

Kapitel 2

Zeitunabhängige Störungstheorie

2.1 Ohne Entartung der ungestörten Energie-Niveaus

Näherungs-Verfahren

In den meisten Fällen läßt sich die Schrödinger-Gleichung nicht streng lösen. Aus diesem Grund sind viele *Näherungs-Verfahren* entwickelt worden. Die hier zu behandelnde Störungstheorie ist eines der wichtigsten.

Störterm

Der Hamilton-Operator \mathbf{H} habe die Form

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1, \quad \lambda \text{ reell und "klein".}$$

$\lambda \mathbf{H}_1$ bezeichnet man als *Störterm*. \mathbf{H} , \mathbf{H}_0 und \mathbf{H}_1 sollen alle den gleichen Definitionsbereich haben, also für den selben Hilbertraum definiert sein.

Basis

Wir bezeichnen mit $|u_n(\lambda)\rangle$ und $E_n(\lambda)$ die Eigenfunktionen und die Eigenwerte von $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1$,

$$\left(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1 \right) |u_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |u_n(\lambda)\rangle.$$

Ziel der folgenden Überlegungen ist es, die Eigenwerte $E_n(\lambda)$ und die Eigenfunktionen $|u_n(\lambda)\rangle$ systematisch nach Potenzen von λ zu entwickeln.

Wahl der Basis

Wir setzen voraus, daß die Lösungen $|u_n\rangle$ und Eigenwerte E_n des ungestörten Problems

$$\mathbf{H}_0 |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle, \quad \langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}$$

bekannt sind. Die $|u_n\rangle$ bilden ein vollständiges System, wir können deshalb die $|u_n(\lambda)\rangle$ nach den $|u_n\rangle$ entwickeln:

$$|u_n(\lambda)\rangle = N(\lambda) \left(|u_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}(\lambda) |u_k\rangle \right) \quad c_{nk}(0) = 0.$$

Hierbei ist $N(\lambda)$ ein Normierungsfaktor, mit $N(0) = 1$, und die $c_{nk}(\lambda)$ die Entwicklungskoeffizienten.

Störungstheorie

Eine Störungstheorie lässt sich entwickeln, falls wir $E_n(\lambda)$ und $c_{nk}(\lambda)$ in eine Potenzreihe um $\lambda = 0$ entwickeln können,

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) &= E_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ c_{nk}(\lambda) &= \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2.0)$$

Mit diesen Annahmen erhält man für die Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} & \left(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1 \right) \left(|u_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |u_k\rangle + \dots \right) \\ &= \left(E_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \cdot \\ & \quad \cdot \left(|u_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |u_k\rangle + \dots \right), \end{aligned}$$

wobei wir den Normierungsfaktor $N(\lambda)$ gekürzt haben. Wir vergleichen nun die Potenzen von λ auf beiden Seiten Ordnung für Ordnung. Wir nehmen dabei an, dass die Energie-Niveaus von \mathbf{H}_0 nicht entartet sind.

Entwicklung bis zur Ordnung λ^1

Die Terme nullter und erster Ordnung der Eigenwertgleichung lauten $\mathbf{H}_0 |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle$ und

$$\mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + \mathbf{H}_1 |u_n\rangle = E_n \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + E_n^{(1)} |u_n\rangle.$$

Mit $\mathbf{H}_0 |u_k\rangle = E_k |u_k\rangle$ gilt somit

$$E_n^{(1)} |u_n\rangle = \mathbf{H}_1 |u_n\rangle + \sum_{k \neq n} (E_k - E_n) c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle.$$

Bildet man hiervon das Skalarprodukt mit $\langle u_n |$, so folgt wegen $\langle u_n | u_k \rangle = \delta_{nk}$:

$$E_n^{(1)} = \langle u_n | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle$$

Der Erwartungswert der Störung im ungestörten Zustand ergibt also die Korrektur erster Ordnung. Die Bildung des Skalarproduktes mit $\langle u_k |$, $k \neq n$ liefert analog:

$$c_{nk}^{(1)} = \frac{\langle u_k | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle}{E_n - E_k}, \quad n \neq k.$$

