Kapitel 9

Zeitunabhängige Störungstheorie

9.1 Ohne Entartung der ungestörten Energie–Niveaus

Näherungs-Verfahren
Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Beispielen läßt sich bei den meisten Anwendungen 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

$$\boxed{\mathbf{H} \;=\; \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1 \;, \qquad \lambda \text{ reell und “klein”}.}$$

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

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

$$\boxed{\Big(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1\Big)\, |u_n(\lambda)> \;=\; E_n(\lambda)\, |u_n(\lambda)> \;.}$$

Wahl der Basis
Wir setzten vorraus, daß die Lösungen $|u_n>$ und Eigenwerte E_n der des ungestörten Problems

$$\boxed{\mathbf{H}_0\, |u_n> \;=\; E_n\, |u_n>}\;, \qquad\qquad < u_{n_1}|u_{n_2} >= \delta_{n_1 n_2}$$

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

$$\boxed{|u_n(\lambda)> \;=\; N(\lambda)\left(|u_n> \;+\; \sum_{k\neq n} c_{nk}(\lambda)\, |u_k>\right), \qquad\qquad c_{nk}(0) \;=\; 0 \;.}$$

$N(\lambda)$ ist ein Normierungsfaktor, mit $N(0) = 1$.

Störungstheorie

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

$$\boxed{\begin{aligned} E_n(\lambda) &= E_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \ , \\ c_{nk}(\lambda) &= \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \cdots \ . \end{aligned}}$$

Mit diesen Annahmen erhält man für die Schrödinger-Gleichung

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

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-Niveau's von $\mathbf{H}_0$ nicht entartet sind.

Ordnung λ^1

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

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

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

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

$$\boxed{E_n^{(1)} \ = < u_n | \mathbf{H}_1 | u_n >} \ , \qquad \text{wichtige Formel!}$$

Bildung des Skalarproduktes mit $<u_k|$, $k \neq n$, gibt analog:

$$\boxed{c_{nk}^{(1)} \ = \ \frac{< u_k | \mathbf{H}_1 | u_n >}{E_n - E_k} \ , \qquad n \neq k \ .}$$

Ordnung λ^2

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

Skalarprodukt–Bildung mit $< u_n|$ ergibt

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

und da $\mathbf{H}_1$ symmetrisch ist, folgt

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

Auf diese Weise kann man in vielen Fällen die Näherungen $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ aus den bekannten Größen E_n und $|u_n >$ des ungestörten Systems bei gegebenem $\mathbf{H}_1$ berechnen. Wir bemerken, daß für $n = 0$ (Grundzustand) immer $E_0^{(2)} < 0$ ist: In zweiter Ordnung Störungstheorie wird die Grundzustandsenergie immer abgesenkt.

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

1. Falls $E_n(\lambda)$ analytisch in einer Umgebung von $\lambda = 0$ ist, so *konvergiert* die Reihe für $|\lambda| < \lambda_0 > 0$ und es gibt, im Prinzip, keine Probleme, es sei denn, die Reihe konvergiert nur langsam.

2. 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

$$\boxed{\begin{array}{lll} \lim_{j\to\infty} R_j(\lambda) \neq 0 , & & \lambda \text{ fest: Divergenz,} \\ \text{aber } \lim_{\lambda\to 0} \frac{1}{\lambda^j} R_j(\lambda) = 0 , & & j \text{ fest.} \end{array}}$$

Noch brauchbar für Näherungsrechnungen!

3. Die Reihe divergiert und ist auch nicht asymptotisch. Näherungsverfahren sind in diesem Falle nicht anwendbar.

Anharmonischer Oszillator
Wir betrachten als Beispiel den *anharmonischer Oszillator*

$$\boxed{\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}bx^2 , \qquad \lambda\,\mathbf{H}_1 = \lambda x^4 .}$$

Bisher sind keine exakten Lösungen von

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

bekannt. Man weiß[1], 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

$$E_n^{(1)} = < u_n|\mathbf{Q}^4|u_n > = < u_n|\mathbf{Q}^2\mathbf{Q}^2|u_n >, \qquad \mathbf{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\Big(a^+ + a\Big) \; .$$

Damit gilt

$$(a^+ + a)^2|u_n > = \sqrt{n+2}\sqrt{n+1}|u_{n+2} > + \left(\sqrt{n+1}^2 + \sqrt{n}^2\right)|u_n > + \sqrt{n-1}\sqrt{n}|u_{n-2} >$$

und

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

Helium Atom

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

$$H_0 = -\frac{\hbar^2\,(\Delta_1 + \Delta_2)}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{|\vec{x}_1|} - \frac{1}{|\vec{x}_1|}\right) \; , \qquad \lambda\,H_1 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \; ,$$

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

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

wobei $a = \hbar^2 4\pi\varepsilon_0/(m_e e^2)$ der Bohr'sche Atom-Radius ist. Die ungestörte Energie ist $E_0 = -2Z^2 E_R$, wobei die Rydberg-Energie $E_R = \frac{m_e}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\right)^2 = 13.6058\,\mathrm{eV}$.

