6.5 Anwendungen; H-Feinstruktur

E_n-Niveaus des Wasserstoffatoms sind n^2-fach entartet.
Wollen nun die "Feinstruktur" des Spektrums bestimmen
(vgl. Bem. auf S. 63; hier $Z = 1$), per Stö.

Beispiel: Feinstruktur des H-Spektrums [vgl. Münster, §17.3]
(relativistische Korrekturen aus "Dirac-Gleichung" $\rightarrow$ QMII)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{\hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{H}_c}_{\text{kleine Störung}}$$

$$\text{mit} \quad \hat{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r)\,, \quad \text{vgl. §5, } V(r) = -\frac{e^2}{4\hbar\epsilon_0 r} \equiv -\frac{\gamma}{r}$$

die hier zu betrachtenden Korrekturen:

(a) relativistische kinetische Energie

$$E = \sqrt{\mu^2c^4 + p^2c^2} \approx \underbrace{\mu c^2}_{\text{Ruhe}-\text{E}} + \underbrace{\frac{p^2}{2\mu}}_{\in \hat{H}_0} \underbrace{-\frac{1}{8}\frac{p^4}{\mu^3c^2}}_{\equiv H_a} + \dots$$

also $\hat{H}_a = -\frac{(H_0+\gamma/r)^2}{2\mu c^2}$

(b) Spin-Bahn-Kopplung, aus Dirac-Gleichung
(Im e^--Ruhesyst. erzeugt p^+ ein $\vec{B}$-Feld; koppelt per $\vec{S}\cdot\vec{B}$ an Spin des e^-)

$$H_b \equiv \frac{1}{2\mu^2c^2}\,\vec{S}\cdot\vec{L}\,\frac{1}{r}\,V'(r) = \frac{1}{2\mu^2c^2}\,\vec{S}\cdot\vec{L}\,\frac{\gamma}{r^3}$$

(c) Darwin-Term, aus Dirac-Gleichung

$$H_c \equiv \frac{\hbar^2}{8\mu^2c^2}\vec{\nabla}^2V(r) = \frac{\pi\hbar^2\gamma}{2\mu^2c^2}\delta^{(3)}(\vec{r}) \quad \left(\text{wegen } \nabla^2\left(-\frac{1}{4\pi r}\right) = \delta^{(3)}(\vec{r})\right)$$

Notation: H_b hat Spin-Anteil $\rightarrow$ müssen nun Wellenfunktion mit Spin verwenden!
e^- hat $|s, m_s\rangle = |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$ ($\equiv |\pm\frac{1}{2}\rangle$ ab jetzt)
ungestörtes Problem $\hat{H}_0$ hat die Lösung (vgl. §5)

$$E_{0n} = -\frac{1}{2}\mu c^2\frac{\alpha^2}{n^2} = -\frac{13.6eV}{n^2} \quad (\text{Rydberg})\,, \quad \alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar_c} \approx \frac{1}{137}$$

$$|n; l, m_l; m_s\rangle \hat{=} R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

$\to$ addiere $\vec{L} + \vec{S} \equiv \vec{J}$ zum Gesamtdrehimpuls, kann also auch Zustände $|n; JM; l\rangle$ mit $J = l \pm \frac{1}{2}$ verwenden (vgl. §4.5, CG-Koeffs).

nun Stö. 1.Ordnung:

(a) $H_a = -\frac{1}{2\mu c^2}\left(H_0 + \gamma/r\right)^2$ ist bereits diagonal in der gewählten Basis

$$\left\langle n; JM; \ell \left| H_0^2 + 2\gamma H_0 \frac{1}{r} + \gamma^2 \frac{1}{r^2} \right| n; JM; \ell \right\rangle = E_{0n}^2 + 2\gamma E_{0n} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n\ell} + \gamma^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{n\ell}$$

- benötigen also zur Bestimmung der Diagonalmatrixelemente lediglich **radiale Erwartungswerte**
- Erinnerung §5.2: $R_{n\ell}(r) \sim (\kappa r)^\ell e^{-\kappa r} \sum_{p=0}^{n-\ell-1} a_p (\kappa r)^p$ mit $\kappa = \frac{1}{an}$
  Lösung, via $\frac{a_{p+1}}{a_p} = \frac{p+\ell+1-n}{(p+1)(\ell+1+p/2)}$, gab $R_{n\ell} \sim (\kappa r)^\ell e^{-\kappa r} a_0 \mathrm{L}_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\kappa r)$
  mit verallg. Laguerre-Polynomen $\mathrm{L}_n^m(x) = \mathtt{LaguerreL[n, m, x]}$
  (rhs in Mathematica; diese lösen $xy'' + (m+1-x)y' + ny = 0$)
- benutze $\langle r^\alpha \rangle$ aus [Bethe/Salpeter: QM of One- and Two-Electron Atoms, Plenum, NY 1977; S.15]

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n\ell} = \frac{1}{an^2}\ ,\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{n\ell} = \frac{1}{a^2 n^3 (\ell + 1/2)}\ ,\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n\ell} = \frac{1}{a^3 n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)}$$

