

Hyperfeinwechselwirkung

Die Spinkopplung erzeugt Änderungen der Spektren, die weil sie klein sind als Feinstruktur bezeichnet worden sind. Beim Wasserstoff sind es 10^{-4} eV oder etwa 1 cm^{-1} . Noch kleinere Änderungen bringt die Kopplung von Kernspins mit den Elektronenspins oder auch mit ihren orbitalen Momenten mit sich. Die Radioastronomie empfängt Signale vom Wasserstoff bei 1420 MHz, die berühmte 21 cm Linie, das ist die Wellenlänge, die dieser Frequenz entspricht. Die Strahlung wird emittiert, wenn der Triplettzustand, bei dem der Spin des Protons und des Elektrons parallel zu einander sind in den Singulettzustand bei den sie antiparallel sind zerfällt.

Analog zum Term $-\vec{\mu}_{el}\vec{H}$, wobei $\vec{\mu}_{el} = -\mu_B\vec{\sigma}_e$ ist, der die SCHRÖDINGERGleichung zur PAULIgleichung macht, fügt man eine Kopplung zwischen dem Kernspin oder Protonenspin σ_p und dem Elektronenspin $\vec{\sigma}_e$ hinzu, wobei beide durch PAULISpin-Matrizen beschrieben werden, denn das Proton ist ebenfalls ein Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen. Für die Kopplung kann man folgenden Ansatz machen

$$\mathcal{H}_{hf} = K_{hf} \vec{\sigma}_e \cdot \vec{\sigma}_p \quad (1)$$

mit einer Kopplungskonstante K_{hf} , deren Berechnung im folgenden erläutert werden soll. Für kompliziertere Atome als das Wasserstoffatom oder für Moleküle wird die Genauigkeit solch einer Rechnung geringer sein.

Vor dieser Rechnung noch die Analyse des Hyperfein-HAMILTONoperator \mathcal{H}_{hf} , d.h. die Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen! Eine Methode, die sich auf ähnliche Probleme verallgemeinern läßt, besteht in der *Addition* der beiden Spins des Protons und des Elektrons

$$\vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{\sigma}_e + \vec{\sigma}_p) \quad (2)$$

wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ hinzugefügt worden ist, damit \vec{S} auch die Kommutationsregeln für einen Drehimpuls hat, z.B. $[S_x, S_y] = i S_z$ (der Faktor \hbar ist zur Vereinfachung weggelassen worden). Das Quadrat des Gesamtspins ist

$$\vec{S}^2 = \frac{1}{4} (\vec{\sigma}_e^2 + 2\vec{\sigma}_e \cdot \vec{\sigma}_p + \vec{\sigma}_p^2) = \frac{1}{2} (3 + \vec{\sigma}_e \cdot \vec{\sigma}_p) \quad (3)$$

und man sieht, daß \vec{S}^2 und \mathcal{H}_{hf} vertauschen, was eigentlich schon beim Ansatz für \mathcal{H}_{hf} als Skalarprodukt zwischen zwei Spins ersichtlich ist, denn es ist invariant gegenüber Drehungen. Da man die Eigenwerte von \vec{S}^2 kennt, sie sind $s(s+1)$, und man weiß, daß \mathcal{H}_{hf} einen 2×2 Zustandsraum mit den Zuständen

$$\chi_{\uparrow}^e \chi_{\uparrow}^p, \quad \chi_{\uparrow}^e \chi_{\downarrow}^p, \quad \chi_{\downarrow}^e \chi_{\uparrow}^p, \quad \chi_{\downarrow}^e \chi_{\downarrow}^p \quad (4)$$

hat, wobei $\chi_{\uparrow}^e, \chi_{\downarrow}^e$ die beiden elektronische Spinoren und $\chi_{\uparrow}^p, \chi_{\downarrow}^p$ die protonische Spinoren sind, sieht man sofort, daß die Gesamtspin höchstens $s = 1$ sein kann. Der erste Zustand hat $s_z = 1$ und der letzte Zustand $s_z = -1$. Für die beiden mittleren ist $s_z = 0$. Da man aber für $s = 1$ nur drei Zustände braucht, bleibt einer für $s = 0$. Für diesen Singulettzustand ist mit (3) der Eigenwert von $\vec{\sigma}_e \cdot \vec{\sigma}_p$ gleich $\lambda_s = -3$ und für die Triplettzustände mit $s = 1$ gleich $\lambda_t = 1$, denn der Eigenwert von \vec{S}^2 ist gleich 0 für den Singulettzustand und 2 für die Triplettzustände. Der Unterschied zwischen Triplett und Singulett ist also $\lambda_t - \lambda_s = 4$. Es gilt die sogenannte Schwerpunktsregel

