
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

Vorwort	xiii
I Physik der Atome und Moleküle	1
1 Einführung in die Quantenphysik	3
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
2	Aufbau der Atome	57
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
3	Das Einelektronenatom	81
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

4	Das Wasserstoffatom	135
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
5	Wasserstoffähnliche Systeme	185
5.1	He^+ , Li^{++} und 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

6	Übergänge zwischen Energieniveaus	199
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
7	Mehrelektronenatome	237
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 L-S - oder Russel-Saunders-Kopplung	252
7.3.2	Die j-j -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
8	Angeregte Atomzustände	281
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
9	Moleküle	313
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
II	Wärmestatistik	349
10	Grundlagen der Wärmelehre	351
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 Potentiale	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
11	Statistische Beschreibung	377
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

12 Verteilungsfunktionen	423
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
13 Quantenstatistik	461
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
III	Anhang	505
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 5

Wasserstoffähnliche Systeme

Die Eigenfunktionen $\Psi_{n,l,m}$, die sich aus der Schrödinger-Gleichung ergeben, sowie die daraus gezogenen Folgerungen bezüglich der Energieeigenwerte, der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten etc. gelten nicht nur für das in letzten Kapitel diskutierte Wasserstoffatom, sondern auch für alle echten Eielektronensysteme und Systeme, die näherungsweise als solche betrachtet werden können. Diese bezeichnen wir als *wasserstoffähnliche Systeme*. Wir wollen in diesem Kapitel die wichtigsten Vertreter der wasserstoffähnlichen Systeme kurz vorstellen. Hierzu zählen wir auch exotische Atome, bei denen der positive Atomkern oder das negative Hüllenelektron aus anderen Elementarteilchen bestehen können.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Atomkern immer als punktförmig mit positiver Ladung $+Ze$ angenommen. Diese Annahme ist aber nur dann gerechtfertigt, wenn der Bohrsche Radius $a_B \simeq 5 \times 10^{-11} \text{m}$ groß gegenüber dem Kernradius $r_K \sim 10^{-15} \text{m}$ ist. Ist dies nicht der Fall, so sollte das endliche Volumen des Kerns und seine eventuell nicht kugelförmige Ladungsverteilung die Energien der Elektronenzustände merklich beeinflussen. Dies ist insbesondere für die $1s$ -Zustände der Fall, da für diese Zustände die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi_{1s}|^2$ am Kernort ein Maximum hat. Deshalb sollten die Energieniveaus der $1s$ -Zustände durch Abweichungen der Kernladung von einer punktförmigen Ladung am stärksten beeinflusst werden. Wir werden sehen, dass diese Effekte bei so genannten exotischen Atomen (z.B. myonische Atome), bei denen der Bohrsche Radius wesentlich kleiner ist, groß sein können.

5.1 He⁺, Li⁺⁺ und Be⁺⁺⁺

Es gibt eine Reihe von Atomen, die so stark ionisiert werden können, dass sie nur noch ein einziges Elektron zurückbehalten, d.h. es liegen dann Einelektronensysteme vor. Die Spektren dieser Ionen lassen sich mit der Theorie des Wasserstoffatoms beschreiben. Dazu muss in den entsprechenden Formeln für die Wellenfunktionen, wie wir das teilweise bereits in Kapitel 3 und 4 getan haben, der Bohrsche Radius

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} .$$

durch $a_B \frac{m_e}{\mu_X Z}$ ersetzt werden, wobei Z die Kernladungszahl des Einelektronensystems und

$$\mu_X = \frac{m_e m_X}{m_e + m_X} .$$

die reduzierte Masse μ_X des Kerns X ist.

Die von der Theorie vorhergesagte Reskalierung der Wellenfunktionen aufgrund des geänderten Bohrschen Radius wird experimentell durch die damit einhergehende Verschiebung der Spektrallinien bestätigt.¹ Für He⁺ halbiert sich ohne Massenkorrektur der Bohrsche Radius. Dies führt zu einer viermal größeren Ionisierungsenergie und damit etwa viermal größeren Rydbergzahl (vergleiche hierzu (3.2.12))

$$R_{\text{He}} = R_\infty Z^2 \frac{\mu_X}{m_e} = R_\infty Z^2 \frac{\mu_X \mu_H}{m_e \mu_H} = R_H Z^2 \frac{\mu_X}{\mu_H} \simeq Z^2 R_H = 4 R_H . \quad (5.1.1)$$

Für die Serie mit $n_k = 4$ erhalten wir

$$\bar{\nu} = 4 R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad n_i = 5, 6, 7, \dots , \quad (5.1.2)$$

was sich als

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n_i/2)^2} \right) \quad n_i = 5, 6, 7, \dots \quad (5.1.3)$$

ausdrücken lässt. Damit fällt jede zweite Linie dieser so genannten *Pickering-Serie* des He⁺ Ions mit der *Balmer-Serie* des Wasserstoffatoms zusammen. Die Pickering-Serie ist aber dichter gepackt und weist ein hochfrequentes Ende bei 54.4 eV auf.

¹Interessanterweise wurden die entsprechenden Linienspektren historisch oft zuerst von Astronomen beobachtet.