Entwicklung bis zur Ordnung λ^2

Die Terme der Eigenwertgleichung zweiter Ordnung in der Störung λ sind

$$\begin{aligned} & \mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |u_k\rangle + \mathbf{H}_1 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle \\ &= E_n \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |u_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + E_n^{(2)} |u_n\rangle. \end{aligned}$$

Die Skalarprodukt-Bildung mit $\langle u_n |$ ergibt analog

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \langle u_n | \mathbf{H}_1 | u_k \rangle c_{nk}^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle u_n | \mathbf{H}_1 | u_k \rangle \langle u_k | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle}{E_n - E_k}.$$

Da \mathbf{H}_1 hermitisch ist, folgt

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle u_k | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle|^2}{E_n - E_k}.$$

Auf diese Weise kann man in vielen Fällen die Näherungen $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ aus den bekannten Größen E_n und $|u_n\rangle$ des ungestörten Systems, bei gegebenem \mathbf{H}_1 , berechnen.

Wir bemerken, daß für $n = 0$ (Grundzustand) stets

$$E_0^{(2)} < 0$$

ist: In zweiter Ordnung Störungstheorie wird die Grundzustandsenergie immer abgesenkt.

Konvergenzverhalten

Die Potenzreihenentwicklung von $E_n(\lambda)$ um $\lambda = 0$ kann verschiedene Eigenschaften haben:

- Falls $E_n(\lambda)$ analytisch in einer Umgebung von $\lambda = 0$ ist, so gibt es ein $\lambda_0 > 0$ so dass die Reihe für $|\lambda| < \lambda_0$ konvergiert. In diesem Fall gibt es keine Probleme, es sei denn, die Konvergenz sei sehr langsam.
- Die Reihe konvergiert nicht, ist jedoch *asymptotisch konvergent*, d.h. für

$$R_j(\lambda) = \left| E_n(\lambda) - \sum_{i=0}^j \lambda^i E_n^{(i)} \right|$$

gilt

$$\begin{aligned} & \lim_{j \rightarrow \infty} R_j(\lambda) \neq 0, \quad \lambda \text{ fest: Divergenz,} \\ & \text{aber } \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda^j} R_j(\lambda) = 0, \quad j \text{ fest.} \end{aligned}$$

Asymptotische Konvergenz, die Regel in der Feldtheorie, ist für Näherungsrechnungen, noch brauchbar.

- Die Reihe divergiert und ist auch nicht asymptotisch. Näherungsverfahren sind in diesem Falle nicht anwendbar.
- Es existiert möglicherweise gar keine Reihenentwicklung in der Störung. Dieses kann dann der Fall sein, wenn jede noch so kleine Störung den makroskopischen Zustand des Systems verändert, also einen Phasenübergang bewirkt. Das ist z.B. für die Supraleitung der Fall, die Korrekturen haben mit

$$\sim e^{-1/\lambda}$$

eine *essentielle Singularität* in der Störung λ (die Elektron-Phonon Kopplung für die BCS Supraleitung).

Anharmonischer Oszillator

Wir betrachten als Beispiel den *anharmonischer Oszillator*

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{b}{2} x^2, \quad \lambda \mathbf{H}_1 = \lambda x^4.$$

Bisher sind keine exakten Lösungen von

$$\left(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1 \right) |u_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |u_n(\lambda)\rangle$$

bekannt. Man weiß¹, daß $E_n(\lambda)$ einen kubischen Verzweigungspunkt bei $\lambda = 0$ hat, d.h. $E_n(\lambda, b)$ verhält sich dort wie $\lambda^{1/3}$. Die Störungsreihe ist divergent, aber asymptotisch konvergent.

