

# Chapter 8

## Zeitunabhängige Störungstheorie

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 Störungstheorien sind daher wichtig.

### 8.1 Ohne Entartung der ungestörten Energie-Niveaus

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.

#### Kleine Störungen

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

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

Ziel der folgenden Überlegungen ist es, die Eigenwerte  $E_n(\lambda)$  und die Eigenfunktionen  $|u_n(\lambda)\rangle$  systematisch nach Potenzen von  $\lambda$  zu entwickeln. Damit erhalten wir Näherungen, die Experimente zuverlässig beschreiben, wenn die Störung klein ist.

#### 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 die  $|u_n(\lambda)\rangle$  deshalb 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 formulieren, falls wir  $E_n(\lambda)$  und  $c_{nk}(\lambda)$  in eine Potenzreihe um  $\lambda = 0$  entwickeln können,

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

Mit diesen Annahmen hat die Schrödinger-Gleichung die Form

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

wobei wir den Normierungsfaktor  $N(\lambda)$  gekürzt haben. Wir vergleichen nun die Potenzen von  $\lambda$  auf beiden Seiten Ordnung für Ordnung. Dabei ist die Annahme, dass die Energieniveaus von  $\mathbf{H}_0$  nicht entartet sind.

### Entwicklung bis zur Ordnung $\lambda^1$

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:

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

Das Matrixelement  $\langle u_k | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle$  bestimmt also, wie stark andere Zustände  $|u_k\rangle$  zugemischt werden. Wichtig ist, dass Matrixelemente aus Symmetriegründen verschwinden können, mehr dazu später.

**Entwicklung bis zur Ordnung  $\lambda^2$** 

Die Terme der Eigenwertgleichung zweiter Ordnung in der Störung  $\lambda$  sind

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

Analog zur ersten Ordnung multiplizieren wir von links mit  $\langle u_n |$  und werten die sich ergebenden Skalarprodukte aus:

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

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) immer

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

In zweiter Ordnung Störungstheorie wird die Grundzustandsenergie immer abgesenkt.

gilt.

**Konvergenzverhalten**

Die Potenzreihenentwicklung von  $E_n(\lambda)$  um  $\lambda = 0$  kann unterschiedliche 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*. Damit gibt es im Prinzip keine Probleme, es sei denn, die Konvergenz sei quantitativ 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

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

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

- 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 für die Supraleitung der Fall, die Korrekturen haben mit

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

eine *essentielle Singularität* in der Störung  $\lambda$  (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

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

bekannt. Man weiß<sup>1</sup>, 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 Ortsoperator  $\mathbf{Q}$  und den Auf-/Absteigeoperatoren  $a^+$  und  $a$ . Die Matrixelemente sind

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

Damit finden wir

$$\begin{aligned} (a^+ + a)^2 |u_n\rangle &= \sqrt{n+2}\sqrt{n+1} |u_{n+2}\rangle + (\sqrt{n+1}^2 + \sqrt{n}^2) |u_n\rangle \\ &+ \sqrt{n-1}\sqrt{n} |u_{n-2}\rangle. \end{aligned}$$

Die Summe der Quadrate der Vorfaktoren ist

$$(n+2)(n+1) + (2n+1)^2 + (n-1)n = 6n^2 + 6n + 3$$

<sup>1</sup>s.B. Simon, Annals of Physics, Bd. 58 (1970); S.76–136

und somit

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

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

### 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

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

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

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

wobei  $a_0$  Bohr'sche Atom-Radius ist,

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

Hier ist  $E_0$  die ungestörte Energie und  $E_R$  die Rydberg-Energie.

### Hartree-Term

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

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

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

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

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 <sup>+</sup>	3	-245.0	51.0	-194	-197.1
Be <sup>++</sup>	4	-435.5	68.0	-367.5	-370.0

## 8.2 Entartete Störungstheorie

Die Energienenner  $E_n - E_k$  könnten verschwinden falls zu den Eigenwerten  $E_n$  mehrere Eigenfunktionen gehören, wie z.B. beim Wasserstoffatom. In diesem Fall muß das obige Verfahren modifiziert werden

### Basis

Zu jeder Energie  $E_n$  kann es endlich viele Eigenfunktionen  $|u_{n,j}\rangle$  geben, mit  $j = 1, \dots, J$ . Wir wählen eine entsprechende Orthonormalbasis:

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

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

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

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

### Lineare Störungstheorie

Ein Potenzenvergleich für die Schrödinger-Gleichung in der Ordnung  $\lambda$  ergibt

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

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  $\hat{b}$ . Das obige System von Gleichungen ist also einem  $J$ -dimensionales *algebraisches Eigenwert-Problem*

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

zur Bestimmung der Energien  $E_{n,j}^{(1)}$  und der Eigenvektoren  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_J)$ . Man diagonalisiert den Störterm  $\mathbf{H}_1$  also einfach im Unterraum der entarteten Eigenzustände 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  $E_{n,1}^{(1)}$  und  $E_{n,2}^{(1)}$ .