$3 \cdot \lambda_t + 1 \cdot \lambda_s = 0$. Weil die *Spur* der PAULIMatrizen $\vec{\sigma}$ verschwindet ist der Schwerpunkt des Spektrums, d.h. die Summe der Eigenwerte multipliziert mit ihren Entartungsgrad, gleich Null.

Fehlen noch die Eigenfunktionen. Die ersten und die letzten Funktionen von (4) sind Eigenfunktionen zu $s = 1$ mit $s_z = \pm 1$. Wendet man den *Leiteroperator* $S_- = \frac{1}{2} (\sigma_e^- + \sigma_p^-)$ auf den Zustand $\chi_\uparrow^e \chi_\uparrow^p$ mit $s_z = 1$ an, so ändert sich der Gesamtdrehimpuls $s = 1$ nicht

$$S_- \chi_\uparrow^e \chi_\uparrow^p = \frac{1}{2} (\chi_\downarrow^e \chi_\uparrow^p + \chi_\uparrow^e \chi_\downarrow^p)$$

aber s_z erniedrigt sich um 1, d.h. $s_z = 0$ für diesen neuen Zustand. Der zu diesem orthogonale Zustand

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_\downarrow^e \chi_\uparrow^p - \chi_\uparrow^e \chi_\downarrow^p) \quad (5a)$$

ist der Singulettzustand. Die Triplettzustände mit der richtigen Normierung zusammengestellt

$$\chi_t = \begin{cases} \chi_\uparrow^e \chi_\uparrow^p & s_z = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_\downarrow^e \chi_\uparrow^p + \chi_\uparrow^e \chi_\downarrow^p) & s_z = 0 \\ \chi_\downarrow^e \chi_\downarrow^p & s_z = -1 \end{cases} \quad (5b)$$

Die Hyperfeinaufspaltung mit \mathcal{H}_{hf} ist also $4K_{hf}$ und der Singulettzustand (5a) hat die niedrigste Energie mit $-3K_{hf}$ bei positiver Hyperfeinkonstante während die Triplettzustände (5b) die Energie K_{hf} haben. Im folgenden soll diese Konstante berechnet werden.

Die Hyperfeinwechselwirkung ist eine Kopplung über das Magnetfeld, das das Elektron am Kern erzeugt, um den Kernspin zu orientieren. Da beide Teilchen ein magnetisches Moment besitzen, ist die Wechselwirkung eine Dipol–Dipol–Wechselwirkung. Hat das Elektron einen Drehimpuls, so ist damit auch ein Magnetfeld verknüpft. Es gibt also zwei Kopplungsterme, den Spinbahn–Term I_{or} und den Dipol–Dipol–Term I_{dd}

$$I_{or} = -\frac{e}{2mc} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) \quad (6a)$$

$$I_{dd} = -\frac{e\hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \cdot \vec{H}) = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} . \quad (6b)$$

H ist das Magnetfeld, das das magnetische Moment des Kerns oder Protons erzeugt und \vec{A} das dazugehörige Vektorpotential

$$\vec{A} = \frac{\vec{\mu}_p \times \vec{r}}{r^3} \quad (7)$$

und damit wird

$$I_{or} = -\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} = -\frac{e}{mc} (\vec{\mu}_p \cdot \vec{L}) . \quad (6a')$$

Das Magnetfeld \vec{H} erhält man mit (7) durch $\text{rot } \vec{A}$

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} = \left[\nabla \times \left[\nabla \times \frac{\vec{\mu}_p}{r} \right] \right] = -\vec{\mu}_p \Delta \left(\frac{1}{r} \right) + \nabla (\vec{\mu}_p \cdot \nabla) \left(\frac{1}{r} \right) . \quad (8)$$