Es gilt

$$E_n^{(1)} = \langle u_n | \mathbf{Q}^4 | u_n \rangle = \langle u_n | \mathbf{Q}^2 \mathbf{Q}^2 | u_n \rangle, \quad \mathbf{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a^+ + a),$$

mit der Eigenfrequenz $\omega = \sqrt{b/m}$, dem Ortsoperatör \mathbf{Q} und den Auf-/Absteigeoperatoren a^+ und a , für welche

$$a^+ |u_n\rangle = \sqrt{n+1} |u_{n+1}\rangle, \quad a |u_n\rangle = \sqrt{n} |u_{n-1}\rangle.$$

gilt. Damit finden wir

$$(a^+ + a)^2 |u_n\rangle = \sqrt{n+2}\sqrt{n+1} |u_{n+2}\rangle + \left(\sqrt{n+1}^2 + \sqrt{n}^2 \right) |u_n\rangle \quad (2.1)$$

$$+ \sqrt{n-1}\sqrt{n} |u_{n-2}\rangle \quad (2.2)$$

und

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{4} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1).$$

Die Störung ist weniger effektive für grosse Eigenfrequenzen $\omega = \sqrt{b/m}$, für welche das harmonische Potential $\sim b$ sehr steil ist.

¹s.B. Simon, Annals of Physics, Bd. 58 (1970); S.76-136

Helium Atom

Das Helium Atom hat zwei Elektronen, je eines mit Spin- \uparrow und eines mit Spin- \downarrow , der Hamilton-Operator lautet $\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1$, mit

$$H_0 = -\frac{\hbar^2(\Delta_1 + \Delta_2)}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{x}_1|} + \frac{1}{|\vec{x}_2|} \right), \quad \lambda H_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|},$$

wobei $Z = 2$ die Kernladungszahl und $\lambda \mathbf{H}_1$ die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen ist (SI-System). Im Grundzustand befinden sich beide Elektronen im s-Zustand ($n=1$), also

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi_{\uparrow}^{(0)}(\vec{x}_1) \Psi_{\downarrow}^{(0)}(\vec{x}_2), \quad \Psi^{(0)}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z|\vec{x}|/a_0},$$

wobei a_0 Bohr'sche Atom-Radius ist,

$$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2}, \quad E_0 = -2Z^2 E_R, \quad E_R = \frac{m_e}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 = 13.6058 \text{ eV},$$

E_0 ungestörte Energie und E_R Rydberg-Energie.

Hartree-Term

Die Korrektur zu $2Z^2 E_R$ linear in der Störung $\lambda \mathbf{H}_1$ ist durch

$$\lambda E_0^{(1)} = \lambda \langle \Psi | \mathbf{H}_1 | \Psi \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3x_1 d^3x_2 \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

gegeben (*Hartree-Term*), welcher sich zu

$$E_0^{(1)} = \frac{e^2 Z^6}{(4\pi\epsilon_0) \pi^2 a^6} \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-2Z(|\vec{x}_1| + |\vec{x}_2|)/a}}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} = \frac{5}{4} Z E_R$$

berechnen läßt. Je größer die Kernladungszahl Z desto besser wird die Näherung, siehe Tabelle.

	Z	E_0	$E_0^{(1)}$	$E_0 + E_0^{(1)}$	E_{exp}
He	2	-108.0	34.0	-74	-78.6
Li ⁺	3	-245.0	51.0	-194	-197.1
Be ⁺⁺	4	-435.5	68.0	-367.5	-370.0

2.2 Entartete Störungstheorie

Falls zu den Eigenwerten E_n mehrere Eigenfunktionen gehören, wie z.B. beim Wasserstoffatom, so muß das obige Verfahren modifiziert werden, da in diesem Fall die Energienenner $E_n - E_k$ verschwinden könnten.

Basis

Zu jeder Energie E_n kann es endlich viele Eigenfunktionen $|u_{n,j}\rangle$, $j = 1, \dots, J$ geben, welche wir orthonormiert wählen,

$$\langle u_{n,i} | u_{m,j} \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij}.$$

Die Entwicklung der Eigenfunktionen des gesamten Systems $|u_n(\lambda)\rangle$ nach den ungestörten Wellenfunktionen ergibt jetzt:

$$|u_n(\lambda)\rangle = N(\lambda) \left(\sum_j \alpha_j |u_{n,j}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n,j} c_{nkj}^{(1)} |u_{k,j}\rangle + \dots \right),$$

wobei die α_j , $c_{nkj}^{(1)}$ etc. zu bestimmen sind.

