

## Anwendung 2: Feinstruktur des Wasserstoffs

oder relativistische Korrekturen zu den Wasserstoff-Energieniveaus

Aus der Dirac-Glg (s. später) folgen 3 Korrektur-Terme  
( $Z=1$  im folgenden)

### 1) Relativistische kinetische Energie

$$E = \frac{p^2}{2m} \longrightarrow \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

s. Übung  
Störungstheorie  
1. Ordnung

$$E_{\text{nem}}^{(1)} = - \frac{m c^2 (Z\alpha)^2}{2 n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left( \frac{n}{\ell + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \text{Feinstruktur-Konstante}$$

### 2) Darwin-Term

Korrektur zur potentiellen Energie:

$$V_2 = \frac{\hbar^2}{8 m^2 c^2} \nabla^2 V$$

$$(\nabla^2 \frac{1}{r} = 4\pi \delta(\vec{r}))$$

$$\text{Wegen } \langle V(\vec{r} + \delta\vec{r}) \rangle = V(\vec{r}) + \delta\vec{r} \cdot \nabla V + \frac{1}{2} \langle (\delta\vec{r} \cdot \nabla)^2 V(\vec{r}) \rangle$$

$$= V(\vec{r}) + \frac{1}{6} (\delta r)^2 \nabla^2 V$$

auch „Zitterbewegung“ des Elektrons (um Position  $\vec{r}$ )

$$V_2^{(1)} = \frac{\pi \hbar^2 Z e^2}{2 m^2 c^2} \cdot |\psi_{n\ell}(0)|^2 = \frac{m c^2 (Z\alpha)^4}{2 n^3} \delta_{\ell,0}$$

nur für s-Wellenzustände

### 3) Spin-Bahn-Kopplung

Aus der relativistischen Dirac-Glg. folgt die Spin-Bahn-Kopplung.

$$\underbrace{H_3}_{2V} = \frac{1}{2 m^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r)$$

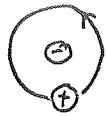
$$= \frac{1}{2 m^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{Z e^2}{r^3} \quad \text{für Wasserstoff } V(r) = -\frac{Z e^2}{r}$$

Heuristisches Verständnis:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \underbrace{\phi}_{V/|e|} = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{1}{|e|} \frac{dV}{dr} \quad (\text{elektrisches Feld Elektron})$$

Im Ruhesystem des Elektrons kreist das Proton um Elektron

$$\Rightarrow \text{Feld} \quad \vec{B} = -\vec{v} \times \frac{\vec{E}}{c} = + \underbrace{(\vec{v} \times \vec{r})}_{-L/m} \frac{1}{c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$



$\Rightarrow$  Energie des magn. Moments des Elektrons:

$$-\frac{|e|}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{1}{m^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

(Beachte: Ergebnis der Heuristik ist um Faktor 2 zu groß, da Ruhesystem des Elektrons kein Inertialsystem)

Die erwartete Störungstheorie macht es notwendig, in Eigenbasis

zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  (d.h.  $j, m_j, l, s$  statt  $l, m, s, m_s$ ) zu gehen, da

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

$$\Rightarrow \vec{S} \cdot \vec{L} |j, m_j, l, s\rangle = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}) |j, m_j, l, s\rangle$$

$l = \pm \frac{1}{2} \quad (s = \frac{1}{2})$

$\Rightarrow$  Ergebnis in Störungstheorie 1. Ordnung

$$\langle j, m_j, l | H_3 | j, m_j, l, s \rangle = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] 2e^2 \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl}$$

$[= 0 \text{ für } l=0!]$

$\frac{m^3 c^3 \alpha^3 Z^3}{\hbar^2 n^3} e(e+\frac{1}{2})(e+1)$

Wichtigster Term, da neues Basissystem nötig ( $j$ -Entartung wird aufgehoben)

Alle drei Terme zusammen liefern:

$$E_{n,l}^{(1)} = e \pm \frac{1}{2} e = \frac{mc^2 \alpha^2 Z^2}{2} \frac{Z^2 \alpha^2}{n^4} \left( \frac{3}{4} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right) \quad (*)$$

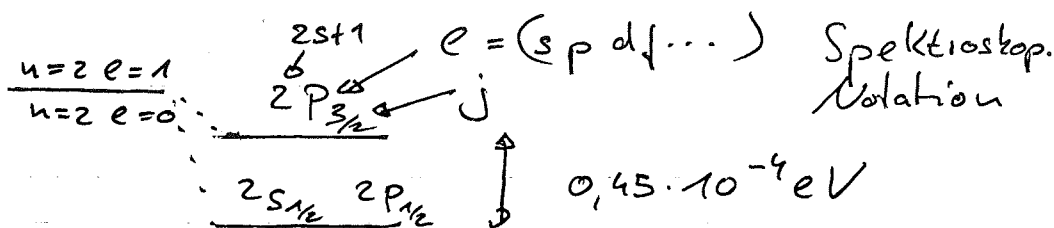
Die Herleitung von ⑧ involviert noch einige Zwischenschritte:

Zunächst für  $l \geq 1$  ist der rel. kin. Energie Term doppelt so groß wie der Term  $\sim \frac{l(l+1)}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$  in  $\langle H_3 \rangle$  und hat entgegengesetztes Vorzeichen.

