

VL14. Spin-Bahn-Kopplung (III)

14.1. Spin-Bahn-Kopplung

14.2. Paschen-Back Effekt

VL15. Wasserstoffspektrum

15.1. Lamb Shift

VL16. Hyperfeinstruktur

16.1. Hyperfeinstruktur

16.2. Kernspinresonanz

Vollständiges Termschema des H-Atoms

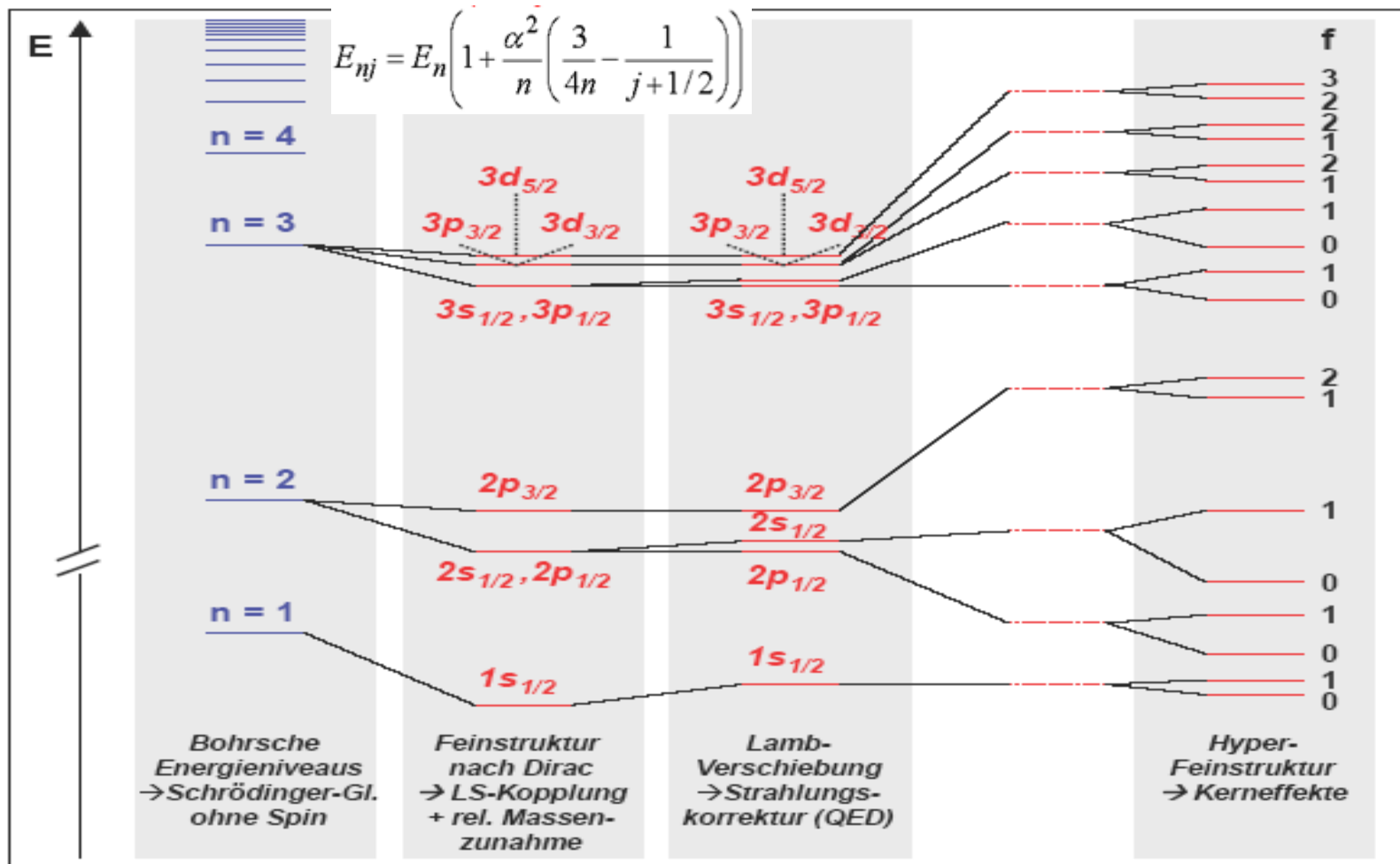


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

16.1 Hyperfeinstruktur

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.

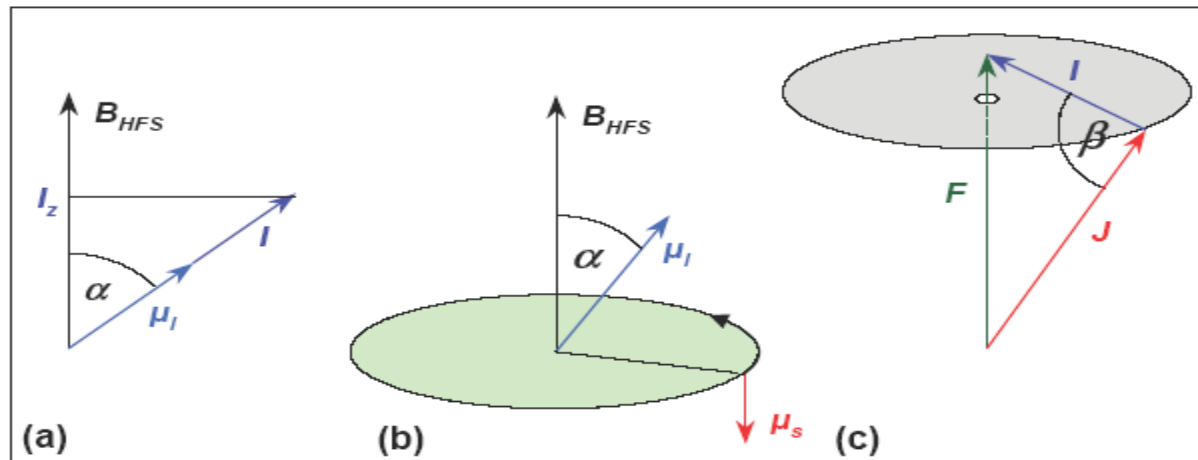


Abbildung 4.9: Zur Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Kernmoment μ_I und dem Magnetfeld B_{HFS} , das (a) durch die Bahnbewegung des Elektrons und (b) durch das magnetische Spinnmoment μ_s des Elektrons am Kernort erzeugt wird. (c) Kopplung des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J}$ des Elektrons und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

Kernmoment im Magnetfeld der Elektrons

Das Kernmoment μ_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

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{J} + \mathbf{I} & |\mathbf{F}| &= \sqrt{f(f+1)} \hbar & f &= j \pm i \\ F_z &= m_f \hbar & m_f &= -f, -(f-1), \dots, (f-1), f \end{aligned} \quad (4.5.6)$$

