5. Störungstheorie f. Einelektronenatom (ion)

• relativist. Korrekturen aus letzter VL: Störungen → Störungstheorie

5.1. Sinnvolle Eigenzustände

• Problem: Spin-Bahn-Kopplg. ($\underline{H}_3$)
ungestörtes H-Atom: $|n, l, m_l, m_s\rangle$ (QM I)
wenn mit diesen Eigenzuständen $\underline{H}_3$-Matrixelemente berechnet werden:
$\langle n', l', m_l', m_s' | \underline{H}_3 | n, l, m_l, m_s\rangle$ i.a. nicht diagonal
d.h. u.U. großes Eigenwertproblem $\hookrightarrow \neq \delta_{ll'} \delta_{m_l' m_l}$
→ ungünstig

• Ursache: $\underline{H}_3 \sim \vec{l} \cdot \vec{\hat{s}}$ hat nicht Eigenzustand $|n, l, \underbrace{m_l, m_s}\rangle$

Keine gute Quantenzahle
weil $l^z, \hat{s}^z$ nicht
mit $\underline{H}_3$ vertauschen

• Idee: neuer Satz v. Operatoren die auch mit $\underline{H}_3$ vertauschen

alter Satz
$$\{ \underline{H}_0, \vec{l}^2, \underline{l^z}, \vec{\hat{s}}^2, \underline{\hat{s}^z} \}$$
H_0: H-Atom Schrödingergl.
vertauschen!

neuer Satz
$$\{ H_0 + H_{SH}, \vec{l}^2, \underline{\vec{\hat{j}}^2}, \underline{\hat{j}^z}, \vec{\hat{s}}^2 \}$$
vertausch gilt auch mit $\underline{H}_3$

• warum:
$$\vec{\hat{j}} = \vec{\hat{s}} + \vec{l}\,\hat{1} \quad \text{ist günstig, denn}$$
$$\vec{l} \cdot \vec{\hat{s}} = ?$$

$$\vec{\hat{j}}^2 = \left(\vec{\hat{s}} + \vec{\ell}\,\hat{1}\right)^2 = \vec{\hat{s}}^2 + 2\,\vec{\hat{s}}\cdot\vec{\ell} + \vec{\ell}^2\,\hat{1}$$

$$\vec{\ell}\cdot\vec{\hat{s}} = \frac{1}{2}\left(\vec{\hat{j}}^2 - \vec{\hat{s}}^2 - \vec{\ell}^2\cdot\hat{1}\right)$$

$\longrightarrow$ Spin-Bahn wird auf unproblematischen Operator zurückgeführt

- da man zeigen kann, daß $\vec{j}$ Drehimpulsquantisierg. erfüllt, d.h. $[\hat{j}^x, \hat{j}^y] = i\hbar\,\hat{j}^z$, zyklisch (folgt aus Def.)

gilt: a) $\exists$ Eigenzustände: $\hat{j}^z\,|j, m_j\rangle = \hbar\, m_j\, |j m_j\rangle$

$$\vec{\hat{j}}^2\,|j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1)\,|j m_j\rangle$$

b) Quantenzahlen: wenn ℓ und $s = \frac{1}{2}$ festgehalten werden

$\exists$ mgl. j-Werte: $\{j\} = \left\{|\ell - \frac{1}{2}|, |\ell - \frac{1}{2}| + 1 \cdots, \ell + \frac{1}{2}\right\}$

jeder j Wert hat Satz mgl m_j-Werte: $\{m_j\} = -j, -j+1 \cdots, j$

- zu bestimmen sind Eigenzustände durch Entwicklg. nach $|n, \ell, m_\ell, m_s\rangle$:

$$|n, \ell, j, s = \tfrac{1}{2}, m_j\rangle = \sum_{m_\ell, m_s} |n, \ell, m_\ell m_s\rangle \underbrace{\langle n \ell m_\ell m_s | n, \ell, j, s = \tfrac{1}{2}\; m_j\rangle}_{\text{Zahlen}}$$

$$|n, \ell, m_\ell, m_s\rangle = |n, \ell\rangle\, |\ell, m_\ell\rangle\, |m_s\rangle$$

Ortsdarstellung: $R_{n\ell}(r)\; \underline{\underline{Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)}}\; \vec{\chi}_{m_s}$

$$|n, l, j, s=\tfrac{1}{2}, m_j\rangle = \underbrace{|n, l\rangle}_{R_{nl}(r)} \underbrace{|l, j, s=\tfrac{1}{2}, m_j\rangle}_{?}$$

$$= |nl\rangle \sum_{m_s m_l} \langle nl|nl\rangle \langle l m_l m_s | l j s=\tfrac{1}{2} m_j\rangle \, |l m_l m_s\rangle$$

$$= |nl\rangle \sum_{m_s m_l} \underbrace{\alpha(l j s=\tfrac{1}{2} \; m_l \; m_s)}_{\text{Clebsch-Gordan Koeffizienten}} |l m_l m_s\rangle$$

Wigner Koeffizienten

Hoffnung: Störmatrix diagonal in den neuen Wellenfkt. (j)

setzen: $n = n'$ in Störmatrix

um im Unterraum festes n's zu rechnen

5.2. Interpretation / Berechnung relativistischer Korrekturen

a) Korrektur d. Energiedispersion

$$\underline{H}_1 = -\frac{\vec{p}^{\,4}}{8 m_0^3 c^2} \hat{1}$$

Interpretation: Energiedispersion $E = (m_0^2 c^4 + c^2 \vec{p}^{\,2})^{1/2}$

$$E = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{\vec{p}^{\,2}}{m_0^2 c^2}}$$ Ruheenergie im Nenner, groß gegen $\frac{\vec{p}^{\,2}}{m_0}$

$$\approx m_0 c^2 + \frac{\vec{p}^{\,2}}{2 m_0} - \frac{1}{8} \frac{\vec{p}^{\,4}}{m_0^3 c^2} + \dots$$