Der Term  $\langle v_2 \rangle$  (Darwin-Term) wiederum liefert den gleichen Ausdruck für  $l=0$ .

Schließlich muss noch  $j = \pm \frac{1}{2}$  beachtet werden.

Skizze



Beachte: Relativistische Korrekturen sind klein

( $\sim \alpha^2 \approx 10^{-6}$ ) (Hebt  $2s_{1/2}$   $2p_{1/2}$  Entartung auf)

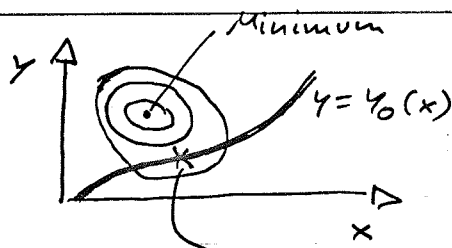
Es gibt weitere Korrekturen: Lamb Shift ( $\propto \alpha^5$ ) und Hyperfine Struktur (Spin Proton)

Tafel zu Kap 2.5

Skizze zum Ritzschen Variations-Prinzip

2 Positionen

b



Kontour  $f(x, y)$

Betrachten nun

Minimum

von  $f$  als Variation

von  $x = z$  mit  $y = y_0(x)$

$y = y_0(x)$

$\Rightarrow f(y_0(x), x)$

Parameter

$\uparrow$  irgendeine

gegebene (fixe) Funktion

In der QM noch viel komplizierter, da  $\langle H \rangle$  von  $\infty$ -vielen (statt 2) "Koordinaten" abhängt. z.B.

in Ortsbasis  $\psi(\vec{r})$

$\uparrow$   $\infty$  viele Positionen

⑧

## Tafel zu Kap. 2.6

### Fermis Goldene Regel

Betrachten zeitunabhängiges  $V$ , das von  $t'=0$  bis  $t'=t$  wirkt

Initial Zustand  $|\psi_i\rangle \equiv |\psi_{I_i}\rangle$  sei Eigenzustand von  $H_0$

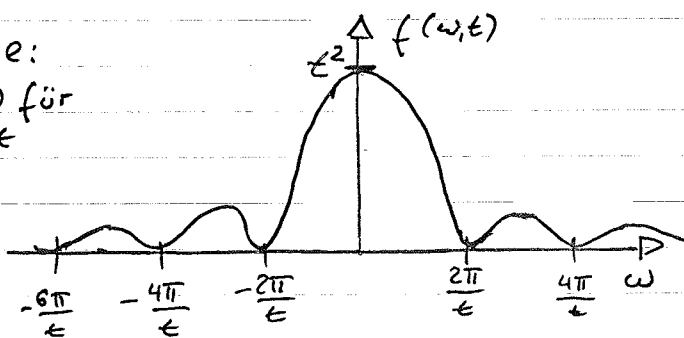
Gesucht: Übergangsamplitude in  $|\psi_f\rangle \equiv |\psi_{I_f}\rangle$  ebenfalls EF von  $H_0$

$$\begin{aligned} a_{fi}^{(1)} &= \langle \psi_f | U^{(1)}(t) | \psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \psi_f | \underbrace{V_I(t')}_{\substack{\text{Ordnung in } V \\ \text{WKBild}}} | \psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t'} V(t') e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t'} \stackrel{\equiv \omega_{fi}}{\text{Zeitunabh. von } 0 \text{ bis } t} \\ &= \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \frac{-e^{i\omega_{fi}t} + 1}{\hbar \omega_{fi}} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \frac{\sin \frac{\omega_{fi}t}{2}}{\frac{\omega_{fi}}{2}} e^{i\frac{\omega_{fi}t}{2}} \end{aligned} \quad \textcircled{*}$$

Übergangswahrscheinlichkeit:

$$P_{i \rightarrow f} = |a_{fi}|^2 = |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \frac{\sin^2 \frac{\omega_{fi}t}{2}}{\left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2 \hbar^2} \equiv f(\omega = \omega_{fi}, t)$$

Skizze:  
 $f(\omega, t)$  für  
fixes  $t$



$$f(\omega = 0, t) = t^2$$

Betrachten jetzt Übergangsrate (d.h. Übergangswahrsch. pro Zeiteinheit)

$$W_{fi} = \frac{d}{dt} P_{if}$$

Asymptotische Näherung für  $t \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow f(\omega, t) \rightarrow 2\pi t \cdot \delta(\omega)$$

$$\Rightarrow W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \delta(\omega_{fi}) |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2$$