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

Cosinussatz:
 $F^2 = J^2 + I^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}$

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

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

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

Hyperfeinstruktur

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)

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

$$E_{\text{HFS}} = E_{n,l,j} + \frac{A}{2} [f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)] \quad (4.5.15)$$

$F=J+I=1/2+1/2=1$ (Ortho-Wasserstoff)

$F=J+I=1/2-1/2=0$ (Para-Wasserstoff)

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: 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 *Triplett*- ($f = 1$) oder *Orthowasser-*

Hyperfeinstruktur, 21cm Linie des Wasserstoffs

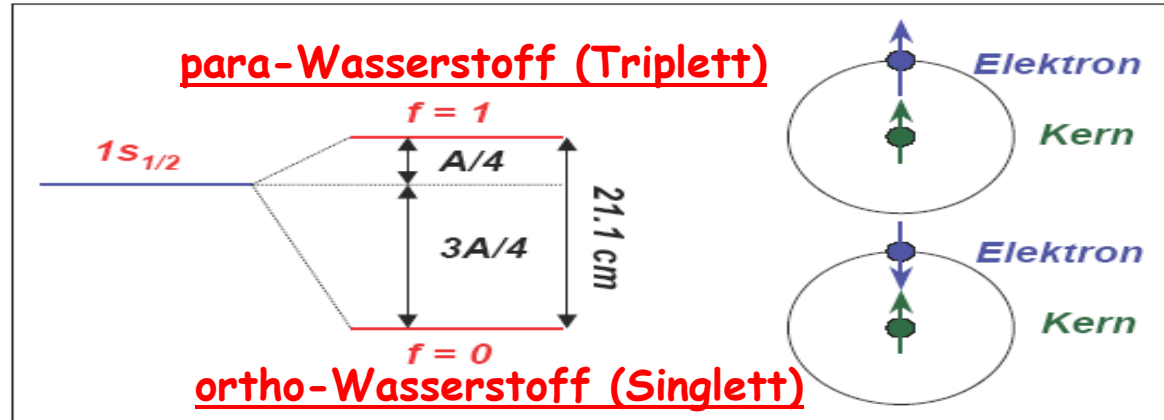


Abbildung 4.10: Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes im Wasserstoffatom.

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 Elektron 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.¹³ 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.

Zusammenfassung Spin-Bahn-Kopplung

Gesamtdrehimpuls des Elektrons setzt sich aus Spin- und Bahnanteil vektoriell zusammen:

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

Es gelten die quantenmechanischen Eigenschaften:

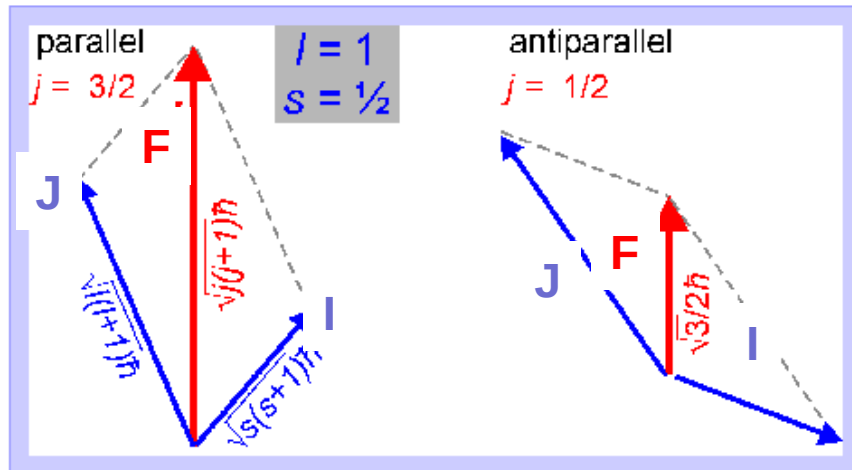
$$J^2 = j(j+1)\hbar^2$$

$$J_z = m_j \hbar$$

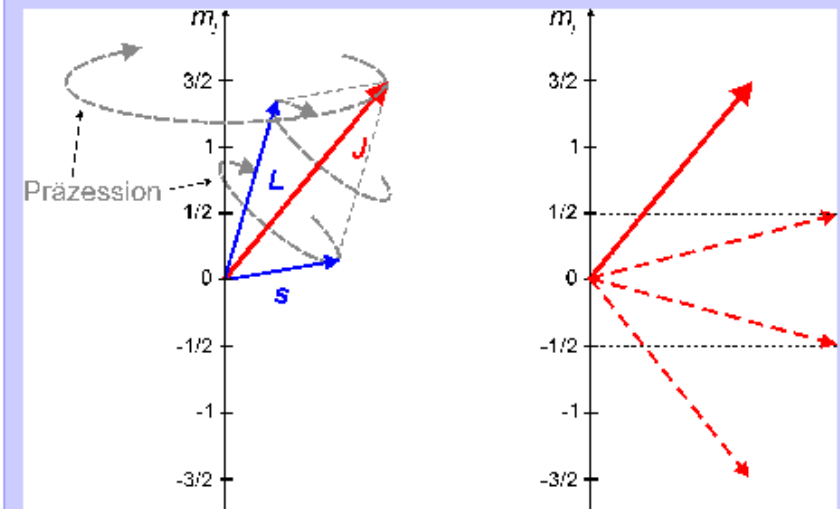
$$-j \leq m_j \leq j$$

Beim H-Atom kann die Gesamtspinquantenzahl je nach Kopplung zwei Werte annehmen:

- parallel: $j = l + 1/2$
- antiparallel: $j = l - 1/2$



Die Zustände sind $2j+1$ -fach entartet.



Gleichzeitig scharf gemessen können werden:

- Bahndrehimpuls $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
- Gesamtdrehimpuls $J^2 = j(j+1)\hbar^2$
- Projektion des Gesamtdrehimpulses $J_z = m_j \hbar$

Nicht scharf messbar sind die

- Projektion des Bahndrehimpulses m_l
- Projektion des Spins m_s

Für Übergänge muss gelten: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, $\Delta m_j = 0, \pm 1$. $\Delta j = 0$ (Spin-flip) ist unwahrscheinlicher.

Zusammenfassung Hyperfeinstruktur

Hyperfeinstruktur: Aufspaltung der Energieniveaus eines Atomes aufgrund der Kopplung des magnetischen Kernmomentes mit dem von den Elektronen der Atomhülle am Kernort erzeugten Magnetfeld .

Die Kopplung bewirkt, dass der Gesamtdrehimpuls des Atoms F , der die Summe des Hüllendrehimpulses J und des Kernspins I ist, gequantelt ist:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} \quad \text{mit} \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Die Quantenzahl F ist halb- (Fermi-Dirac-Statistik) oder ganzzahlig (Bose-Einstein-Statistik) und kann die Werte $\{J + I, \dots, |J - I|\}$ annehmen.

