→ die komplette Matrix V_{jk} :

$$V_{jk} = \begin{array}{c|c} & k \rightarrow \\ \hline i \downarrow & \begin{pmatrix} 0 & -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \qquad \text{((für } Z=1 \text{))}$$

müssen also die folgende Säkulargleichung lösen:

$$\det \begin{pmatrix} -\eta & -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a & -\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\eta \end{pmatrix} = \eta^2 \left[\eta^2 - (3e|\vec{E}|a)^2 \right] = 0$$

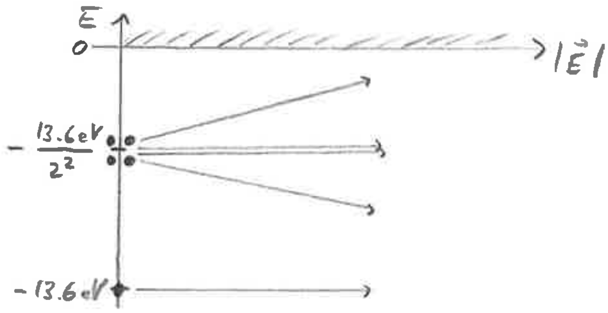
$\Leftrightarrow$ EW bzw E_2-Korrekturen $\eta \in \{0, 0, +3e|\vec{E}|a, -3e|\vec{E}|a\}$

$\Rightarrow$ Eigenzustände: $\eta = 0$: $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \underset{n\,l\,m}{|211\rangle}$ und $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow |21{-1}\rangle$
("gute Basis")

$\eta = +3e|\vec{E}|a$: $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|200\rangle - |210\rangle \right)$

$\eta = -3e|\vec{E}|a$: $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|200\rangle + |210\rangle \right)$

insgesamt ist die Entartung des H-Spektrums durch das äußere Feld $\vec{E}$ teilweise aufgelöst:



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.

Bsp Feinstruktur des H-Spektrums [vgl. Münster, §17.3]
((relativistische Korrekturen aus "Dirac-Glg" → QM II))

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

$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)$, vgl. §5 , $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \equiv -\frac{\gamma}{r}$

die hier zu betrachtenden Korrekturen:

(a) relativistische kinetische Energie

$$E = \sqrt{\mu^2 c^4 + p^2 c^2} \approx \underbrace{\mu c^2}_{\text{Ruheenergie}} + \underbrace{\frac{p^2}{2\mu}}_{\text{schon in } H_0} \underbrace{- \frac{1}{8}\frac{p^4}{\mu^3 c^2}}_{\equiv H_a = -\frac{1}{2\mu c^2}\left(H_0 + \frac{\gamma}{r}\right)^2} + \dots$$

(b) Spin-Bahn-Kopplung, aus Dirac-Glg

((im e^--Ruhesystem erzeugt p^+ ein $\vec{B}$-Feld; koppelt per $\vec{S}\cdot\vec{B}$ an den Spin des e^-))

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

(c) Darwin-Term, aus Dirac-Glg

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

Notation: H_b hat Spin-Anteil $\rightarrow$ müssen nun Wellenfkt'n mit Spin verwenden! e^- hat $|s, m_s\rangle = |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$

ab jetzt weglassen

ungestörtes Problem $\hat{H}_0$ hat die Lsg (vgl. §5)

$$E_{0n} = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{\alpha^2}{n^2} = -\frac{13.6\,\text{eV}}{n^2} \quad (\text{Rydberg}), \quad \alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

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

$\rightarrow$ 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.

((Erinnerung §4.5: $|l \underset{\frac{1}{2}}{s}\, m_l\, m_s\rangle \overset{\text{CGK}}{\longleftrightarrow} |l \underset{\frac{1}{2}}{s}\, J\, M\rangle$))

M: $m_l + m_s$; J: $|l-\frac{1}{2}| \dots l+\frac{1}{2}$

nun Stö. 1. Ordnung:

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

$$\langle n; JM; l |\, H_0^2 + 2\gamma H_0 \frac{1}{r} + \gamma^2 \frac{1}{r^2}\, | n; JM; l\rangle =$$

$$= E_{0n}^2 + 2\gamma E_{0n} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + \gamma^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl}$$

benötigen also zur Bestimmung der Diagonalmatrixelemente lediglich radiale Erwartungswerte.

((Erinnerung § 5.2: $R_{n\ell}(r) \sim (\kappa r)^{\ell} e^{-\kappa r} \sum_{p=0}^{n-\ell-1} a_p (\kappa r)^p$, $\kappa = \frac{1}{an}$

$\frac{a_{p+1}}{a_p} = \frac{p+\ell+1-n}{(p+1)(\ell+1+p/2)}$ (kann man lösen) $\sim (\kappa r)^{\ell} e^{-\kappa r} a_0 L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\kappa r)$

↳ mit verallg. Laguerre-Polynomen $L_n^m(x)$ (= LaguerreL[n,m,x] in Mathematica)

diese lösen $xy'' + (m+1-x)y' + ny = 0$))

benutze $\langle r^{\alpha} \rangle$ aus [Bethe, Salpeter: Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Plenum, New York, 1977; S. 17]

selber ?! z.B. via Virialtheorem Ü 35

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

((Erinnerung: Bohr-Radius $a = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{e^2 \mu}$

$$\Rightarrow E_n^{(1)(a)} = -\frac{1}{2\mu c^2}\left(E_{n0}^2 + 2\gamma E_{n0}\frac{1}{an^2} + \gamma^2 \frac{1}{a^2 n^3(\ell+\frac{1}{2})}\right)$$

$$= E_{n0}\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{1}{4} - 1 + \frac{n}{\ell+\frac{1}{2}}\right)$$