## 8.3 Spin-Bahn Kopplung

### Relativistische Bewegung der Elektronen

Für ein um einen positiven Kern kreisendes Elektron bewegt sich die Ladung des Kernes und erzeugt 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

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

bei *konstanter* Relativgeschwindigkeit  $\vec{u} = -\vec{v}$  im nicht-relativistischem Grenzfall.

### 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 mittels der Dirac-Gleichung ( $\rightarrow$  QM-2). Die Spin-Kopplung ist der erste nicht-triviale Term wenn nach kleinen Geschwindigkeiten  $v/c$  entwickelt wird.

### Spin-Bahn-Kopplung

Das Elektron hat ein innere magnetische Moment,

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

wobei  $g$  das *gyromagnetische Verhältnis* ist,  $e$  die Ladung des Elektrons und  $m_e$  dessen Masse. Damit 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

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

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

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

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 Abschnitt 4.2.

### Spinoren

Man verdoppelt die Wellenfunktion und bildet einen Spinor

$$\boxed{\psi(\vec{x}) \rightarrow \tilde{\psi}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix}}$$

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

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

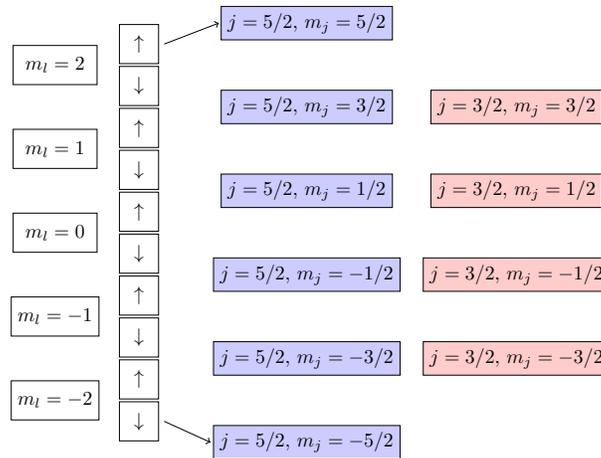


Figure 8.1: Kopplung von einem  $l = 2$  Bahndrehimpuls mit einem  $S = 1/2$  Spin. Es gibt jeweils 6 und 4 Zustände mit Gesamtdrehimpuls  $5/2$  und  $3/2$ , also insgesamt  $10 = 5 * 2$ .

sind (wir vernachlässigen im folgenden den Faktor  $\hbar$  bei den Quantenzahlen der Drehimpulsoperatoren). Im Folgenden betrachten wir 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

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

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

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

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

### Fragestellung

Die Fragestellung lautet also: Gegeben seien zwei Drehimpulse  $\mathbf{J}_1$  und  $\mathbf{J}_2$ , welche möglichen Werte hat der totale Drehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ ? Allgemein wird dies Frage durch die *Klebsch-Gordan Koeffizienten* beantwortet ( $\rightarrow$  QM-2). Der hier relevante Fall,  $\mathbf{J}_1 = \mathbf{L}$  und  $\mathbf{J}_2 = \mathbf{S}$ , läßt sich direkt behandeln. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.1 dargestellt, wir werden es jetzt herleiten.

### 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

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

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?

### Absteige-Operation

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 mit  $j = l + 1/2$  und  $j_3 = l + 1/2$  finden wir zum Einen

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

sowie

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

Zusammen ergibt sich die Darstellung

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

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

Für  $l > 0$  existiert ein Zustand,

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

der orthogonal zu  $|l + 1/2, l - 1/2\rangle$  ist:

$$\langle l + 1/2, l - 1/2 | l - 1/2, l - 1/2 \rangle = \frac{2l - 2l}{2l + 1} = 0.$$

Für diesen Zustand gilt  $j = l - 1/2$ , denn  $\mathbf{J}_+ |l - 1/2, l - 1/2\rangle = 0$ .

Es zeigt sich dass wir  $j = l \pm 1/2$  nun schon alle möglichen Zustände für den Gesamtdrehimpuls konstruiert haben, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Für den allgemeinen Klebsch-Gordan-Fall müsste man iterative weitere Zustände berechnen.

**Anzahl der Zustände**

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

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

Dies ist 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  $\hbar^2$ )

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

wobei wir  $(\vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}})^2 = \vec{\mathbf{L}}^2 + 2\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} + \vec{\mathbf{S}}^2$  verwendet haben. Für die Energie  $\lambda E_{nlj}^{(1)}$  folgt daraus in 1. Näherung:

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

Für  $l \neq 0$  erhält man also eine Aufspaltung der Energie-Niveaus, welche 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

$$\frac{W_{SB}}{E_0} \approx \frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} \frac{2}{ea_0^2} = \frac{\hbar^2}{2c^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right)^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 = \frac{1}{2} \alpha^2 \approx \frac{1}{2} \frac{1}{137^2},$$

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)