Erinnerung: Bohr-Radius $a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 \mu}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow\ E_n^{(1)(a)} &= -\frac{1}{2\mu c^2}\left(E_{n0}^2 + 2\gamma E_{n0} \frac{1}{an^2} + \gamma^2 \frac{1}{a^2 n^3 \ell + 1/2}\right) \\ &= E_{n0} \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{1}{4} - 1 + \frac{n}{\ell + 1/2}\right) \end{aligned}$$

(b) $H_b = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{\gamma}{r^3}$ ist auch schon diagonal, denn:
$\vec{J}^2 = (\vec{S} + \vec{L})^2 = \vec{S}^2 + \vec{L}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}\ \Leftrightarrow\ \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}[\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2]$
$\Rightarrow\ \vec{S} \cdot \vec{L} |n; JM; \ell\rangle = \frac{1}{2}\hbar^2 [J(J+1) - \ell(\ell+1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}] |n; JM; \ell\rangle$
$\Rightarrow\ (\ell = 0):\ E_n^{(1)(b)} = 0$ da nun $J = \frac{1}{2}$ und damit $[...] = 0$
$\Rightarrow\ (\mathrm{sonst}):\ E_n^{(1)(b)} = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} [...] \gamma \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{n\ell} = E_{0n} \frac{\alpha^2}{n^2} \left(-n \frac{[...]}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}\right)$

(c) $H_c = \frac{\pi \hbar^2 \gamma}{2\mu^2 c^2} \delta^{(3)}(\vec{r})$

$$\Rightarrow\ E_n^{(1)(c)} = \frac{\pi \hbar^2 \gamma}{2\mu^2 c^2} \underbrace{|R_{n\ell}(0)|^2}_{= \frac{\kappa^3}{\pi} \delta_{\ell 0}} = E_{0n} \frac{\alpha^2}{n^2} (-n \delta_{\ell 0})$$

wir erhalten also insgesamt für die Korrektur in 1.O.Stö:

$$
\begin{aligned}
E_n^{(1)} &= E_{n0}\frac{\alpha^2}{n^2}\left\{\underbrace{\frac{1}{4}-1+\frac{n}{\ell+1/2}}_{a}\underbrace{-n\frac{J(J+1)-\ell(\ell+1)-3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}(1-\delta_{\ell 0})}_{b}\underbrace{-n\delta_{\ell 0}}_{c}\right\} \\
&\quad \text{für } \ell\neq 0\text{: benutze } J=\ell\pm\tfrac{1}{2} \text{ zur Vereinfachung} \\
&\qquad J=\ell+\frac{1}{2}:\ \{..\} = -\frac{3}{4}+\frac{n}{\ell+1} = -\frac{3}{4}+\frac{n}{J+1/2} \\
&\qquad J=\ell-\frac{1}{2}:\ \{..\} = -\frac{3}{4}+\frac{n}{\ell} = -\frac{3}{4}+\frac{n}{J+1/2} \\
&\quad \text{für } \ell=0\text{: } J=\frac{1}{2}:\ \{..\} = -\frac{3}{4}+2n-n = -\frac{3}{4}+\frac{n}{J+1/2} \\
&= E_{n0}\frac{\alpha^2}{n^2}\left(-\frac{3}{4}+\frac{n}{J+1/2}\right)
\end{aligned}
$$

also $(J\to j)$ $\quad E_{nj}=\frac{1}{2}\,\mu c^2\frac{\alpha^2}{n^2}\{1+\frac{\alpha^2}{n^2}(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4})+\ldots\}$

Bemerkungen:

- haben “normale” Störungstheorie benutzt, trotz Entartung!
  Grund: $H_{a..c}$ vertauschen mit $\vec{L}^2$, L_3, und diese haben verschiedene EW pro $\psi_{n\ell m}$ (wobei E_n n^2-fach entartet ist). Also sind $\psi_{n\ell m}$ “gute” EZ, auch mit Störung – Glück gehabt.

- E-Korr. sind um $\alpha^2\sim\frac{1}{137^2}\sim 5\cdot 10^{-5}$ kleiner als ungestörte EW

- Spektrum: [Abb: E-Schema $n\ell_{j_\ell}$ mit $\ell=S,P,D,F,..$ und $j_\ell=\ell\pm\frac{1}{2}$]

- die Dirac-Glg (vgl. QMII) liefert exakt $((1+\epsilon)^n\approx 1+n\epsilon+\frac{n(n-1)}{2}\epsilon^2+\ldots)$
  $E_{nj}=\mu c^2\{1+\alpha^2[n-(j+\frac{1}{2})+\sqrt{(j+1/2)^2-\alpha^2}]^{-2}\}^{-1/2}-\mu c^2 \overset{\alpha\lll 1}{\approx}$ s.o.

- weitere Korrekturen (vgl. S.63: Lamb-Shift, Hyperfeinstruktur) sorgen für weitere Aufhebung der Entartung

Näherungsmethoden-Fazit:

- Stö. anwendbar, wenn Problem sich nur <u>wenig</u> von einem exakt lösbaren unterscheidet

- Vari. gut für Berechnung der Grundzustands-Energie, wenn man eine qualitative Vorstellung von der Form der Wellenfkt. hat