J und I sind die Quantenzahlen des Hüllendrehimpulses und des Kerndrehimpulses.

Die Wechselwirkung ist ähnlich wie bei der Spin-Bahn-Kopplung:

$$V_{\text{HFS}} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_J = \frac{g_I \mu_K B_J [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]}{2\sqrt{J(J+1)}}$$

$$\vec{\mu}_I = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} \vec{I}$$

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \frac{A}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \quad \text{mit} \quad \Delta E_{F+1} - \Delta E_F = A(F+1) \quad A = \frac{g_I \mu_K B_J}{\sqrt{j(j+1)}}$$

Zusammenfassung Hyperfeinstruktur

Bei extremer Auflösung ist jede Feinstrukturkomponente aufgespalten.

Grund: Ausrichtung des Kernspins I im Magnetfeld der Elektronen.

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

Gesamtdrehimpuls des Atoms

$$|\vec{F}| = |\vec{I} + \vec{J}| = \sqrt{F(F+1)}\hbar$$

mit $F=j+l, j+l-1 \dots j-l$

Damit ist ein magnetisches Kernmoment verbunden:

$$\mu_I = g_I \mu_k I$$

mit dem Kernmagnet on

$$\mu_k = \frac{e}{2m_p} \hbar = \frac{m_e}{m_p} \mu_B = 5,0510^{-27} \text{ J/T}$$

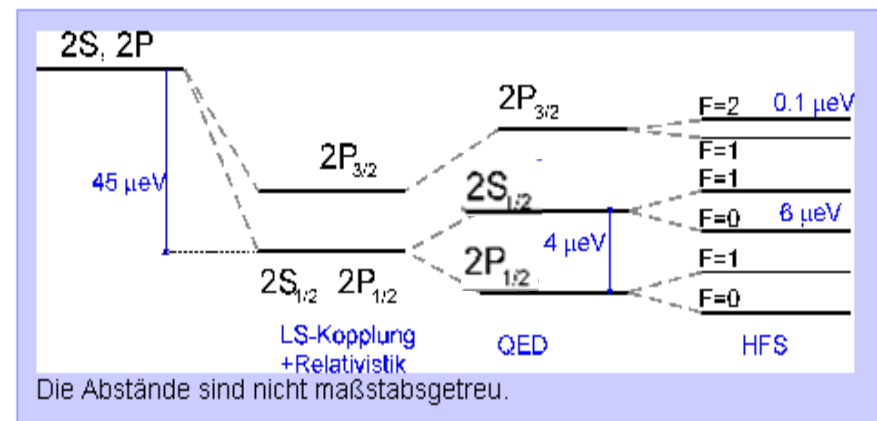
Die aus der Wechselwirkung mit dem inneren Magnetfeld resultierende Energieaufspaltung ist:

$$\Delta E \sim g_I \mu_k \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{\sqrt{j(j+1)}}$$

Beispiele für das Kernmagnet on:

Kern	I	g_I
Proton	1/2	5,58
Neutron	1/2	-3,82
Kern	1	0,86
α - Teilchen	0	-

Termschema

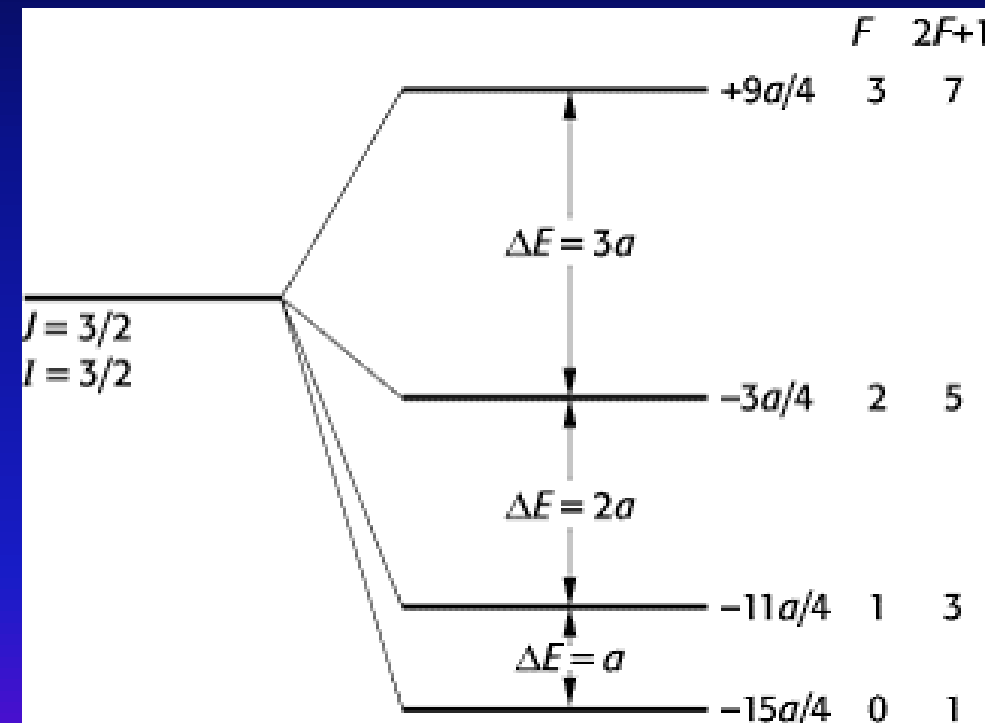


Neutron ungeladen, Daher trägt es nicht bei zum Bahnmagnetismus, nur Spinmagnetismus

Beispiel Hyperfeinstruktur

$$\Delta E \sim g_I \mu_k \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{\sqrt{j(j+1)}}$$

$$F = J+I, J+I-1, \dots, J-I$$



$$\frac{1}{2}a \cdot 3(3+1) - 3/2 \cdot 5/2 - 3/2 \cdot 5/2 = 12 - 15/4 - 15/4 = 9/4$$