5.2 Die schweren Wasserstoffisotope

Der Wasserstoffkern kann neben einem Proton noch ein oder zwei Neutronen enthalten. Man spricht dann von *Deuterium* (schwerer Wasserstoff) und *Tritium* (überschwerer Wasserstoff). Das Coulombpotenzial ändert sich in diesem Fall nicht, lediglich die Kernmasse wird größer.² Dies muss bei der Berechnung der reduzierten Masse (5.1.1) berücksichtigt werden. Die Energie der Elektronenzustände lässt sich analog zu (5.1.1) dann als

$$E_n = -E_X \frac{Z^2}{n^2} = -E_\infty \frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu_X}{m_e} = -E_H \frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu_X}{\mu_H} \quad (5.2.1)$$

schreiben (vergleiche hierzu (3.2.11)).

Wie wir bereits diskutiert haben, führt der Mitbewegungseffekt des Kerns zu einer Verschiebung der Energieniveaus, die für unterschiedliche Kernmassen unterschiedlich groß ist. Für normalen Wasserstoff und Deuterium gilt z.B.

$$E_n^{\text{H}} = -0.99945 \cdot E_\infty \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (5.2.2)$$

$$E_n^{\text{D}} = -0.99973 \cdot E_\infty \left(\frac{1}{n^2} \right) . \quad (5.2.3)$$

Beobachtet man das optische Spektrum eines H/D Isotopengemisches, so wird bei Verwendung eines hochauflösenden Spektrographen zu jeder Linie des Wasserstoffspektrums noch eine Satellitenlinie sichtbar, die vom Deuterium herrührt. Man spricht hier von *Isotopieverschiebung* der Spektrallinien, genauer vom *Masseneffekt* der Isotopieverschiebung. Es gibt noch einen zweiten Effekt, der zur Isotopieverschiebung führt, nämlich den *Kernvolumeneffekt*, den wir in Abschnitt 5.4.1 bei der Diskussion myonischer Atome kennenlernen werden.

Die Isotopieverschiebung zählt zur Hyperfeinstruktur. Die Feinstrukturaufspaltung folgt aus der Spin-Bahn-Kopplung und ist somit kein isopenabhängiger Effekt.

²Streng genommen gilt dies nicht für die 1s-Elektronen, da diese eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben.

5.3 Rydbergatome

Als *Rydberg-Atome* bezeichnet man Systeme, bei denen sich das so genannte Leuchtelektron in einem Niveau sehr hoher Hauptquantenzahl n befindet. Im Falle des Einelektronenatoms gibt es nur ein Elektron, welches wir daher eindeutig mit dem Leuchtelektron identifizieren können. Allgemein bezeichnen wir mit Leuchtelektron das Elektron in der äußersten Schale. Wegen des großen Bahnradius des Elektrons im Rydbergatom (siehe unten) kommt es nicht auf die Atomart an. Bei Atomen mit mehreren Elektronen liegen alle $Z - 1$ verbleibenden Elektronen vom Rydberg-Elektron aus gesehen dicht am Kern. Dadurch sieht das einzelne Rydberg-Elektron de facto das Coulomb-Potenzial einer einzigen positiven Elementarladung (die Kernladung $+Ze$ abgeschirmt durch $(Z - 1)$ Elektronen) und verhält sich wie ein hochangeregtes Wasserstoffatom.

Da der Erwartungswert des Bahnradius (für das Wasserstoffatom)

$$\langle r \rangle = a_B \cdot n^2 \quad a_B \simeq 5 \times 10^{-11} \text{ m} .$$

stark mit n zunimmt, beträgt der Hüllendurchmesser für $n = 100$ bereits $\sim 10^4 a_B \simeq 0.5 \mu\text{m}$ und besitzt damit makroskopische Dimensionen. Wenn der Bahndrehimpuls $|\mathbf{L}| \leq (n - 1)\hbar$ seinen maximalen Wert annimmt, kann man die Bahn des Elektron in guter Näherung klassisch als Kreisbahn mit dem Radius $\langle r \rangle$ darstellen (Korrespondenzprinzip). Für $l \ll n$ werden die Bahnen Ellipsen, die nahe am Kern vorbeilaufen und dabei eine Drehung ihrer großen Halbachse erfahren (siehe Abb. 5.1b).

Die Energiedifferenz (für das Wasserstoffatom)

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = E_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = E_H \frac{(n+1)^2 - n^2}{(n+1)^2 n^2} \propto \frac{1}{n^3} .$$

zwischen benachbarten Energieniveaus nimmt grob proportional zu $1/n^3$ ab und besitzt bereits für $n = 50$ Werte im Bereich von $100 \mu\text{eV}$, also weit unterhalb der thermischen Energie bei 300 K (25 meV). Da die Wahrscheinlichkeit für Strahlungsübergänge proportional zu ΔE^3 mit abnehmendem ΔE abnimmt (siehe Kapitel 6), sind die Rydberg-Zustände sehr langlebig mit mittleren Lebensdauern im Bereich von Millisekunden bis Sekunden. Beispiel: Für den Übergang von $n = 101$ nach $n = 100$ erhalten wir $E_{101} - E_{100} = 0.03 \text{ meV}$ oder 0.2 cm^{-1} bzw. 7 GHz. Die dem Übergang entsprechenden Lichtfrequenzen liegen also im Mikrowellenbereich.³

Nach der Rydberg-Formel ist die Bindungsenergie der Rydbergzustände proportional zu $-E_H/n^2$ und damit für große n sehr klein. Um eine Ionisation zu verhindern, müssen die angeregten Rydberg-Atome vor Stößen mit anderen Atomen geschützt werden, d.h. experimentell ist für Ultrahochvakuum zu sorgen. Die Anregung selbst erfolgt meist mit mehreren Lasern. Dabei ist zumindest ein Laser durchstimmbare (Farbstoff-Laser), um den Energieübertrag genau dosieren zu können. Die Detektion von Rydberg-Atomen kann z.B. über deren Ionisation in elektrischen Feldern von einigen V/cm erfolgen.