Lineare Störungstheorie

Ein Potenzvergleich für die Schrödinger-Gleichung bis zur Ordnung λ^1 ergibt

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n,j} c_{nkj}^{(1)} |u_{k,j}\rangle + \mathbf{H}_1 \sum_j \alpha_j |u_{n,j}\rangle \\ = E_n^{(1)} \sum_j \alpha_j |u_{n,j}\rangle + E_n \sum_{k \neq n,j} c_{nkj}^{(1)} |u_{k,j}\rangle. \end{aligned}$$

Skalare Multiplikation mit $\langle u_{n,i} |$ führt zu

$$\sum_j \langle u_{n,i} | \mathbf{H}_1 | u_{n,j} \rangle \alpha_j = E_n^{(1)} \alpha_i \quad i = 1, \dots, J.$$

Eigenwertproblem

Die Größen

$$b_{ij} \equiv \langle u_{n,i} | \mathbf{H}_1 | u_{n,j} \rangle$$

bilden eine J -dimensionale hermitesche Matrix b . Das obige System von Gleichungen ist also einem J -dimensionales *algebraisches Eigenwert-Problem*

$$b \vec{\alpha} = E_n^{(1)} \vec{\alpha}$$

welches J Eigenwerte $E_{n,j}^{(1)}$ hat. Diese können unterschiedlich sein. Zur Bestimmung der Energien und der Eigenvektoren $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_J)$ diagonalisiert man den Störterm \mathbf{H}_1 im Unterraum der entarteten Eigenzuständen von \mathbf{H}_0 .

Zweifache Entartung

In Falle von $J = 2$ hat man

$$\begin{aligned} b_{11}\alpha_1 + b_{12}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_1 \\ b_{21}\alpha_1 + b_{22}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_2 \end{aligned}$$

Damit diese Gleichungen eine nichttriviale Lösung haben, muß

$$\det \begin{pmatrix} b_{11} - E_n^{(1)} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} = 0$$

sein. Dies gibt eine quadratische Gleichung für $E_n^{(1)}$, mit Lösungen $E_{n,1}^{(1)}, E_{n,2}^{(1)}$.

2.3 Die Spin-Bahn-Kopplung

Relativistische Bewegung der Elektronen

Für ein um einen positiven Kern kreisendes Elektron bewegt sich die Ladung des Kernes und erzeugt somit im Referenzsystem des Elektrons ein Magnetfeld \vec{B} .

Wir bezeichnen mit

- \vec{E} das vom ruhenden Kern erzeugte Feld,
- \vec{v} die Geschwindigkeit des Elektrons
- \vec{B} das Magnetfeld im Ruhesystem des Elektrons,

Eine (naive) Lorentz-Transformation auf das momentane Ruhesystem des Elektrons führt dann zu

$$\vec{B} = -\vec{v} \times \vec{E} / c^2, \quad \gamma(\vec{v}) = \frac{1}{\sqrt{1 - \vec{v}^2/c^2}} \approx 1,$$

hier im nicht-relativistischem Grenzfall bezüglich der momentanen Relativgeschwindigkeit $\vec{u} = -\vec{v}$.

Thomas-Faktor

Nun ist \vec{v} aber bei der Bewegung um den Kern nicht konstant, und man kann zeigen, daß man das obige \vec{B} noch mit dem *Thomas-Faktor* $1/2$ multiplizieren muß:

$$\vec{B} = -\frac{1}{2} \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}, \quad \vec{E} = -\text{grad}\varphi(r) = -\frac{d\varphi}{dr} \frac{\vec{x}}{r}.$$

Dieses Ergebnis folgt aus der relativistisch korrekten Darstellung der Quantenmechanik im Rahmen der Dirac-Gleichung.

Spin-Bahn-Kopplung

Da das Elektron das innere magnetische Moment

$$\vec{\mu} = \frac{eg}{2m_e} \vec{S} \approx \frac{e}{m_e} \vec{S}, \quad g = 2.002\dots$$

hat, wobei g das *gyromagnetische Verhältnis* ist, e die Ladung des Elektrons und m_e dessen Masse, so ergibt das obige \vec{B} -Feld im Hamilton-Operator den zusätzlichen Term