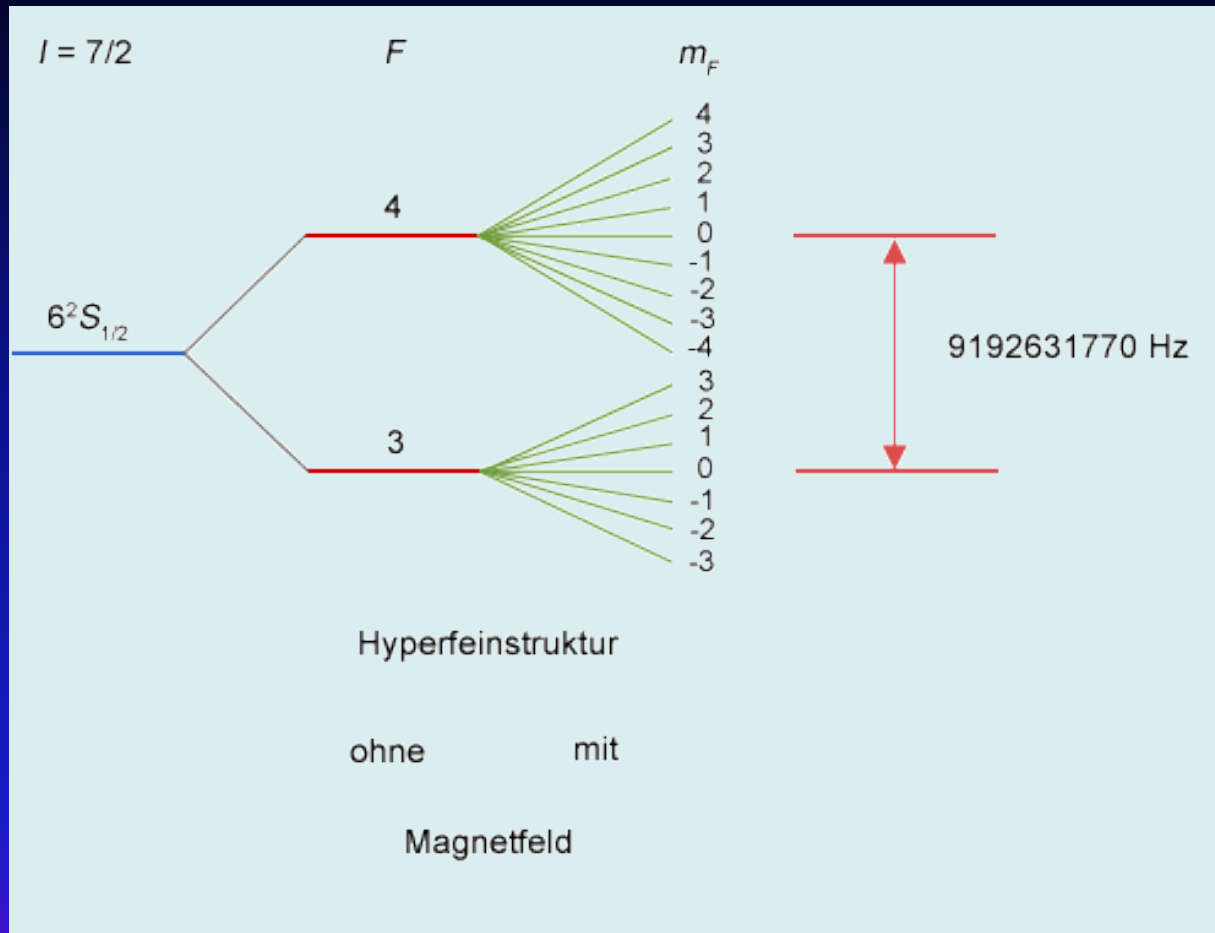
$$\frac{1}{2}a \cdot 2(2+1) - 3/2 \cdot 5/2 - 3/2 \cdot 5/2 = 24/4 - 15/4 - 15/4 = -3a/4$$

$$\frac{1}{2}a \cdot 1(1+1) - 3/2 \cdot 5/2 - 3/2 \cdot 5/2 = 8/4 - 15/4 - 15/4 = -11a/4$$

$$\frac{1}{2}a \cdot 0 - 3/2 \cdot 5/2 - 3/2 \cdot 5/2 = 8/4 - 15/4 - 15/4 = -15a/4$$

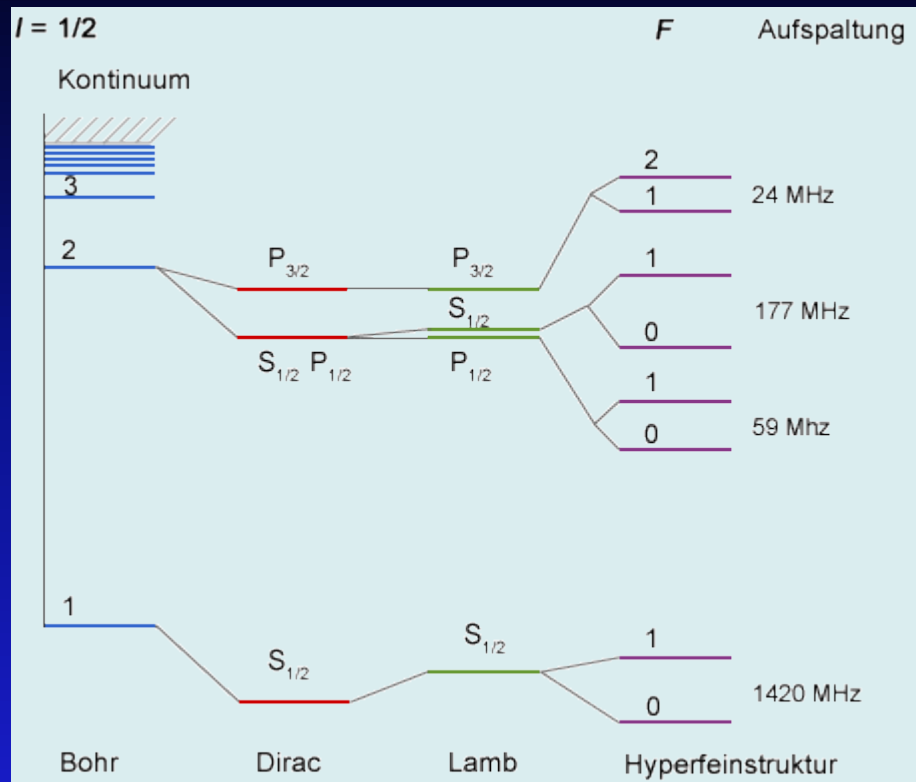
$$V_{I,S} = \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Hyperfeinstruktur von Caesium (^{133}Cs).