³Es ist heute technisch möglich, Rydberg-Zustände zu erzeugen und gezielt zu manipulieren (siehe z.B.: Z.D. Gaeta, C.R. Strout Jr., *Classical and quantum-mechanical dynamics of a quasiclassical state of the hydrogen atom*, Phys. Rev. A **42**, 6308 (1990) oder J. Bromage, C. R. Strout Jr., *Excitation of a three-dimensionally localized atomic wave packet*, Phys. Rev. Lett. **83**, 4963 (1999); M. W. Noel, C. R. Stroud, Jr., *Shaping an atomic electron wave packet*, Optics Express **7**, 176 (1997)). Rydberg-Zustände bis zu $n = 350$ wurden auch im Weltraum beobachtet.

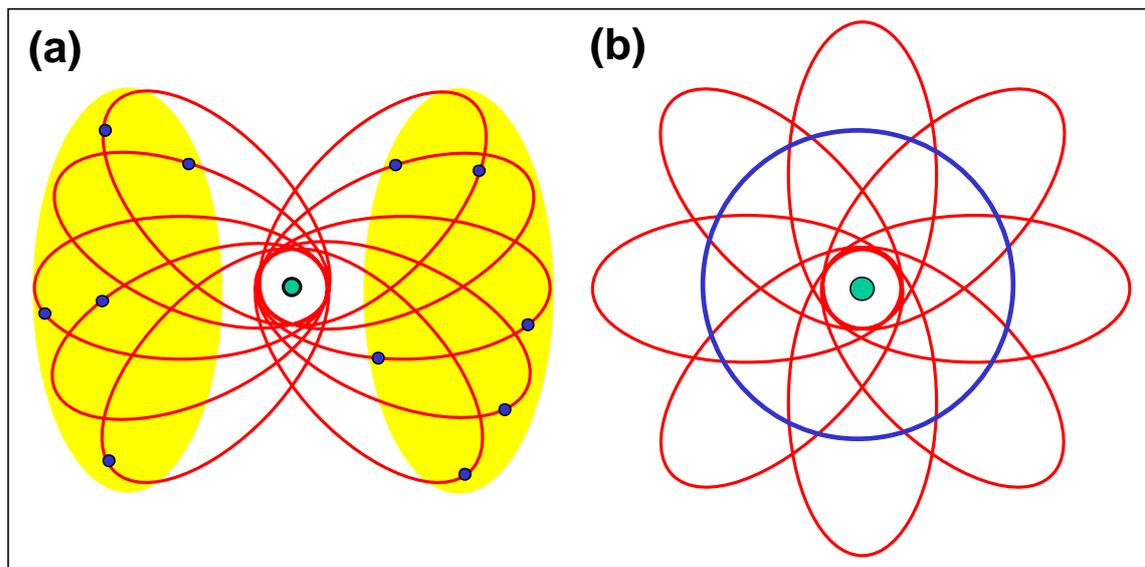


Abbildung 5.1: (a) Beschreibung eines Rydberg-Orbitals (gelb) durch ein Ensemble von Teilchen, das sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik auf Ellipsenbahnen bewegt. Die klassischen Teilchen halten sich hauptsächlich im äußeren Bereich auf, da die Geschwindigkeit in Kernnähe zunimmt. (b) Klassische Veranschaulichung von sphärischen $l = m = n - 1$ (blauer Kreis) und stark elliptischen $l \ll n$ Rydberg-Zuständen.

Die Geschwindigkeit des Elektrons eines Rydberg-Atoms auf einer Kreisbahn mit Radius $r = a_B n^2$ wird sehr gering. Setzen wir die Coulomb-Kraft gleich der Zentrifugalkraft, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{m_e v^2}{r}$, so erhalten wir

$$v_n = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e a_B n^2}}.$$

Das heißt, für $n = 100$ liegt die Bahngeschwindigkeit im Bereich von 10^4 m/s und die Umlaufzeit T im Bereich von 10^{-10} s im Vergleich zu nur 10^{-16} s auf der ersten Bohrschen Bahn.