Hartree-Term

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

$$E_0^{(1)} = \lambda < \psi|\mathbf{H}_1|\psi > = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d^3x_1 d^3x_2\, \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

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

$$E_0^{(1)} = \frac{e^2 Z^6}{(4\pi\varepsilon_0)\pi^2 a^6}\int d^3x_1 d^3x_2\, \frac{e^{-2Z(|\vec{x}_1|+|\vec{x}_2|)/a}}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} = \frac{5}{4} Z E_R$$

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

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

	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

9.2 Mit Entartung

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

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

$$< u_{n_1,j_1}|u_{n_2,j_2} > = \delta_{n_1 n_2}\delta_{j_1 j_2} \,.$$

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

$$\boxed{|u_n(\lambda)> = N(\lambda)\left(\sum_j \alpha_j\,|u_{n,j}> + \lambda \sum_{k\neq n,j} c^{(1)}_{nkj}\,|u_{k,j}> + \cdots\right),}$$

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

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

$$\boxed{\begin{aligned} &\mathbf{H}_0 \sum_{k\neq n,j} c^{(1)}_{nkj}\,|u_{k,j}> \;+\; \mathbf{H}_1 \sum_j \alpha_j\,|u_{n,j}> \\ &= E^{(1)}_n \sum_j \alpha_j\,|u_{n,j}> \;+\; E_n \sum_{k\neq n,j} c^{(1)}_{nkj}\,|u_{k,j}> \,. \end{aligned}}$$

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

$$\boxed{\sum_j \alpha_j \;< u_{n,i}|\mathbf{H}_1|u_{n,j}> = E^{(1)}_n\,\alpha_i\;, \qquad i = 1,\ldots,J\,.}$$

Eigenwertproblem
Die Größen

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

bilden eine J-dimensionale hermitesche Matrix bilden. Das obige System von Gleichungen ist also einem J-dimensionales *algebraisches Eigenwert-Problem* zur Bestimmung der i.a. verschiedenen $E^{(1)}_{n,j}$ und der $\alpha_j, j = 1, ..., J$, dar.

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 $E_{n,1}^{(1)}$, $E_{n,2}^{(1)}$.

9.3 Die Spin–Bahn–Kopplung

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

Magnetfeld im Ruhesystem des Elektrons
Es sei

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

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

bei *konstanter* Relativgeschwindigkeit $\vec{u} = -\vec{v}$ und für

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* $\frac{1}{2}$ multiplizieren muß (s. QMII-Dirac-Gleichung, relativische Quantenmechanik):

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

Spin-Bahn-Kopplung
Da das Elektron das magnetische Moment $\vec{\mu} = -\frac{e_0 g}{2m_e}\,\mathbf{\vec{S}}$ hat, so ergibt das obige $\vec{B}$–Feld

im Hamilton–Operator den zusätzlichen Term

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{H}_{SB} &= -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = \frac{e_0 g}{2m_e}\vec{\mathbf{S}}\cdot\vec{B} = -\frac{e_0 g}{4m_e\,c^2}\vec{\mathbf{S}}\cdot(\vec{v}\times\vec{E}) \\ &= \frac{e_0 g}{4m_e^2c^2}\vec{\mathbf{S}}\cdot(\vec{E}\times\vec{p}) = -\frac{e_0 g}{4m_e^2c^2}\vec{\mathbf{S}}\cdot\left(\frac{d\varphi}{dr}\frac{\vec{x}}{r}\times\vec{p}\right) \\ &= -\frac{e_0 g}{4m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\varphi(r)}{dr}\vec{\mathbf{S}}\cdot\vec{\mathbf{L}} \equiv \lambda_{SB}\,\vec{\mathbf{S}}\cdot\vec{\mathbf{L}}\ , \end{aligned}}$$

welchen man *Spin-Bahn-Kopplung* nennt.

Wasserstoffatom

Wir betrachten jetzt das Wasserstoffatom von Kap. 6.2 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

$$\mathbf{H}_0 = \frac{1}{2m}\vec{\mathbf{P}}^2 - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0\,r} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0\,r}$$

als Hamiltonoperator sind entartet, und zwar $2n^2$–fach, falls man den Spin berücksichtigt. Für vorgegebenes n kann der Bahndrehimpuls die Werte $l = 0, 1, ..., n-1$ 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

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

siehe Kap. 9.2.