Hyperfeinstruktur des Grundzustandes von Caesium. Hier ist $I=7/2$. Der Übergang von $F=I+J=7/2+1/2=4$ nach $F=I-J=7/2-1/2=3$ (jeweils mit $m_F=0$) dient als Zeitnormal. <http://www.chemgapedia.de>

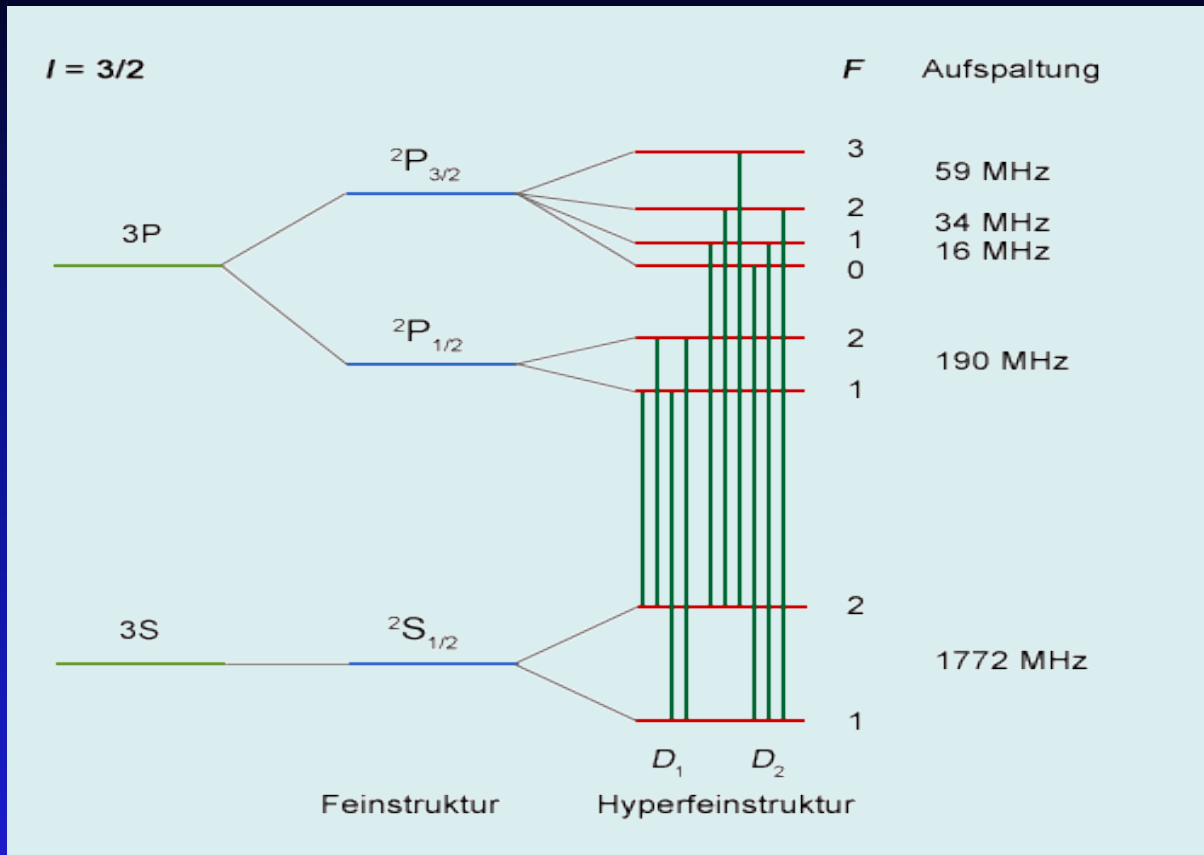
Hyperfeinstruktur des Wasserstoffatoms



Mit Bohr ist das Energieniveauschema bezeichnet, das man nach dem gleichnamigen Atommodell erhält, mit Dirac die Feinstruktur nach Dirac und mit Lamb die gleichnamige Verschiebung und Aufspaltung durch quantenelektrodynamische Effekte. Nur das Termschema nach Bohr ist maßstäblich.

<http://www.chemgapedia.de>

Hyperfeinstruktur des Natriumatoms



Hyperfeinstrukturaufspaltung der niedrigsten Niveaus des Natrium-Atoms gezeigt, die zur bekannten Doppellinie D gehören. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass D1 aus vier und D2 aus sechs Komponenten besteht, die wegen der endlichen Linienbreite aber im Allgemeinen nicht alle sichtbar sind.

<http://www.chemgapedia.de>

Hyperfeinstruktur im UV-Bereich

Die Größe der Aufspaltung wird besonders groß bei großer Kernladungszahl und kleiner Hauptquantenzahl (wie bei LS-Kopplung $\propto Z^4/n^3$). So konnte man mit Hilfe von Hochenergiebeschleunigern hochionisierte Bismut-Ionen des Typs Bi^{82+} mit nur noch einem Elektron herstellen. Ein Elektron **WICHTIG**, weil alle andere Elektronen Kern abschirmen und auch magnetische Momente sich aufheben.

Diese haben einen Kernspin von $9/2$, so dass es für den 1s-Zustand des Elektrons zwei Hyperfeinstruktur-Niveaus mit $F=4$ und $F=5$ gibt, deren Energiedifferenz einer Wellenlänge von ca. 245 nm entspricht, also im Ultravioletten liegt!

<http://www.chemgapedia.de>

Hyperfeinstruktur im starken Magnetfeld (Paschen-Back)

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \underbrace{+ g_J \mu_B m_J B_0}_{\text{Zeemann-Effekt Hülle}} \underbrace{- g_I \mu_K m_I B_0}_{\text{Zeemann-Effekt Kern}} \underbrace{+ a m_I m_J}_{\text{Hyperfein-WW.}}$$

Zeemann-Effekt
Hülle

Zeemann-Effekt
Kern

Hyperfein-WW.
Entkoppelte $\vec{I}$ und $\vec{J}$
Aus Vektormodell

Bei starkem Magnetfeld wieder Paschen-Back Effekt,
d.h. keine Kopplung zum gesamten Drehimpuls F ,
sondern Kernspin richtet sich im äußeren statt inneren
Magnetfeld

Achtung:

- Vorzeichen m_I richtet sich nach $\vec{B}_0$
- B_J kann aber $\parallel$ oder $\uparrow\downarrow$ sein und das Vorzeichen des ΔE bestimmen

$$a = \frac{g_I \mu_K B_J}{\sqrt{j(j+1)}}$$

Transversale
Komponenten von
 B_J durch schnelle
Präzession von J
im Mittel null.