Das Studium von Rydberg-Atomen ist aus mehreren Gründen von großem Interesse. Nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip soll für große Quantenzahlen n und Prozesse, bei denen nur kleine Energieänderungen E_n auftreten, die quantenmechanische Beschreibung in die klassische Beschreibung übergehen. Diese Bedingungen werden von einem Rydberg-Atom gut erfüllt. In der Tat lässt sich zeigen, dass die quantenmechanischen Orbitale in guter Näherung durch ein Ensemble von klassischen Teilchen beschrieben werden können (siehe Abb. 5.1a). Dies erinnert uns an die Beschreibung freier Teilchen durch Wellenpakete. Im Falle der freien Teilchen entsprach das quantenmechanische Verschmieren des Wellenpakets für große Zeiten dem Auseinanderlaufen eines dispersiven Teilchenensembles. Für kurze Zeiten hingegen kam die Heisenbergsche Unschärferelation voll zum Tragen. Es ist experimentell möglich, Rydberg-Zustände so zu überlagern, dass lokalisierte Wellenpakete sowohl in radialer Richtung als auch in ϑ - und φ -Richtung entstehen (3D-Lokalisierung). Die Überlagerung von Eigenzuständen ist die einzig korrekte Beschreibung eines sich im Coulomb-Feld des abgeschirmten Kerns bewegenden Teilchens. Dabei werden zur Erstellung des Pakets vor allem so genannte Zirkularorbitalzustände (circular orbit eigenstates) mit $l = m = n - 1$ herangezogen (siehe Abb. 5.1b). Da die überlagerten Zustände leicht abweichende Energien aufweisen, zerlaufen diese Pakete anfänglich in der gleichen Weise wie die schon behandelten freien Wellenpakete.⁴

⁴Für tieferliegende Zustände sind die Unterschiede in der Energie so groß, dass eine Lokalisierung von vorneherein ausge-

geschlossen ist. Man beachte in diesem Zusammenhang die Diskussion in Physik III.

5.4 Exotische Atome

Wir wollen nun so genannte *exotische Atome* diskutieren, bei denen entweder das positiv geladene Teilchen nicht aus einem Proton (oder allgemeiner aus einem Atomkern) oder die negativ geladene Hülle nicht aus einem Elektron besteht, sondern aus anderen Elementarteilchen.

5.4.1 Myonische Atome

Myonischen Atome bestehen aus einem Kern der Ladung $+Ze$, einem⁵ negativ geladenen Myon μ^- und einer Anzahl von Elektronen.⁶ Die Myonen, welche sich als Leptonen⁷ hervorragend eignen die Rolle der Elektronen einzunehmen, werden auf Orbitalen hoher Quantenzahl eingefangen und fallen dann über Kaskaden in den Grundzustand. Bei diesem Prozess können Elektronen aus dem Atomverband ausgelöst werden. Wir wollen die Elektronen bei unserer Betrachtung erst einmal außer Acht lassen. Dann haben wir es mit einem System wie dem Wasserstoffatom zu tun und können die Wellenfunktionen des Myons unmittelbar angeben. Dabei ist die reduzierte Masse zu errechnen, die für schwere Kerne immer noch gut mit der Myon-Masse übereinstimmt.

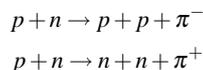
Da das Myon 206.76-mal schwerer als das Elektron ist, ergibt sich ein um diesen Faktor kleinerer Bohrscher Radius

$$a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_\mu e^2} = a_B \frac{m_e}{m_\mu} = 256 \text{ fm} = 0.00256 \text{ \AA} . \quad (5.4.1)$$

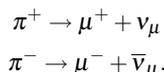
Wir wollen uns daran erinnern, dass die intrinsische Längenskala der Wellenfunktionen a_μ/Z ist. Für einen schweren Kern wie Quecksilber $^{200}_{80}\text{Hg}$ erhalten wir damit differentielle radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, die ihr Maximum bei einigen wenigen Femtometern aufweisen. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 5.2 explizit für den 1s-Grundzustand des Quecksilbers gezeigt. Der Kernradius beträgt in guter Näherung

⁵Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Myonen ist es selbst mit Myon-Flüssen, wie sie durch moderne Beschleuniger erzeugt werden können, nicht möglich, mehr als ein Myon gleichzeitig in ein Atom zu implantieren.

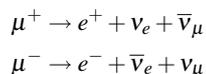
⁶Myonen sind die Leptonen der zweiten Elementarteilchenfamilie. Myonen lassen sich durch Beschuss von Materie mit Protonen nach dem Schema



erzeugen. Die dazu benötigten hochenergetischen Protonen liefern Speicherringe. Sie werden gleichzeitig zur Erzeugung von Neutronen über den Spallationsprozess herangezogen. Bekannte Myon-Quellen sind am ISIS in England, am Triumph in Canada und am Paul-Scherer-Institut in der Schweiz zu finden. Die so erzeugten Pionen zerfallen im Flug in die gewünschten Myonen



Dabei bezeichnen ν_μ und $\bar{\nu}_\mu$ das dem Muon zugeordnete Neutrino bzw. Antineutrino. Myonen selbst sind instabil und zerfallen durch die Prozesse



mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ s}$ in Elektronen und Positronen. Die hochenergetischen Myonen sind zur Implantation nicht besonders gut geeignet. Wie bei den Neutronen zieht man auch bei den Myonen einen Moderationsprozess zur Thermalisierung heran. Als Moderator dient meist Graphit.

⁷Das Lepton τ der dritten Familie ist zu kurzlebig für diese Aufgabe.