Der erste Term ergibt mit $\Delta (1/r) = -4\pi \delta(\vec{r})$ einen δ -Funktionanteil. Beschränkt man (8) auf $r \neq 0$, dann ist mit (6b)

$$I_{dd} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = (\vec{\mu}_e \cdot \nabla) \left(\frac{\vec{\mu}_p \cdot \vec{r}}{r^3} \right) = \frac{(\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p) r^2 - 3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_p \cdot \vec{r})}{r^5} . \quad (9)$$

Das ist die Standardform für die Dipol–Dipol–Wechselwirkung, die $\propto 1/r^3$ ist und für $r \rightarrow 0$ divergiert. Typisch ist, daß magnetische Momente, wenn sie nebeneinander sind sich antiparallel orientieren und wenn sie hintereinander sind, parallel die energetisch günstigere Anordnung haben. Die Mittelung über die verschiedenen Lagen der Spins zueinander reduziert I_{dd} , aber insbesondere für kleine r bleibt wegen der Divergenz vielleicht etwas übrig?

Dieses Problem verschwindet, wenn das Elektron, dem Atomkern nicht mehr nahe kommen kann, z.B. für d -Zustände, bei denen die Wellenfunktion sich wie $\propto r^2$ für kleine r verhält. Für die $1s$ -Wellenfunktion mit einer endlichen und konstanten Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind aber die Beiträge der Dipol–Dipol–Wechselwirkung für kleine Distanzen r vom Kern wichtig.

Integriert man das Magnetfeld über den Bereich einiger Kernradien R , dann ergibt sich mit eine Modifikation des GAUSSSchen Integralsatzes*

$$\int_{r < R} \vec{H}(\vec{r}) d^3 r = \int_{r < R} [\nabla \times \vec{A}] d^3 r = R^2 \int d\Omega [\vec{n} \times \vec{A}] \quad (10a)$$

ein Oberflächenintegral über ein Kugel mit Radius R mit dem infinitesimalen Raumwinkel $d\Omega$ und einen nach außen zeigenden Normalenvektor $\vec{n} = \vec{R}/R$. Setzt man die Dipolformel (7) für das Vektorpotential ein, dann ist

$$\int_{r < R} \vec{H}(\vec{r}) d^3 r = R^2 \int d\Omega \left[\vec{n} \times \frac{\vec{\mu}_p \times \vec{R}}{R^3} \right] \quad (10b)$$

$$\begin{aligned} &= \int d\Omega [\vec{\mu}_p - (\vec{\mu}_p \cdot \vec{n}) \vec{n}] = 4\pi \vec{\mu}_p \left[1 - \frac{1}{3} \right] \\ &= \frac{8\pi}{3} \mu_p . \end{aligned} \quad (10c)$$

Man sieht an (10c), daß der erste Term von (8), nämlich $4\pi \mu_p \delta(\vec{r})$ um ein Drittel reduziert ist. Um das Resultat (10c) zu rechtfertigen, muß man den magnetische Dipol über ein kleines Gebiet *verschmieren*, so daß die Singularitäten bei $r \rightarrow 0$ verschwinden. Sonst dürfte man das GAUSSSche Theorem nicht verwenden. Dieses Gebiet ist das Volumen des Kerns oder Protons.

Mit diesen Überlegungen erhält man für das Magnetfeld eines Dipols $\vec{\mu}_p$ statt (8)

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_p \delta(\vec{r}) + \frac{\vec{\mu}_p r^2 - 3\vec{r}(\vec{\mu}_p \cdot \vec{r})}{r^5} . \quad (11)$$

und damit für die Hyperfeinwechselwirkung (6b) und (6a) bzw. (6a')

$$\mathcal{H}_{hf} = -\frac{8\pi}{3} (\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p) \delta(\vec{r}) + \frac{(\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p) r^2 - 3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_p \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{e}{mc} (\vec{L} \cdot \vec{\mu}_p) \quad (12)$$

Für sphärisch symmetrische s -Zustände wie beim Grundzustand des Wasserstoffatoms gibt der zweite und der dritte Term keinen Beitrag. Die Hyperfein–Energie kommt nur vom ersten Term und das ist FERMIS Kontaktwechselwirkung

$$\mathcal{H}_{hf}^s = -\frac{8\pi}{3} |\psi_e(0)|^2 (\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p) . \quad (13)$$

* Siehe für mehr Details: J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, Kap. 5.6 & 5.7, 2. Auflage.