Hyperfeinstruktur im starken Magnetfeld

Beispiel

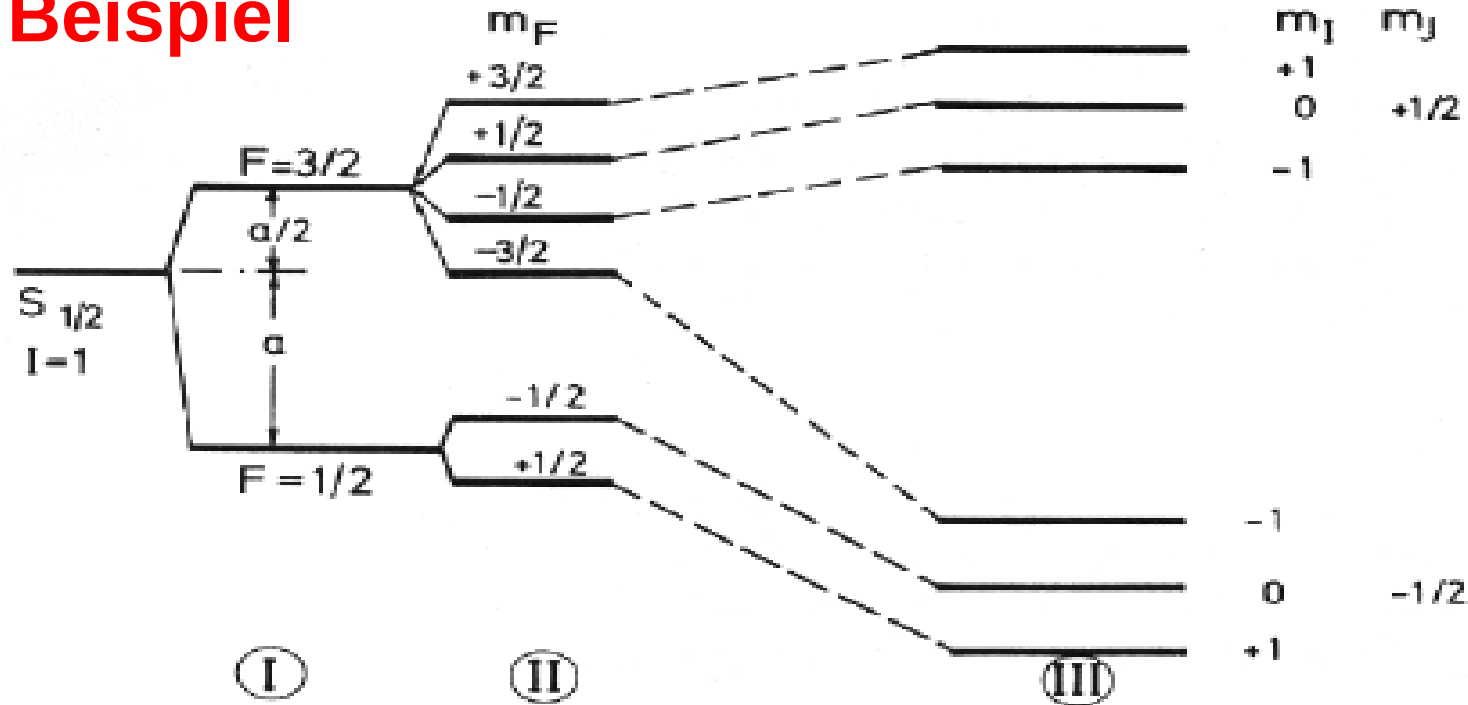
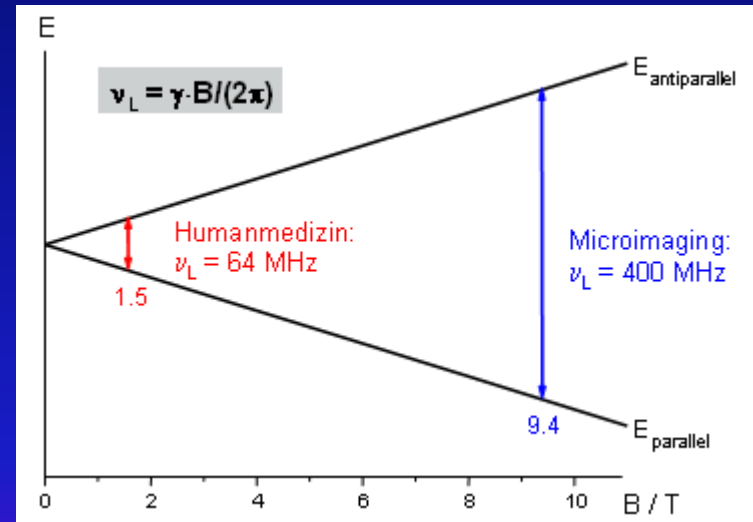
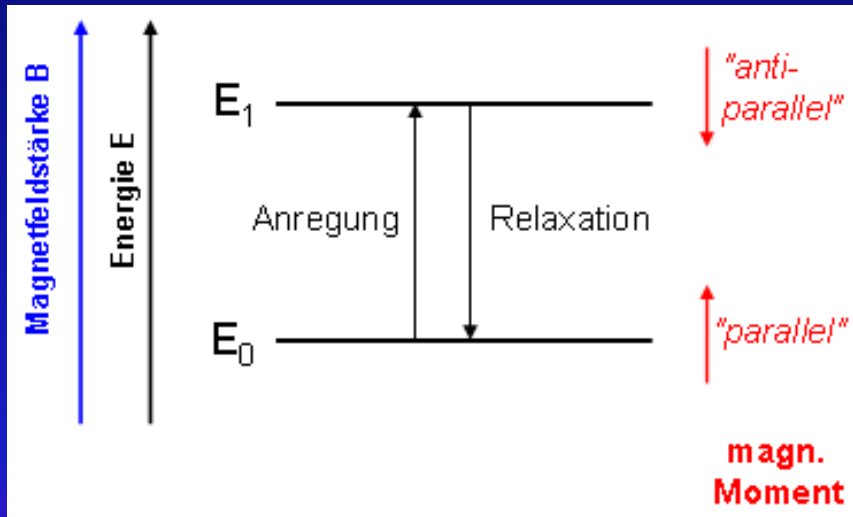


Abb. 20.11. Hyperfeinstruktur eines Zustandes $S_{1/2}$ und $I=1$ ohne Feld (I), im schwachen Feld (II) – das ist der Zeeman-Effekt der Hyperfeinstruktur – und im starken Feld (III), das ist der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur. Beim Übergang vom schwachen zum starken Feld geht der Zeeman-Effekt der Hyperfeinstruktur also in die Hyperfeinstruktur des Zeeman-Effektes über

16.2 Kernspinresonanz

Beobachte Spin-Flip Übergänge zwischen Zeeman-Niveaus eines Kerns durch Einstrahlung mit Photonen



Bei Kernspinresonanz oder NMR (NMR=Nuclear Magnetic Resonance) Frequenz der Photonen im MHz Bereich (Radiofrequenzen)