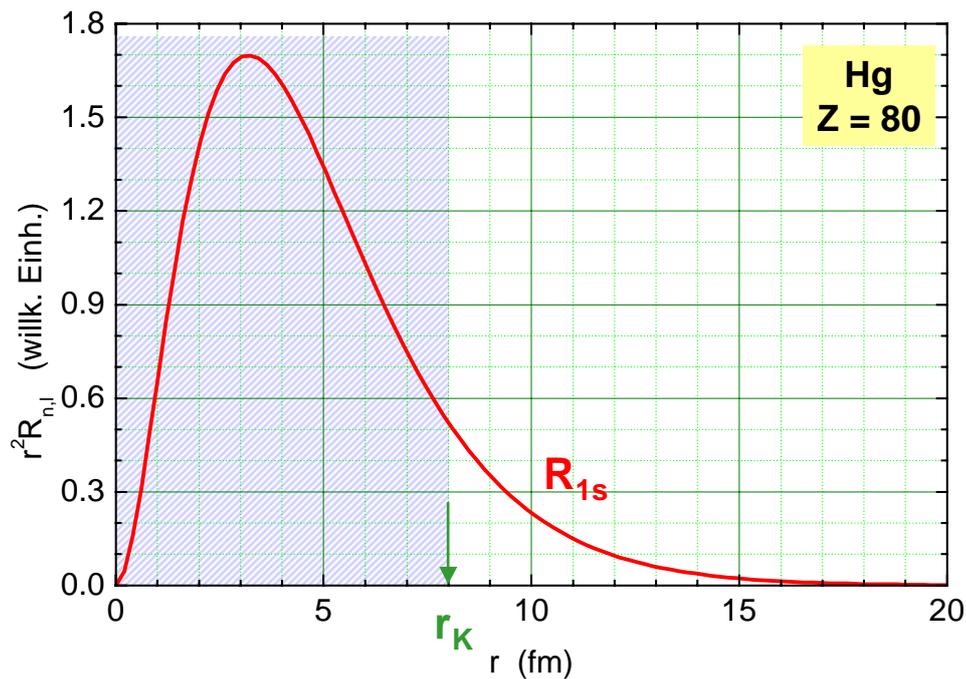


Abbildung 5.2: Differentielle radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Myon im $1s$ -Zustand. Beim Kern handelt es sich um Quecksilber. Der Radius wurde mit der Formel $r_K = 1.4 \cdot A^{1/3}$ mit $A = 200$ abgeschätzt und ist schraffiert dargestellt. Man erkennt, dass sich das Myon zu einem beträchtlichen Anteil im Kern befindet und deshalb dessen Struktur fühlt.

$$r_K = r_0 A^{1/3} \quad \text{mit} \quad r_0 = 1.4 \text{ fm} . \quad (5.4.2)$$

Hierbei ist r_0 der Nucleonenradius und A die Massenzahl des Kerns, d.h. die Zahl der Nukleonen im Kern. Für Quecksilber ($A = 200$) führt diese Näherungsformel auf $r_{\text{Hg}} \simeq 8 \text{ fm}$. Wir erkennen, dass sich die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Myons zu einem merklichen Teil innerhalb des Kerns befindet. Dies hat zwei Konsequenzen:

- Die Wellenfunktionen des Myons decken praktisch keine Bereiche ab, in denen Elektronen anzu-treffen sind. Dies rechtfertigt nachträglich unsere Vorgehensweise, die Elektronen völlig zu vernachlässigen, da die Elektronen weit vom Myonenort entfernt sind.⁸
- Die einfache Annahme, dass der Kern für die Bewegung des Myons ein punktförmiges Gebilde darstellt, ist nicht länger gerechtfertigt. Das Myon fühlt die Struktur des Kerns und kann daher als Sonde zu dessen Erforschung herangezogen werden.⁹ Untersucht man z.B. der $2p \rightarrow 1s$ Übergang von myonischem Nd, so erkennt man für verschiedene Isotope des Nd eine Verschiebung der Spektrallinien, die durch eine unterschiedliche Größe und Masse der Isotope verursacht wird. Man nennt diese Verschiebung *Isotopie-Verschiebung* (genauer, der Kernvolumeneffekt der Isotopieverschiebung).

⁸Nur die s -Zustände haben bei $r = 0$ eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

⁹K. Jungmann, *Präzisionsmessungen am myonischen Atom*, Physikalische Blätter **51**, 1167 (1995).

G. Backenstoss, *Antiprotonic Atoms*, in "Atomic Physics" vol. **10**, 147 (1987), North Holland, Amsterdam.

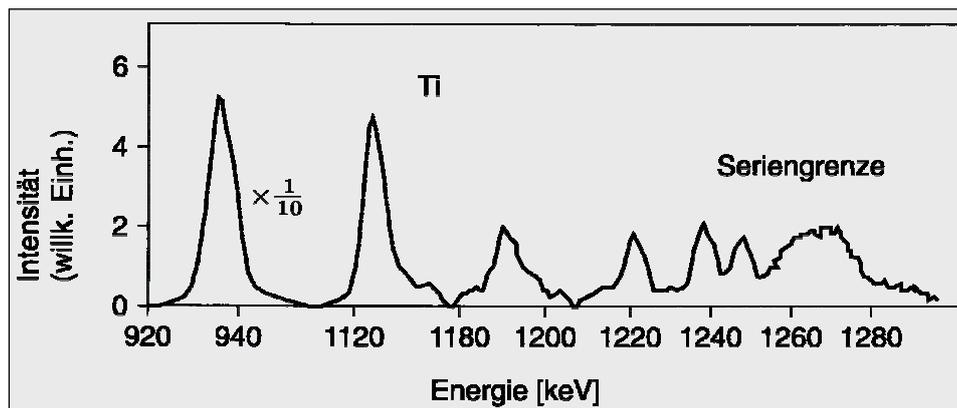


Abbildung 5.3: Lyman-Serie von myonischem Titan. Der energetisch niedrigste Übergang ist $2p \rightarrow 1s$. Die Intensität nahe der Seriengrenze stammt vom Übergang $14p \rightarrow 1s$.

