die folgende Notation nutzen, um diese Integrale zu bezeichnen

$$\int_0^\infty dr f(r) = \langle f(r) \rangle. \quad (32)$$

Für die Ableitungen nach r schreiben wir $d\chi/dr = \chi'$ u.s.w. Wir betrachten die folgende Kombination von Integralen

$$X = \langle \chi' r^{s+1} \chi'' \rangle - \frac{s+1}{2} \langle \chi r^s \chi'' \rangle. \quad (33)$$

Wir integrieren den zweiten Term partiell und schreiben den ersten Term um zu

$$X = \frac{1}{2} \left\langle r^{s+1} \frac{d}{dr} (\chi')^2 \right\rangle + \frac{s+1}{2} \langle (\chi r^s)' \chi' \rangle. \quad (34)$$

Jetzt integrieren wir im ersten Term partiell und führen im zweiten die Ableitung aus

$$\begin{aligned} X &= -\frac{s+1}{2} \langle r^s (\chi')^2 \rangle + \frac{s+1}{2} \langle (\chi' r^s + \chi s r^{s-1}) \chi' \rangle = \frac{s(s+1)}{2} \langle \chi r^{s-1} \chi' \rangle \\ &= \frac{s(s+1)}{4} \langle r^{s-1} (\chi^2)' \rangle = -\frac{s(s+1)(s-1)}{4} \langle r^{s-2} \chi^2 \rangle \end{aligned} \quad (35)$$

Wir schreiben

$$\begin{aligned}
0 &= X + \frac{s(s+1)(s-1)}{4} \langle r^{s-2} \chi^2 \rangle \\
&= \langle \chi' r^{s+1} \chi'' \rangle - \frac{s+1}{2} \langle \chi r^s \chi'' \rangle + \frac{s(s+1)(s-1)}{4} \langle r^{s-2} \chi^2 \rangle.
\end{aligned} \tag{36}$$

Nun verwenden wir die Schrödingergleichung, um die zweite Ableitung von χ zu eliminieren

$$\chi'' = \frac{2m}{\hbar^2} (U_{\text{eff}} - E) \chi \tag{37}$$

und erhalten daraus

$$\langle \chi r^s \chi'' \rangle = \frac{2m}{\hbar^2} \langle \chi r^s (U_{\text{eff}}(r) - E) \chi \rangle, \tag{38}$$

und

$$\begin{aligned}
\langle \chi' r^{s+1} \chi'' \rangle &= \frac{2m}{\hbar^2} \langle \chi' r^{s+1} (U_{\text{eff}}(r) - E) \chi \rangle = \frac{m}{\hbar^2} \langle r^{s+1} (U_{\text{eff}}(r) - E) (\chi^2)' \rangle \\
&= -\frac{m}{\hbar^2} \langle \chi [r^{s+1} (U_{\text{eff}}(r) - E)]' \chi \rangle
\end{aligned} \tag{39}$$

Wir setzen diese Ausdrücke in Gl. (36) ein und bekommen

$$0 = -\langle \chi [r^{s+1} (U_{\text{eff}}(r) - E)]' \chi \rangle - (s+1) \langle \chi r^s (U_{\text{eff}}(r) - E) \chi \rangle + \frac{s(s+1)(s-1)}{4} \frac{\hbar^2}{m} \langle r^{s-2} \chi^2 \rangle. \tag{40}$$

Weil $U_{\text{eff}}(r)$ ein Polynom in $1/r$ ist, muss es klar sein dass Gl. (40) eine Relation zwischen verschiedenen Matrixelementen von $1/r^x$ darstellt. Wir berechnen die Ableitungen und erhalten

$$0 = 2E(s+1) \langle \psi | r^s | \psi \rangle + e^2(2s+1) \langle \psi | r^{s-1} | \psi \rangle + \frac{\hbar^2 s}{4m} (s^2 - 1 - 4l(l+1)) \langle \psi | r^{s-2} | \psi \rangle. \tag{41}$$

Diese Gleichung hilft, verschiedene Matrixelemente von $1/r^x$ zu berechnen. Als Beispiel nehmen wir $s = 0$. Dann gilt

$$0 = 2E \langle \psi | 1 | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{e^2}{r} | \psi \rangle \Rightarrow \langle \psi | \frac{e^2}{r} | \psi \rangle = -2E. \tag{42}$$

Das ist der Virialsatz.