NMR

$$E_{nm} = E_n - g_I \mu_K m_I B_0$$

E_n

$$m_I = -1/2$$

$$E_{nm} = E_n + \frac{1}{2} g_I \mu_K B_0$$

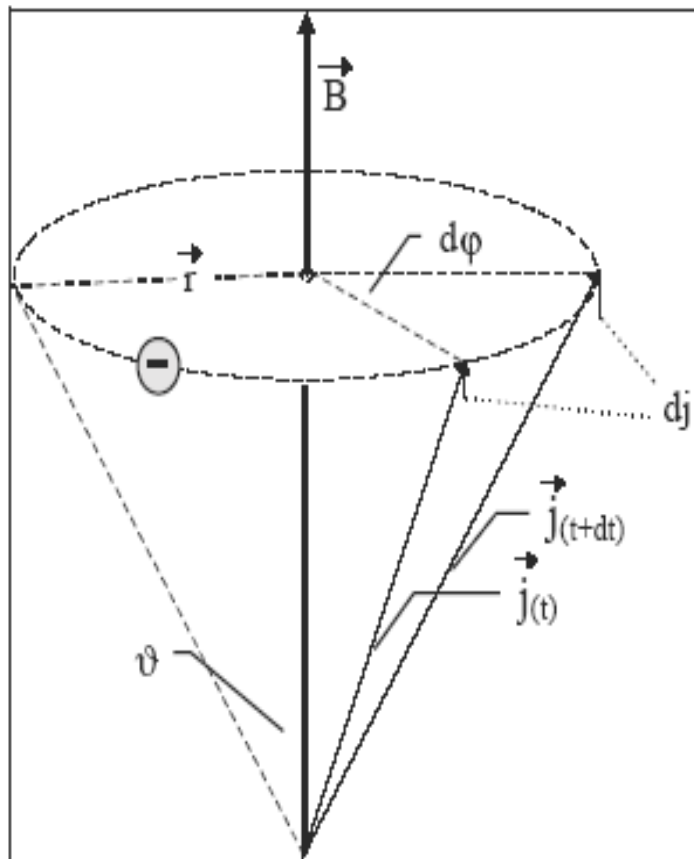
$$E_{nm} = E_n - \frac{1}{2} g_I \mu_K B_0$$

$$m_I = 1/2$$

$$|\Delta E| = h\nu = g_I \mu_K B_0 = \gamma B_0$$

Frequenz des Wechselfeldes entspricht Larmorfrequenz γB_0
(=Präzessionsfrequenz des Spins)

Präzessionsfreq. eines magn. Dipols im B-Feld



$$\frac{dj}{dt} = \text{Drehmoment } \mu \times B$$

$$|dj| = j \cdot \sin \vartheta \cdot d\varphi$$

$$j \cdot \sin \vartheta \cdot \frac{d\varphi}{dt} = \mu \cdot B \cdot \sin \vartheta$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \omega_{\text{präz.}} = \frac{\mu}{j} \cdot B$$

Damit gilt: $\omega_{\text{präz.}} = g \left| \frac{Q}{2m} \right| \cdot B$ = **Larmor Frequenz**

$$\omega_{\text{proton spin}} = \frac{2\mu_p B}{\hbar} = \frac{2(2.79)(3.15 \times 10^{-8} \text{ eV/T})(1\text{T})}{6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}} = 2.6753 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 42.5781 \text{ MHz} \quad \text{Larmor frequency} \quad (\mathbf{B=1T})$$

Wie lässt sich Spinflip erzeugen, d.h. Kegelöffnung ändern?

Wie kann man die Kegelöffnung, die $\mathbf{j}$ um $\mathbf{B}$ beschreibt, vergrößern? (vergrößern von $\mathbf{B}$ vergrößert nur $\omega_{\text{präz.}}$)

Antwort: Veränderung durch ein zu $\mathbf{B}$ zusätzliches $\mathbf{B}'$ -Feld mit $\mathbf{B}' \perp \mathbf{B}$

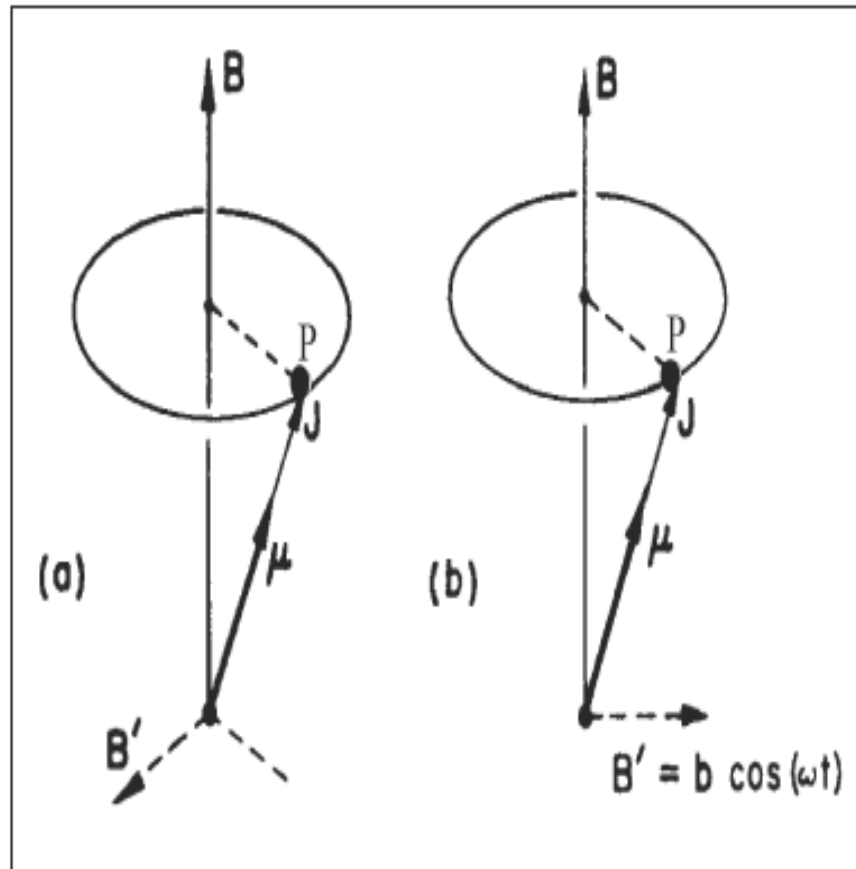


Abbildung 42:

Änderung der Präzessionswinkel durch horizontales Feld (a) oder durch oszillierendes Feld (b)

Kommt $\mathbf{j}$ bei P vorbei (das geschieht

$\frac{\omega_{\text{präz.}}}{2\pi}$ mal in der Sekunde), wirke $\mathbf{B}'$ in der gezeigten Richtung.

z.B. $\mathbf{B}' = B_0 \cdot \cos \omega_{\text{präz.}} \cdot t$. Start wie im Bild mit $t=0$.

→ Überlagerung durch Kegelöffnung von $\mathbf{j}$ um $\mathbf{B}'$. Da $\mathbf{j}$ bei $P \perp \mathbf{B}'$ ist $\mathbf{B}'$ Normalenvektor zu der Ebene, in der $\mathbf{j}$ den Kegelöffnungswinkel zu $\mathbf{B}$ ändert.