Die große Kernnähe macht sich auch in der Energieskala bemerkbar, welche durch die Ionisierungsenergie, d.h. die Rydbergkonstante gegeben ist. Die Ionisierungsenergie ist nach (5.2.1) gegeben durch

$$I_{\mu}^Z = \frac{\mu_H^{\mu}}{\mu_H^e} \frac{Z^2}{1^2} E_H \simeq \frac{m_{\mu}}{m_e} Z^2 E_H = 1.3 \times 10^6 E_H \approx 17 \text{ MeV} \quad (5.4.3)$$

für $Z = 80$. Energien von mehreren MeV werden normalerweise nur in der Kernphysik angetroffen. Die Spektren liegen damit auch im Bereich der harten Röntgen- bzw. γ -Strahlung. Zu ihrer Beobachtung müssen entsprechende Detektoren (z.B. Germanium-Halbleiterdetektoren) verwendet werden. Als Beispiel ist in Abb. 5.3 die Lyman-Serie von myonischem Titan gezeigt.

Pionische und kaonische Atome

Statt des Myons μ^{-} kann auch ein negatives π -Meson π^{-} vom Atom eingefangen werden, wobei ein oder mehrere Elektronen beim Einfang genügend Energie gewinnen, um das Atom zu verlassen. Da $m_{\pi} = 273 m_e$ beträgt der Bohrsche Radius nur $194 \text{ fm}/Z$, so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Mesons am Kernort beträchtlich ist. Die Nukleonen am Kernort treten nun mit dem π -Mesons nicht nur in elektromagnetische, sondern auch in starke Wechselwirkung, d.h. das Pion spürt die Kernkräfte. Der Vergleich der Energieniveaus von myonischen und pionischen Atomen gibt deshalb Auskunft über die Kernkräfte und deren Abhängigkeit vom Abstand r zwischen π -Meson und Nukleonen.

Ähnliche Experimente können auch mit noch schwereren negativen Mesonen oder Hadronen durchgeführt werden. Allerdings ist die Lebensdauer dieser Elementarteilchen häufig sehr kurz, so dass die Messung der Spektren der zugehörigen exotischen Atome schwierig wird.

5.4.2 Anti-Wasserstoff

Der Anti-Wasserstoff \bar{H} besteht aus einem Anti-Proton p^{-} und einem Positron e^{+} . Es ist inzwischen am CERN gelungen, Anti-Wasserstoff zu erzeugen (siehe Abb. 5.4). Die Bildung des Anti-Wasserstoffs ist nicht trivial, obwohl man in Teilchenbeschleunigern sowohl Anti-Protonen als auch Positronen in großer Anzahl erzeugen kann. Das Problem liegt in ihrer Abbremsung und ihrem gegenseitigen Einfang. \bar{H} ist,