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{SB} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m_e} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e c^2} \vec{\mathbf{S}} \cdot (\vec{v} \times \vec{E}) \\ &= -\frac{e}{2m_e^2 c^2} \vec{\mathbf{S}} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \vec{\mathbf{S}} \cdot \left(\frac{d\varphi}{dr} \frac{\vec{x}}{r} \times \vec{p} \right) \\ &= \frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{L}},\end{aligned}$$

mit dem Impuls $\vec{p} = m_e \vec{v}$ und dem Bahndrehimpuls $\vec{\mathbf{L}} = \vec{x} \times \vec{p}$, also

$$\mathbf{H}_{SB} = \lambda_{SB} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{L}}, \quad \lambda_{SB} = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr},$$

welchen man *Spin-Bahn-Kopplung* nennt, da der Spin des Elektron an den Bahndrehimpuls $\vec{\mathbf{L}}$ gekoppelt wird.

Wasserstoffatom

Wir betrachten jetzt das Wasserstoffatom mit dem Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 und der Störung $\lambda \mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_{SB}$. Die Bohr'schen Energie-Niveaus E_n des Wasserstoffatoms mit

$$\mathbf{H}_0 = \frac{1}{2m} \vec{\mathbf{P}}^2 - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

als Hamiltonoperator sind entartet, und zwar $2n^2$ -fach, falls man den Spin berücksichtigt. Für vorgegebenes n kann der Bahndrehimpuls die Werte $l = 0, 1, \dots, n-1$ annehmen und jeder dieser Bahndrehimpulswerte ist nochmal $2l+1$ -fach entartet.

Problemstellung

Die Störungstheorie mit Entartung der ungestörten Energie-Eigenwerte ist gelöst, wenn es gelingt in den $2n^2$ -dimensionalen Eigen-Unterräumen die Basis so zu wählen, daß die Basisfunktionen Eigenfunktionen zu \mathbf{H}_{SB} sind. Denn dann verschwinden die Matrixelemente

$$b_{ij} = (u_{n,i}^0, \mathbf{H}_{SB} u_{n,j}^0) = 0, \quad \text{für } i \neq j,$$

siehe Kap. 2.2.

Spinoren

Man verdoppelt die Wellenfunktion und bildet einen Spinor

$$\Psi(\vec{x}) \rightarrow \tilde{\Psi}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{x}) \\ \Psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix},$$

wobei die $\Psi_{\pm}(\vec{x})$ die Lösungen des Wasserstoffatoms mit den Quantenzahlen

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad l = 0, \dots, n-1, \quad l_3 = -l, \dots, l$$

sind (wir vernachlässigen im folgenden den Faktor \hbar bei den Quantenzahlen der Drehimpulsoperatoren). Betrachten im Folgenden ein festes n und verwenden die Dirac-Darstellung:

$$\psi_{\pm}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | l, l_3; S, S_3 \rangle, \quad (S = 1/2), (S_3 = \pm 1/2),$$

wobei $|l, l_3; S, S_3\rangle$ der Basis-unabhängige Zustand zum Bahndrehimpuls l (z-Komponenten l_3) und dem Spin S (z-Komponenten S_3) ist.

Gesamtdrehimpuls

Der Gesamtdrehimpuls

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}, \quad \vec{\mathbf{J}}^2 = \vec{\mathbf{L}}^2 + \vec{\mathbf{S}}^2 + 2\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$$

ist eine gute Quantenzahl, $[\vec{\mathbf{J}}, \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{SB}] = 0$, was man aus der Darstellung

$$\mathbf{H}_{SB} = \frac{\lambda_{SB}}{2} (\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2)$$

direkt ersieht, denn $[\vec{\mathbf{J}}, \vec{\mathbf{L}}^2] = 0$ und $[\vec{\mathbf{J}}, \vec{\mathbf{S}}^2] = 0$. Offensichtlich genügt es nun, die möglichen Eigenwerte von $j(j+1)$ von $\vec{\mathbf{J}}^2$ zu kennen, um die Spin-Bahn-Kopplung zu diagonalisieren.

Fragestellung

Die Fragestellung lautet also: Gegeben seien zwei Drehimpulse \mathbf{J}_1 und \mathbf{J}_2 , welche möglichen Werte hat dann der totale Drehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$? Allgemein wird diese Frage durch die *Klebsch-Gordan Koeffizienten*) beantwortet. Der hier relevante Fall, $\mathbf{J}_1 = \mathbf{L}$ und $\mathbf{J}_2 = \mathbf{S}$, läßt sich auch direkt behandeln.