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

ist auch schon diagonal, denn: $\vec{J}^2 = (\vec{S}+\vec{L})^2 = \vec{S}^2 + \vec{L}^2 + 2\vec{S}\cdot\vec{L}$

$\Leftrightarrow \vec{S}\cdot\vec{L} = \frac{1}{2}\left[\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2\right]$

$$\Rightarrow \vec{S}\cdot\vec{L}\,|n; jm; \ell\rangle = \frac{1}{2}\hbar^2\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\right]|n; jm; \ell\rangle$$

$[\dots] = 0$ für $\ell = 0$, da dann $j = \frac{1}{2}$

$$\Rightarrow E_n^{(1)(b)} = \begin{cases} \ell = 0: & 0 \\ \text{sonst:} & \frac{1}{2\mu^2 c^2}\frac{\hbar^2}{2}[\dots]\gamma\left\langle \frac{1}{r^3}\right\rangle_{n\ell} = E_{0n}\frac{\alpha^2}{n^2}\left(-n\frac{[\dots]}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}\right) \end{cases}$$

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

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

$$= E_{0n}\frac{\alpha^2}{n^2}\left(-n\,\delta_{\ell 0}\right)$$

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

$$E_n^{(1)} = E_{n0}\,\frac{\alpha^2}{n^2}\left\{ \underbrace{\frac{1}{4} - 1 + \frac{n}{l+\frac{1}{2}}}_{a} \underbrace{- n\,\frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)}\,(1-\delta_{l0})}_{b} \underbrace{- n\,\delta_{l0}}_{c} \right\}$$

für $l \neq 0$: benutze $j = l \pm \frac{1}{2}$ zur Vereinfachung

$$j = l + \tfrac{1}{2}: \quad \{\ldots\} = -\frac{3}{4} + \frac{n}{l+1} = -\frac{3}{4} + \frac{n}{j+\frac{1}{2}}$$

$$j = l - \tfrac{1}{2}: \quad \{\ldots\} = -\frac{3}{4} + \frac{n}{l} = -\frac{3}{4} + \frac{n}{j+\frac{1}{2}}$$

für $l = 0$: $j = \frac{1}{2}$: $\{\ldots\} = -\frac{3}{4} + 2n - n = -\frac{3}{4} + \frac{n}{j+\frac{1}{2}}$

$$= E_{n0}\,\frac{\alpha^2}{n^2}\left(-\frac{3}{4} + \frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)$$

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

<u>Bem.:</u>

- haben "normale" Störungstheorie benutzt, trotz Entartung! Grund: $H_{a..c}$ vertauschen mit $\vec{L}^2, L_3$, und diese haben verschiedene EW pro ψ_{nlm} (wobei E_n n^2-fach entartet ist). Also sind ψ_{nlm} "gute" EZ, auch mit Störung – Glch. gelöst.

- E-Korrekturen sind gegenüber den ungestörten EW um Faktor $\alpha^2 \sim \frac{1}{137^2} \sim 5\cdot 10^{-5}$ kleiner

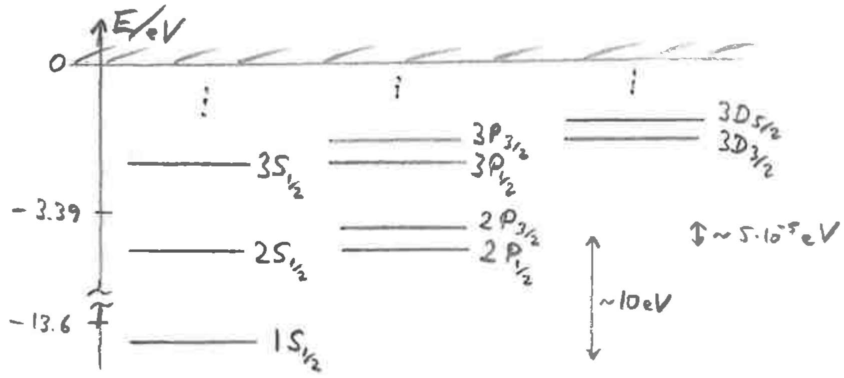
- Spektrum:

  Notation

  $n\, l_{j_l}$

  j_l: $l \pm \frac{1}{2}$

  l: S, P, D, F, ...



- die Dirac-Glg (vgl. QM II) liefert exakt

$$E_{nj} = \mu c^2 \left\{ 1 + \alpha^2 \left[n - (j+\tfrac{1}{2}) + \sqrt{(j+\tfrac{1}{2})^2 - \alpha^2} \right]^{-2} \right\}^{-\frac{1}{2}} - \mu c^2 \overset{\alpha \ll 1}{\approx} \text{s.o.} \checkmark_{OK}$$

dreimal $(1+\varepsilon)^n \approx 1 + n\varepsilon + \frac{n(n-1)}{2}\varepsilon^2 + \ldots$

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