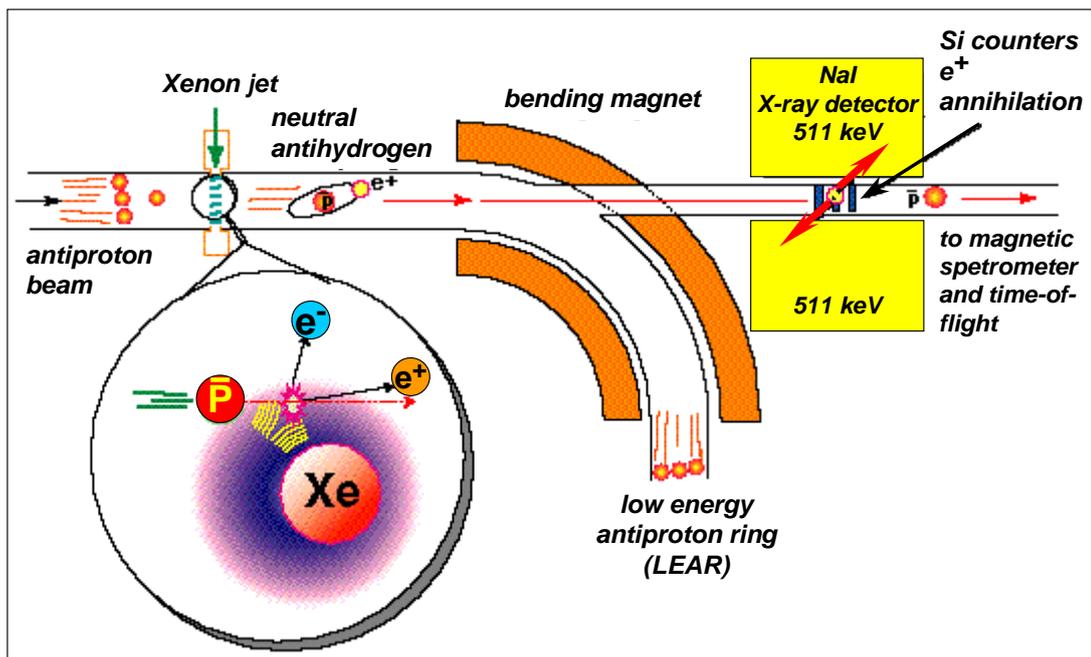


Abbildung 5.4: Prinzip des CERN Anti-Wasserstoff-Experiments. Ein Strahl von Anti-Protonen \bar{p} trifft auf ein Xenon Target. Durch die Wechselwirkung mit den Kernfeldern, entstehen Positron-Elektron-Paare. Das Positron e^+ wird in einigen wenigen Fällen vom Anti-Proton eingefangen und bildet mit ihm ein Anti-Wasserstoffatom. Dies ist nur dann möglich, falls das Positron eine Energie besitzt, die kleiner als die Ionisierungsenergie ist. 1996 wurden während einer Dauer von 15 Stunden 8 Wasserstoffatome beobachtet.

solange er von normaler Materie isoliert gehalten werden kann, genauso stabil wie H . Diese Isolation ist nur durch elektromagnetische Fallen zu bewerkstelligen.¹⁰ Für einzelne Anti-Teilchen funktionieren diese Fallen gut. Bei Anti-Atomen ist die Problematik allerdings komplexer.

Anti-Wasserstoff eignet sich gut zum Studium der CPT -Invarianz. Falls die CPT -Invarianz, d.h. die Kombination von Ladungs-, Paritäts- und Zeitumkehr streng erfüllt ist (siehe Abb. 5.5), so sollte der Anti-Wasserstoff sich in seinem spektralen Verhalten nicht vom normalen Wasserstoff unterscheiden. An dieser Verifikation der CPT -Invarianz wird intensiv gearbeitet. In den bisherigen Experimenten konnte kein Unterschied zwischen Wasserstoff und Anti-Wasserstoff festgestellt werden.

Vor kurzem wurde berichtet, dass durch Abbremsen von Anti-Protonen in Wasserstoff das exotische Atom *Protonium* erzeugt wurde, das aus einem Proton und einem Anti-Proton besteht. Der Radius der ersten Bohrschen Bahn liegt hier bei nur 57 fm.

5.4.3 Positronium

Mit Positronium (übliche Abkürzung: "Ps") bezeichnet man ein gebundenes System eines Positrons (Anti-Elektrons) und eines Elektrons.¹¹ Das Positronium hat eine Lebensdauer von etwa einer Nanosekunde.¹² Es unterscheidet sich vom Wasserstoffatom in zwei wesentlichen Punkten:

¹⁰Solche Fallen, die ursprünglich von dem deutschen Physiker Paul entwickelt wurden, der dafür den Nobelpreis erhielt, nutzen elektromagnetische Felder, um Teilchen einzusperren. Fallen spielen in der modernen Physik eine wichtige Rolle.

¹¹Eine besonders leistungsfähige Positronenquelle entsteht am Münchener Forschungsreaktor FRM-II.

¹²In Umkehrung zum Paarerzeugungsprozess zerstrahlt das Positron mit einem Elektron in elektromagnetische Energie. Dabei muss die Impuls- und Drehimpulserhaltung berücksichtigt werden. Sind Impuls und Drehimpuls in Ausgangszustand Null, so entstehen, da das Photon einen Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ besitzt, immer zwei Photonen mit entgegengesetzter Ausbreitungs- und Spin-

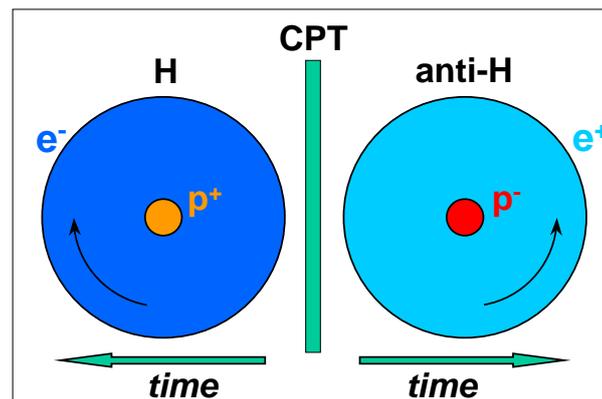


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der *CPT*-Invarianz. Ein physikalisches System, bei dem Ladung, Zeit und Raum invertiert werden, sollte sich vom Ausgangszustand nicht unterscheiden. Der aus dem Wasserstoff hervorgehende Anti-Wasserstoff ist ein solches System.

- Da beide Teilchen dieselbe Masse aufweisen, halbiert der Schwerpunkt die Verbindungsgerade. Das heißt, beide Teilchen bewegen sich um den zwischen ihnen liegenden Schwerpunkt. Die reduzierte Masse

$$\mu_{\text{Ps}} = \frac{1}{2} m_e .$$

führt dazu, dass der Bohrsche Radius des Positroniums zweimal so groß ist wie beim Wasserstoff. Für den Grundzustand gilt:

$$r_{1s}^{\text{Ps}} = 2a_B .$$

Die Ionisierungsenergie

$$I_{\text{Ps}} = E_H/2 \simeq 6.8 \text{ eV} .$$

ist gegenüber dem Wasserstoffatom halbiert.