Eigenzustand von \mathbf{J} mit $j = l + 1/2$

Wir bezeichnen mit $|j, j_3\rangle$ die Eigenzustände von \mathbf{J} , mit $j_3 = -j, \dots, j$, Offensichtlich ist

$$|l + 1/2, l + 1/2\rangle = |l, l; S, 1/2\rangle$$

(alles ‘oben’) ein Eigenzustand von $\mathbf{J}_3 = \mathbf{L}_3 + \mathbf{S}_3$ mit Eigenwerte $j_3 = l + 1/2$. Mit

$$\mathbf{J}_+ |l + 1/2, l + 1/2\rangle = 0, \quad \mathbf{J}_+ = \mathbf{L}_+ + \mathbf{S}_+, \quad \mathbf{J}_{\pm} = \mathbf{J}_1 \pm i\mathbf{J}_2$$

folgt, daß $j = l + 1/2$ ist. Also haben wir schon mal einen möglichen Eigenwert von \mathbf{J}^2 gefunden. Gibt es noch weitere?

Eigenzustand von \mathbf{J} mit $j = l - 1/2$

Mit Hilfe des Absteigeoperators

$$\mathbf{J}_- |j, j_3\rangle = \sqrt{j(j+1) - j_3(j_3 - 1)} |j, j_3 - 1\rangle$$

für den Gesamtdrehimpuls finden wir für $j = l + 1/2 = j_3$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_- |j, j_3\rangle &= \sqrt{(l + 1/2)(l + 3/2) - (l + 1/2)(l - 1/2)} |j, j_3 - 1\rangle = \sqrt{2l + 1} |j, j_3 - 1\rangle \\ &\equiv (\mathbf{L}_- + \mathbf{S}_-) |l, l; S, 1/2\rangle \\ &= \sqrt{l(l+1) - l(l-1)} |l, l-1; S, 1/2\rangle \\ &\quad + \sqrt{1/2(1/2+1) - 1/2(1/2-1)} |l, l; S, -1/2\rangle \\ &= \sqrt{2l} |l, l-1; S, 1/2\rangle + |l, l; S, -1/2\rangle. \end{aligned}$$

Entweder wird also die z -Komponente des Bahndrehimpulses um eine Einheit verkleinert, oder die des Spins. Zusammengefaßt:

$$|j, j-1\rangle_{j=l+1/2} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{2l} |l, l-1; S, 1/2\rangle + |l, l; S, -1/2\rangle \right).$$

Der Zustand

$$|j-1, j-1\rangle_{j=l+1/2} \equiv \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(|l, l-1; S, 1/2\rangle - \sqrt{2l} |l, l; S, -1/2\rangle \right)$$

ist orthogonal zu $|j, j-1\rangle_{j=l+1/2}$,

$$\langle j, j-1 | j-1, l-1 \rangle = 0,$$

und kann daher nicht den gleichen Gesamtdrehimpuls haben. Daher muss $\mathbf{J}_+ |j-1, j-1\rangle_{j=l+1/2} = 0$ gelten. Verwenden wir zudem $J_- J_+ = \mathbf{J}^2 - J_z^2 + 2\hbar J_z$, so erhalten wir

$$J_z^2 - \hbar J_z = \hbar^2 \left(l - \frac{1}{2} \right)^2 - \hbar^2 \left(l - \frac{1}{2} \right) = \hbar^2 \left(l - \frac{1}{2} \right) \left(l - \frac{3}{2} \right),$$

was $\hbar j(j+1)$ für $j = l - 1/2$ entspricht.