NMR Spektrometer

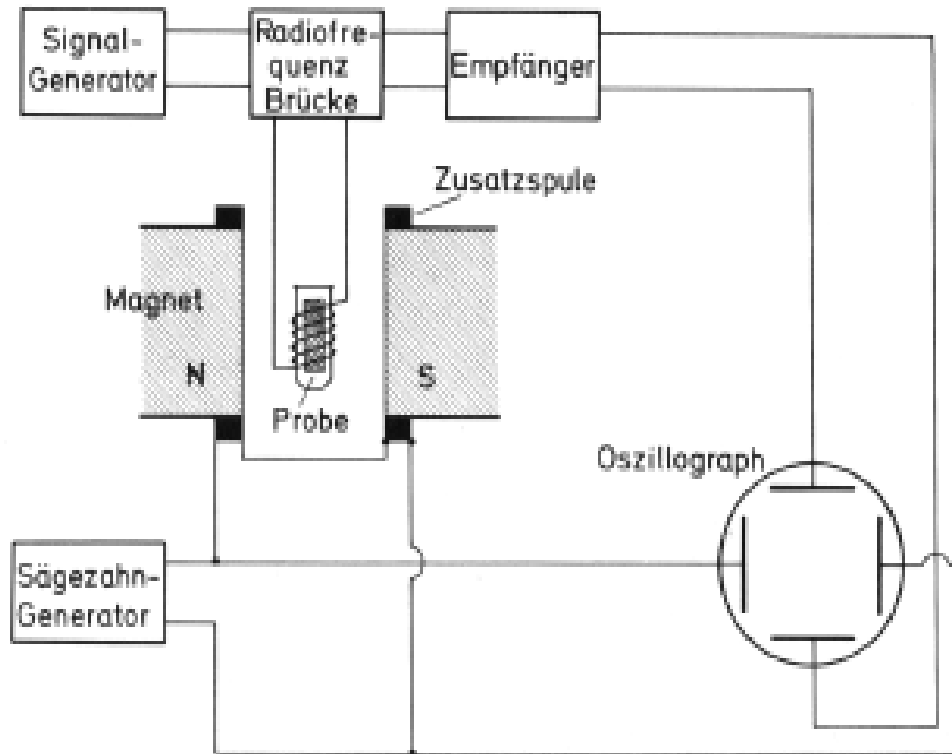


Abb. 20.18. Schema einer einfachen Kernspin-Resonanz-Apparatur. Die Probe befindet sich im Reagenzglas zwischen den Polschuhen eines homogenen Magneten. Das hochfrequente B_1 -Feld wird über eine Brücke und eine Induktionsspule eingestrahlt. Zum besseren Nachweis der Resonanz kann das B_0 -Feld durch eine Zusatzspule moduliert werden

B statisch und homogen und RF-Frequenz wird variiert (NMR)
oder umgekehrt (ESR)

Resonanz: Leistungsabfall am Empfänger

NMR Spektrum

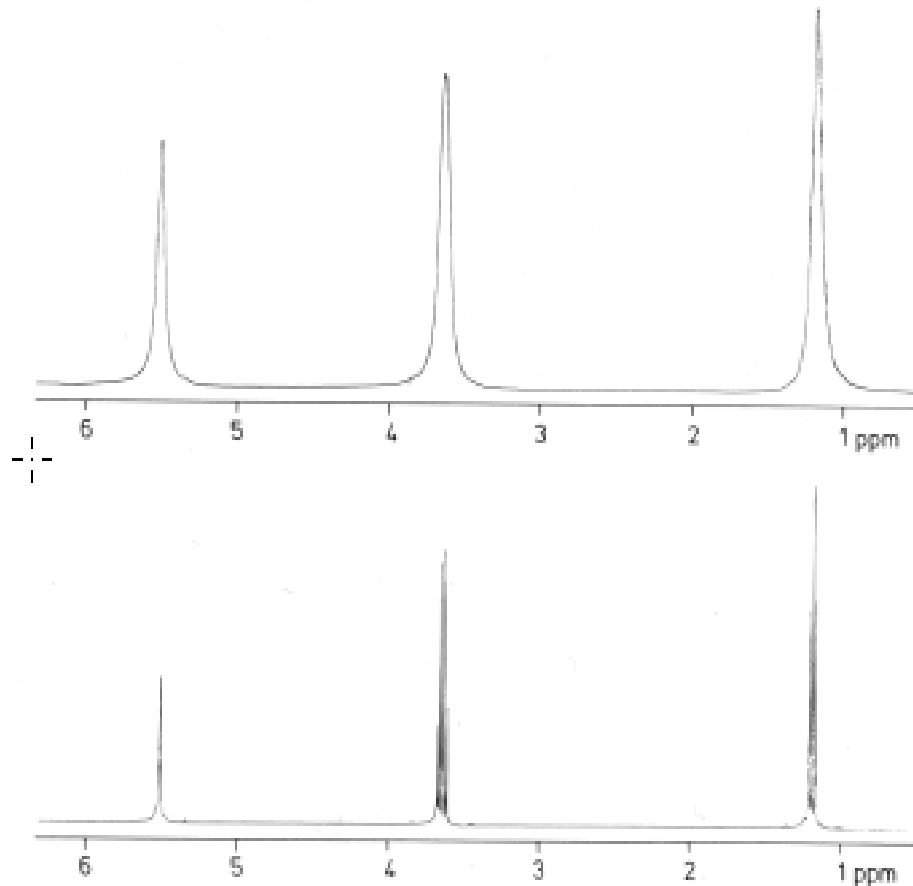


Abb. 20.20. Kernspinresonanz von Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Aufgetragen ist die Signalintensität am Empfänger als Funktion der Übergangsfrequenz. Diese ist in ppm (parts per million) relativ zu einem geeigneten Standard gemessen. Man sieht im oberen Teilbild 3 Signale mit dem Flächenverhältnis 1:2:3. Sie gehören zu den Protonenspins in der OH-, der CH₂- und der CH₃-Gruppe mit 1, 2 und 3 Protonen. Durch die unterschiedliche chemische Bindung unterscheiden sich die Resonanzfrequenzen der Protonen in den verschiedenen Bindungen um einige ppm. – Im unteren Teilbild ist dasselbe Spektrum mit höherer Auflösung gemessen. Das CH₂-Signal ist jetzt durch indirekte Kernspin-Wechselwirkung mit den Protonen der CH₃-Gruppe in ein Quartett aufgespalten, das CH₃-Signal durch indirekte Wechselwirkung mit den CH₂-Protonen in ein Triplett. – Die Protonen der OH-Gruppe werden rasch zwischen verschiedenen Molekülen ausgetauscht. Dadurch wird indirekte Wechselwirkung ausgemittelt und die Linie bleibt einfach

Zum Mitnehmen

Hyperfeinstruktur: Aufspaltung der Energieniveaus eines Atoms aufgrund der Kopplung des magnetischen Kernmomentes mit dem von den Elektronen der Atomhülle am Kernort erzeugten Magnetfeld .

Kernspinresonanz: Übergänge zwischen Zeeman Niveaus („Spin-Flips“) können durch Einstrahlung mit Photonen mit der Larmor-Frequenz erzeugt werden. Hiermit kann man sehr genau das interne Magnetfeld und daher chemische Umgebung des Kerns bestimmen.