Als zweites Beispiel nehmen wir $s = -1$ und bekommen

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{m} \langle \psi | \frac{1}{r^3} | \psi \rangle = e^2 \langle \psi | \frac{1}{r^2} | \psi \rangle. \tag{43}$$

In der obigen Gleichung kennen wir die beiden Matrixelemente nicht; es gibt aber die Möglichkeit, eines der beiden, nämlich $1/r^2$, zu berechnen. Wir benutzen dazu das sogenannte Feynman-Hellman-Theorem. Dies besagt, dass falls Hamiltonoperator H eines Systems von ein Parameter λ abhängig ist und $|\psi\rangle$ ein Eigenzustand des Systems mit der Energie E ist, dann gilt

$$\langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle = \frac{\partial E}{\partial \lambda}. \tag{44}$$

In unserem Fall sind der Hamiltonoperator und die Energieeigenwerte gegeben durch

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}, \quad E = -\frac{mc^2 \alpha^2}{2(n_r + l + 1)^2}. \quad (45)$$

Wir können dann l als den Parameter λ betrachten und das Feynman-Hellman-Theorem verwenden. Wir berechnen

$$\frac{\partial H}{\partial l} = \frac{\hbar^2(2l+1)}{2mr^2}, \quad \frac{\partial E}{\partial l} = \frac{mc^2 \alpha^2}{(n_r + l + 1)^3} = \frac{mc^2 \alpha^2}{n^3}, \quad (46)$$

und erhalten so

$$\langle \psi | \frac{1}{r^2} | \psi \rangle = \frac{2m^2 c^2 \alpha^2}{\hbar^2 (2l+1)n^3}. \quad (47)$$

Wir setzen dieses Ergebnis in Gl. (43) ein; es ergibt sich somit

$$\langle \psi | \frac{1}{r^3} | \psi \rangle = \frac{2m^3 c^3 \alpha^3}{\hbar^3 l(l+1)(2l+1)n^3}. \quad (48)$$

Jetzt haben wir alles, um ΔE_{kin} mit Gl. (28) zu berechnen. Wir erhalten das Ergebnis

$$\Delta E_{\text{kin}} = \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{2n}{2l+1} \right). \quad (49)$$

Zuletzt betrachten wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Wir berechnen

$$\vec{\partial} U(r) = \frac{e^2}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (50)$$

und erhalten

$$\langle \psi | H_{\text{SL}} | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{s} \cdot \vec{L} | \psi \rangle = \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \langle \psi | \frac{1}{r^3} | \psi \rangle. \quad (51)$$

Dann benutzen wir Gl. (48) und erhalten

$$\langle \psi | H_{\text{SL}} | \psi \rangle = \Delta E_{\text{SL}} = \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3 l(l+1)(2l+1)} \begin{cases} l, & j = l + 1/2, \\ -l - 1, & j = l - 1/2. \end{cases} \quad (52)$$

Der Wert von ΔE_{SL} für $l = 0$ ist offensichtlich Null.

Wir müssen jetzt alles zusammenfügen. Wir haben die drei Beiträge Gl. (26,49,52) und wir müssen die Fälle $l = 0$ und $l \neq 0$ betrachten.

1. $l = 0$:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{FS}} &= mc^2 \alpha^4 \left(\frac{1}{2n^3} + \frac{3}{8n^4} - \frac{1}{n^3} \right) = mc^2 \alpha^4 \left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{2n^3} \right) \\ &= mc^2 \alpha^4 \left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{n^3(2j+1)} \right), \end{aligned} \quad (53)$$

weil $j = 1/2$ ist.

2. $l = j + 1/2, l \neq 0$:

$$\begin{aligned}\Delta E_{FS} &= mc^2\alpha^4 \left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{n^3(2l+1)} + \frac{1}{2n^3(l+1)(2l+1)} \right) \\ &= mc^2\alpha^4 \left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{n^3(2j+1)} \right).\end{aligned}\tag{54}$$

3. $l = j - 1/2, l \neq 0$:

$$\begin{aligned}\Delta E_{FS} &= mc^2\alpha^4 \left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{n^3(2l+1)} - \frac{1}{2n^3l(2l+1)} \right) \\ &= mc^2\alpha^4 \left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{n^3(2j+1)} \right).\end{aligned}\tag{55}$$

Wir sehen, dass im Wasserstoffatom ΔE_{FS} nur von j abhängt

$$\Delta E_{FS} = \frac{mc\alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{(2j+1)} \right).\tag{56}$$

Es ist einfach zu sehen, dass Δ_{FS} immer negativ ist. Um das festzustellen, brauchen wir den minimalen Wert von $n/(2j+1)$

$$\left[\frac{n}{2j+1} \right]_{\min} = \frac{n}{2j_{\max}+1} = \frac{n}{2(l_{\max}+1/2)+1} = \frac{n}{2(n-1+1/2)+1} = \frac{1}{2}\tag{57}$$

D.h., dass der maximale Wert von Δ_{FS} durch

$$\Delta E_{FS}|_{\max} = \frac{mc\alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{(2j+1)} \Big|_{\min} \right) = \frac{mc\alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{2} \right) < 0\tag{58}$$

gegeben ist. Es ist auch offensichtlich, dass Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl n und größerem j höhere Energien haben.

Das Spektrum des Wasserstoffatoms enthält dann:

1. Grundzustand: $j = 1/2, l = 0, s = 1/2$. Die Energie ist kleiner als im Wasserstoffatom ohne Feinstruktur.
2. Angeregter Zustand mit $n = 2, 2S, 2P$. Wir haben zwei $j = 1/2$ Zustände, $l = 0$ und $l = 1$, die entartet sind und einen Zustand mit $j = 3/2$. Dabei gilt für die Energien $E(j = 3/2) > E(j = 1/2)$.