Es zeigt sich, dass wir $j = l \pm 1/2$ nun schon alle möglichen Zustände für den Gesamtdrehimpuls konstruiert haben, für den allgemeinen Klebsch-Gordan Fall müsste man nun iterative weitere Zustände berechnen

Anzahl der Zustände

Um zu zeigen, dass $j = l \pm 1/2$ die beiden einzig möglichen Werte für den Gesamtdrehimpuls sind berechnen wir die Gesamtzahl der gefundenen Zustände. Es sind

$$\sum_j (2j+1) = 2 \left(l + \frac{1}{2} \right) + 1 + 2 \left(l - \frac{1}{2} \right) + 1 = 4l + 2 = (2l+1)2,$$

also identisch mit der Gesamtanzahl der Zustände $(2l+1)2$ des Produkt-Hilbert-Raumes (vom Bahndrehimpuls \mathbf{L} mit Entartung $2l+1$ und vom Spin mit Entartung $2S+1=2$). Wir haben also alle möglichen Eigenwerte von $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ gefunden.

Gestörte Energien

Für die Spin-Bahn-Kopplung erhalten wir (jetzt wieder mit dem Faktor \hbar^2) somit

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} |n; j, j_3\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] |n; j, j_3\rangle \\ &= \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} l |n; j, j_3\rangle & \text{für } j = l + \frac{1}{2} \\ \frac{\hbar^2}{2} (-l-1) |n; j, j_3\rangle & \text{für } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

Für die 1. Näherung $\lambda E_{nlj}^{(1)}$ folgt daraus

$$\lambda E_{nlj}^{(1)} = -\frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} \langle n; j, j_3 | \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} | n; j, j_3 \rangle \cdot \begin{cases} l \\ -l-1 \end{cases} .$$

Man erhält also für $l \neq 0$ eine Aufspaltung der Energie-Niveaus, die dann zu $j = l + \frac{1}{2}$ und $j = l - \frac{1}{2}$ gehören.

Relative Stärke der Spin-Bahnkopplung

Um die Größenordnung abzuschätzen benutzen wir

$$\varphi(r) = \frac{eZ}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{eZ}{4\pi\epsilon_0 r^3} \approx -\frac{eZ}{4\pi\epsilon_0 a_0^3}, \quad E_0 \approx -\frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 a_0},$$

mit dem Bohrschen Radius $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e e^2)$. Damit erhalten wir

$$\frac{W_{SB}}{E_0} \approx \frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} \frac{2}{e a_0^2} = \frac{\hbar^2}{2c^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 = \frac{1}{2} \alpha^2 \approx \frac{1}{2} \frac{1}{137^2},$$

für den Quotienten zwischen der Spin-Bahn Korrektur W_{SB} und der Grundzustandsenergie E_0 , mit der Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2 / (e\pi\epsilon_0 \hbar c) \approx 1/137$.

D-Linie

Ein bekanntes Beispiel bildet die Aufspaltung der gelben ‘‘D-Linie’’ des Natriums. Sie entspricht den Übergängen ($l = 1$) \rightarrow ($l = 0$). Das obere Niveau ist entsprechend $j = \frac{1}{2}$ und $j = \frac{3}{2}$ aufgespalten. Die Linien gehören zu $n = 3$. Man beachte, dass bei den Alkali-Spektren schon die ungestörten Niveaus von l abhängig sind, da das Coulomb-Potential wegen der Abschirmung durch die inneren Elektronen modifiziert ist.

Weitere Korrekturen

Die Energie-Niveaus im Wasserstoffatom werden durch weitere Effekte beeinflusst.

- Relativistische Korrekturen

$$\begin{aligned} E_{kin} &= mc^2 \sqrt{1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2}} - mc^2 \\ &= \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{8m^3 c^2} (\vec{p}^2)^2 + \dots \end{aligned}$$

Spin-Bahn-Kopplung und relativistische Korrekturen werden automatisch in der Dirac-Gleichung berücksichtigt!

- Hyperfeinstruktur

Wechselwirkung des magnetischen Momentes vom Proton mit dem vom Elektron.

- Ausdehnung des Protons

Die kleine aber endliche Ausdehnung des Kerns führt zu Modifikationen der Wellenfunktion für $r \rightarrow 0$.

- Elektromagnetische Nullpunktsschwingungen
Wechselwirkung des Elektrons mit dem “Strahlungsfeld”, d.h. dem elektromagnetischen Fluktuationen des Vakuums.
Diese führt zum *Lamb-shift* (Aufspaltung von auch bei der Dirac-Gleichung noch entarteten Energie-Niveaus) und Korrekturen zu $g = 2!$ (Quantenelektrodynamik)