- Positron und Elektron besitzen das dem Betrag nach gleiche magnetische Moment, während beim Wasserstoffatom das Kernmoment etwa 650 mal kleiner ist als das des Hüllenelektrons. Dies hat zur Folge, dass die Hyperfeinstrukturkonstante entsprechend größer ist. Im Positronium werden dadurch Fein- und Hyperfeinaufspaltung etwa gleich groß. Wie beim Wasserstoffatom muss, je

richtung. Jedes Photon besitzt die Ruheenergie eines der Teilchen: $E_\gamma = m_e c^2 = 511 \text{ keV}$.

Zur Zerstrahlung kommt es dadurch, dass sich die Wellenfunktionen von Positron und Elektron im $1s$ -Zustand etwas überlappen. Die mittlere Lebensdauer hängt davon ab, ob ein Singulett- oder ein Triplett-Zustand vorliegt. Im Singulett-Zustand ($s = 0$) führt die Impuls- und Drehimpulserhaltung zur Emission von zwei γ -Quanten mit entgegengesetztem Impuls und Drehimpuls. Die Lebensdauer beträgt hier $\tau_S = 125 \text{ ps}$. Im Triplett-Zustand ($s = 1$) müsste zur Drehimpulserhaltung eigentlich nur ein Quant entstehen. Damit lässt sich aber die Impulserhaltung nicht erfüllen. Daher muss das Triplett-Positronium in einem $3\text{-}\gamma$ -Prozess zerstrahlen. Dies ist ein Prozess höherer Ordnung und entsprechend weniger wahrscheinlich. Die Lebensdauer beträgt hier tatsächlich $\tau_T = 142 \text{ ns}$.

nach Stellung der Spins relativ zueinander, für den Grundzustand zwischen einem Singulett ($s = 0$) und einem Triplett-Zustand ($s = 1$) unterschieden werden. Inzwischen wurden einige sehr genaue spektroskopische Messungen durchgeführt, die eine sehr genaue Überprüfung der Quantenelektrodynamik erlauben.¹³

5.5 Quarkonium

In der modernen Theorie der Elementarteilchen, der Quantenchromodynamik QCD,¹⁴ werden gebundene Systeme aus einem schweren Quark und Anti-Quark als *Quarkonium* bezeichnet. Am wichtigsten ist *Charmonium*, das aus dem Charm-Quark und seinem Anti-Teilchen besteht ($c\bar{c}$). Obwohl die Bindung hier über eine völlig andere Wechselwirkung erfolgt (starke Kraft statt Coulomb-Kraft), ist in den niedrigen Anregungszuständen eine starke Ähnlichkeit zum Positronium (Lepton-Anti-Lepton-Paar) vorhanden. Das sich aus dem Zerfall eines angeregten Charmoniums ergebende Termschema besitzt deutliche Ähnlichkeit zum Termschema atomarer Systeme.

5.6 Exzitonen

Unter Exzitonen versteht man gebundene Elektron-Loch-Paare in Festkörpern. Löst man z.B. aus einer geschlossenen Schale ein Elektron heraus, so verhält sich das zurückbleibende Loch in guter Näherung wie ein Positron. Insbesondere ähnelt das Spektrum des Teilchen-Loch-Systems dem des Wasserstoffs. In Halbleitern kann der Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband als Erzeugung eines Teilchen-Loch-Paares verstanden werden. Sind Teilchen und Loch nicht zu eng benachbart, bildet das Paar ein wasserstoffähnliches Gebilde, welches dann als Exziton bezeichnet wird. Da die Energiezustände des Exzitons in die Bandlücke fallen, beeinflussen sie die physikalischen Eigenschaften des Halbleiters wesentlich.

¹³St. Chu, *Laser Spectroscopy of Positronium and Myonium*, in "The Hydrogen Atom", G. F. Bassani, M. Inguscio, T. W. Hänsch eds., Springer Berlin (1989), p. 144.

¹⁴Der Name resultiert daraus, dass Quarks neben ihrer elektrischen Ladung noch eine Farbladung besitzen, die als Quelle der starken Wechselwirkung verstanden wird.

Zusammenfassung

- Wasserstoffähnliche Atome wie He^+ , Li^{++} und Be^{+++} verhalten sich wie Wasserstoff selbst. Zur Berechnung der Energieniveaus müssen die entsprechenden reduzierten Massen eingesetzt werden.
- Rydberg-Zustände von Atomen sind Zustände eines angeregten Elektrons mit sehr großen Quantenzahlen und daher großen Bohrschen Bahnradien und kleinen Ionisierungsenergien.
- Exotische Atome werden gebildet, indem entweder der positive Atomkern oder die negative Hülle durch andere Elementarteilchen ersetzt werden. Wird das Hüllenelektron durch ein schwereres negativ geladenes Teilchen ersetzt, so wird aufgrund der größeren Masse dieses Teilchens der Bohrsche Radius sehr klein. Dadurch besitzt das Teilchen eine beträchtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern. Die Spektroskopie exotischer Atome gibt deshalb Auskunft über die Massen- und Ladungsverteilung im Atomkern.
- Positronium besteht aus einem Positron und einem Elektron. Die Lebensdauer ist für Singulett- und Triplett-Zustand stark unterschiedlich.
- Anti-Materie kann im Prinzip durch Anti-Atome realisiert werden, die aus Antiprotonen und Positronen bestehen. Das Anti-Wasserstoffatom ist inzwischen hergestellt und in einer Atomfalle vermessen worden.