Fermis  
Goldene  
Regel

Energieerhaltung

Umschreiben mit  $\frac{1}{\hbar} \delta(\omega_{fi}) = \delta(E_f - E_i)$  möglich

Für endliches  $t$  sind auch Übergänge möglich, bei denen Energie nicht exakt erhalten ist:

$$W = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \frac{4}{\omega_{fi}^2} \frac{d}{dt} \sin^2(\omega_{fi} t/2) \quad \Delta t \Delta E \leq \frac{\hbar}{2}$$

Kontinuumsversion von Fermis Goldener Regel

betrachten statt diskretes Spektrum  $E_f$  ein kontinuierliches

Definieren Zustandsdichte  $\rho(E) = \sum_f \delta(E - E_f)$  Anzahl Zustände je Energie-Intervall  $dE$

wird für Kontinuum gültige Funktion

$$\Rightarrow \text{Übergangsrate } W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_i) |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2$$

Wenn  $V(t) = V \cos \omega t$  periodisch [nach wie vor von oben]

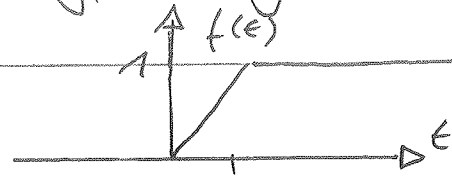
gibt es in GG (\*) Zusatzterm  $\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}$

$$\Rightarrow W = \frac{\pi}{2\hbar^2} [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)] |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2$$

↑ Übertragung von Energie  $\pm \hbar\omega$

Betrachten jetzt Störung, die eingeschaltet und beibehalten wird

$$H(\epsilon) = \begin{cases} \hat{H}_0 & \epsilon < 0 \\ H_0 & \epsilon > T \\ H_0 + V f(\epsilon) & \text{sonst} \end{cases}$$



mit

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 0 & \epsilon < 0 \\ 1 & \epsilon > T \end{cases}$$

für  $\epsilon = 0$  eigene Zustand  $|\tilde{\psi}_i^0\rangle$  vor;  $H_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

a) Plötzliches Einschalten ("sudden approximation")

$T \rightarrow 0 \Rightarrow U_I(\epsilon) = 1 \Rightarrow U(\epsilon) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \epsilon}$   
 im ww Bild im Schrödinger-Bild

$\Rightarrow |\psi(\epsilon)\rangle = U(\epsilon) \underbrace{|\psi(0)\rangle}_{|\tilde{\psi}_i^0\rangle}$  System immer noch in Zustand  $|\tilde{\psi}_i^0\rangle$ , aber nicht EF von  $H_0$

$$= \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n | U_I(\epsilon) | \tilde{\psi}_i^0 \rangle \langle \tilde{\psi}_i^0 | \tilde{\psi}_i^0 \rangle$$

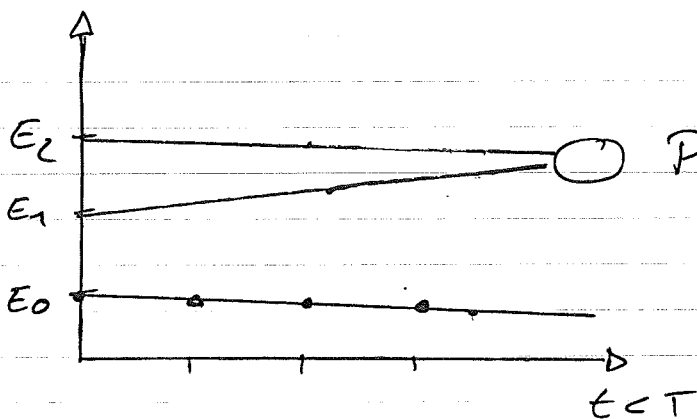
$$= \sum_n |\psi_n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n \epsilon} \langle \tilde{\psi}_i^0 | \tilde{\psi}_i^0 \rangle$$

deren zeitl. neue ursprüngliche  
 zeitl. w. EF von  $H_0$  EF von  $H_0$  WF z.B. EF von  $H_0$

b) Langsames, adiabatisches Einschalten

$T \gg \frac{\hbar}{\Delta E}$   
 Energieunterschiede

$\Rightarrow$  Adiabatisches Theorem: System bleibt immer in nicht entarteten Zustand (ohne Beweis)



z.B. bei  $\epsilon = 0$  Grundzustand von  $\hat{H}_0$   
 $\Rightarrow$  bei  $\epsilon$  Grundzustand von  $\hat{H}_0 + V(\epsilon)$