Die 21-cm Linie

Um die Hyperfeine-Konstante K_{hf} für den Wasserstoff, wie sie durch (1) definiert ist, zu berechnen, braucht man in (13) nur noch die numerischen Werte einzusetzen. Allerdings verliert man dabei leicht die Übersicht. Die Grundzustandswellenfunktion des Wasserstoffatoms liefert für $r = 0$ *)

$$|\psi_{1s}(0)|^2 = \frac{1}{\pi a_b^3} \quad (14)$$

mit dem BOHRschen Radius $a_b = \frac{h^2}{m_e e^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{m_e c}$, (14')

wobei die letzte Formel ausdrückt, wieviel größer der Wasserstoffradius oder der BOHRsche Radius verglichen mit der COMPTONwellenlänge $\lambda_e = \hbar/(m_e c)$ des Elektrons ist. Mit der Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2/(\hbar c) = 1/137,04$ sollte man besser die Größenordnung der Hyperfeinwechselwirkung verstehen können.

Zunächst ist $\vec{\mu}_e = -g_e |e| \hbar/(2 m_e c) \vec{\sigma}_e/2$ und $\vec{\mu}_p = g_p |e| \hbar/(2 m_p c) \vec{\sigma}_p$. Die Vorfaktoren, das BOHRsche Magneton $|e| \hbar/(2 m_e c)$ und das Kernmagneton $|e| \hbar/(2 m_p c)$ abgesehen von ihren g -Faktoren $g_e = 2,002$ und $g_p = 2,793$, unterscheiden sich vor allen durch das Verhältnis der Massen $m_e/m_p = 1836,1$ um Größenordnungen. Das Skalarprodukt der beiden magnetischen Momente läßt sich mit der COMPTONwellenlänge der Protons $\lambda_p = \hbar/(m_p c)$ also folgendermaßen notieren

$$\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p = -g_e |e| \lambda_c \cdot g_p |e| \lambda_p (\vec{\sigma}_e \cdot \vec{\sigma}_p)/8 . \quad (15)$$

Die magnetischen Momente μ_e und μ_p haben also die plausible Interpretation als

$$\mu \approx \text{Ladung} \times \text{Comptonwellenlänge}$$

und damit verringert sich das Moment des Protons wegen seiner kleineren COMPTONwellenlänge.

Zum Schluß setzt man in (13) ein und erhält mit $e^2/a_b = m_e c^2 \alpha^2 (= 2 \text{ Ry}(\text{dberg})^{**})$

$$\mathcal{H}_{hf}^H = m_e c^2 \frac{\alpha^2}{2} \left[\frac{2}{3} \frac{m_e}{m_p} g_e g_p \alpha^2 \right] (\vec{\sigma}_e \cdot \vec{\sigma}_p) . \quad (16)$$

Es ist das kleine Massenverhältnis m_e/m_p , das die Feinstruktur zur *Hyperfeinstruktur* macht. Die Feinstrukturformel hat nämlich die folgende Form

$$E_{n,j} = -m_e c^2 \frac{\alpha^2}{2n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) + \dots \right] . \quad (17)$$

$n = 1, 2, \dots$ ist Hauptquantenzahl und $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses, der aus dem Bahnanteil und dem Spin des Elektrons sich zusammensetzt. Auch hier ist die Korrektur verglichen mit dem Vorfaktor $1 \text{ Ry} = 109\,677,58 \text{ cm}^{-1}$ von der Größenordnung α^2 . Die Kopplung von Spin und Bahn des Elektrons geht auch über das Magnetfeld wie bei Hyperfeinwechselwirkung, aber das magnetische Moment ist hier dasselbe und etwa $\approx \mu_{Bohr}$.

Der Faktor in der eckigen Klammer von (16) ist $0,1081 \cdot 10^{-6}$, so daß $K_{hf} = 1/(84,34 \text{ cm})$ ist. Wegen des Abstandes von Triplett zu Singulett von $4 K_{hf}$ entspricht dies ungefähr 21 cm.

*) Das Integral über den Radius $\int_0^\infty r^2 dr \exp(-2r/a_b) = a_b^3/4$ und über den Raumwinkel 4π ist zusammen πa_b^3 .

** 1 Ry = $[e^2/(2 a_b)]/(h c)$, die Rydberg-Energie muß noch $h c$ dividiert werden um zu cm^{-1} zu kommen.