Dirac-Darstellung

Wie in Kap. 7 beschrieben verdoppelt man die Wellenfunktion und bildet einen Spinor j

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

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

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \qquad l = 0, \ldots, n-1, \qquad l_3 = -l, \ldots, l$$

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

$$\psi_\pm(\vec{x}) = <\vec{x}|l, l_3; S, S_3>\ , \qquad (S = 1/2),\ (S_3 = \pm 1/2)\ .$$

Gesamtdrehimpuls

Der Gesamtdrehimpuls

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

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

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

direkt ersieht, denn $[\vec{\mathbf{J}}, \vec{\mathbf{L}}^2] = 0$ und $[\vec{\mathbf{J}}, \vec{\mathbf{S}}^2] = 0$. Offentsichtlich genügt es nun, die möglichen Eigenwerte von $j(j+1)$ von $\vec{\mathbf{J}}^2$ 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 $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$? Dies wird in der QMII noch ausführlich behandelt werden (*Klebsch-Gordan Koeffizienten*), hier eine einfache Behandlung für den Fall $\mathbf{J}_1 = \mathbf{L}$ und $\mathbf{J}_2 = \mathbf{S}$

Eigenzustand von J mit $j = l + 1/2$

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

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

ein Eigenzustand von $\mathbf{J}_3 = \mathbf{L}_3 + \mathbf{S}_3$ mit Eigenwerte $j_3 = l + 1/2$. Mit

$$\mathbf{J}_+ \, |l + 1/2, l + 1/2 > = \; 0\,, \qquad \mathbf{J}_+ \;=\; \mathbf{L}_+ + \mathbf{S}_+$$

folgt, daß $j = l + 1/2$ ist ($\mathbf{J}_\pm = \mathbf{J}_1 \pm i\mathbf{J}_2$). Also haben wir schon mal einen möglichen Eigenwert von $\mathbf{J}^2$ gefunden. Gibt es noch weitere?

Eigenzustand von J mit $j = l - 1/2$

Mit Hilfe des Absteigeoperators

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

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

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

also

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

Der Zustand

$$|l-1/2, l-1/2> = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\Big(|l, l-1; S, 1/2> - \sqrt{2l}\,|l, l; S, -1/2>\Big)$$

ist orthgonal zu $|l+1/2, l-1/2>$,

$$< l+1/2, l-1/2 | l-1/2, l-1/2> = 0$$

und hat $j = l - 1/2$: $\mathbf{J}_+\,|l-1/2, l-1/2> = 0$.

Es zeigt sich dass wir $j = l \pm 1/2$ nun schon alle möglichen Zustände für den Gesamtdrehimpuls konstruiert haben, für den allgemeinen Fall j s müsste man nun 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. Es sind

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

also identisch mit der Gesamtanzahl der Zustände $(2l+1)2$ des Produkt-Hilbert-Raumes (vom Banhdrehimpuls $\mathbf{L}$ 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

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

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

$$\boxed{\lambda E_{nlj}^{(1)} = -\frac{e_0 g}{4m_e^2c^2}\frac{\hbar^2}{2} < n;j,j_3|\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}|n;j,j_3> \cdot \begin{cases} l \\ -l-1\end{cases} .}$$

Mit $\varphi(r) = \frac{e_0 Z}{4\pi\varepsilon_0\, r}$ lässt sich das Matrixelment ausreichen:

$$\boxed{\lambda E_{nlj}^{(1)} = \frac{1}{8}\alpha^4 Z^4\, g\, m_e c^2 \frac{1}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \cdot \begin{cases} l & \text{für } j=l+\frac{1}{2} \\ -l-1 & \text{für } j=l-\frac{1}{2}\end{cases}}$$

Mit der Feinstrukuturkonstanten $\alpha = 1/137$.

- 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.
- Man beachte, daß die Spin-Bahn-Kopplung von der Ordnung α^4 ist, während die Bohr'schen Energie-Niveaus des Wasserstoffatoms von der Ordnung α^2 sind!

D-Linie

Ein bekanntes Bespiel bildet die Aufspaltung der gelben "D-Linie" des Natriums. Sie entspricht den Übergängen $l = 1 \to l = 0$. 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 beinflusst.

- Relativistische Korrekturen

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

  Spin–Bahn–Kopplung und relativistische Korrekturen werden automatisch in der Dirac–Gleichung (wird in QT II behandelt) berücksichtigt!

- Hyperfeinstruktur
  Wechselwirkung des magnetischen Momentes vom Proton mit dem vom Elektron.

- Ausdehnung des Protons
  Die kleine aber endliche Ausdehnung des Kerns führ zu Modifikationen der Wellenfunktion für $r \to 0$.

- 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)