Ruheenergie Schrödinger-anteil 1. Korrektur zur Schrödingertheorie

Energiekorrektur: $\Delta E_1 \Big|_{s=\frac{1}{2}} = \langle n l j s m_j | \underline{H}_1 | n l' j' s m_j' \rangle$

$$\langle n, l | \langle j l s m_j | -\frac{\vec{p}^{\,4}}{8 m_0^3 c^2} | n l' \rangle | j' l' s m_j' \rangle$$

$$H_0 = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2 m_0} + V_{Coul}(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad \vec{p}^{\,4} = \left[2 m_0 \left(H_0 - V_{Coul} \right) \right]^2$$

H-Atom verwenden

wissen: $H_0 |n l\rangle |j l s m_j\rangle = \varepsilon_n^0 |n l\rangle |j l s m_j\rangle$

$\approx -\frac{1}{n^2}$ Ryd

das ungestörte Problem wird d. die neuen Wellenfkt. gelöst

(die alte sowieso)

$$\Delta E_1 = \langle n l | \langle j l s m_j | \left(- \frac{(H_0 - V_{Coul})^2}{2 m_0 c^2} \right) | n l' \rangle | j' l' s m_j' \rangle$$

$$= -\frac{1}{2 m_0 c^2} \langle n l | j l s m_j | \left[\varepsilon_n^{0\,2} + 2 \varepsilon_n^0 \frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right)^2 \right] | n l' \rangle | j' l' s m_j' \rangle$$

$$V_{Coul} = -\frac{e^2 Z}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad Z: \text{Kernladungszahl}$$

$$= -\frac{1}{2 m_0 c^2} \underbrace{\langle n l | [\ \dots \ ] | n l' \rangle}_{\int d^3 r\, R_{nl}^*(r) \cdot [\ \ ]\, R_{nl}(r)} \underbrace{\langle j l s m_j | j' l' s m_j' \rangle}_{\delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{m_j m_j'}}$$

$\Longrightarrow$ diagonal

$$\boxed{\Delta E_1 = -\mathrm{Ryd}\,(Z\alpha)^2 \frac{1}{n^4}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right)}$$

$$\mathrm{Ryd} = \frac{1}{2} m_0 c^2 \alpha^2 Z^2 \,, \quad \alpha = \frac{1}{137{,}\ldots}$$ Feinstruktur-Konstante

Bemerkg.: (i) $E = E^0 + \Delta E_1 \Longrightarrow E = E(n,l)$

die Entartg. bzgl. l steht zur Diskussion, siehe unten

(ii) Störungstheorie stabil und $(Z\alpha)^2 \sim \left(\frac{Z}{137}\right)^2$

für große Z bricht Störungstheorie zusammen

b) Relativistische Teilchen können nicht so stark lokalisiert werden:

$$H_2 = -\frac{\hbar^2 q}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0}\,\rho_{Kern}(\vec{r}) \qquad q = -e \ (e > 0)$$

$$= -\frac{q\,\rho_{Kern}}{8 \varepsilon_0 \lambda_c^{-2}} \qquad \lambda_c : \text{Comptonwellenlänge}$$

Interpretation:

$\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$ Energie-Zeit Unschärfe

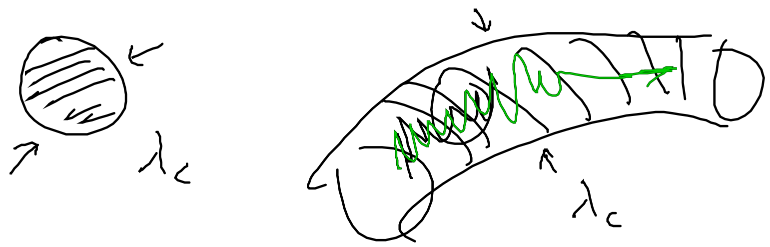
$\Delta E = m_0 c^2$ als Minimum angel.

$$m_0 c^2 \frac{\Delta x}{\Delta v} = m_0^2 c^2 \frac{\Delta x}{\Delta p} = \frac{m_0^2 c^2 \Delta x^2}{\hbar} \gtrsim \hbar$$

Heisenberg

$$\boxed{\Delta x^2 \gtrsim \frac{\hbar^2}{m_0^2 c^2} = \lambda_c^2}$$

relativist. Teilchen können nicht unterhalb von λ_c lokalisiert werden.



Schrödinger: „Zitterbewegung"

Zitterbewegg. „tastet" Kernpotential zusätzlich ab:

$$\phi_{Kern}(\vec{R} + \delta\vec{r}) = \phi_{Kern}(\vec{R}) + \delta\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_R \phi_{Kern} + \frac{1}{2}\left(\delta\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_R\right)^2 \phi_{Kern}$$

„klassisch", wenn $\delta\vec{r}$ fluktuiert um Mittelwert 0:

$$\langle \phi_{Kern}(\vec{R} + \delta\vec{r}) \rangle = \langle \phi_{Kern}(\vec{R}) \rangle + 0 + \frac{1}{2} \underbrace{\langle (\delta\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_R)^2 \rangle}_{\neq 0 \text{ quadratische Abweichg.}} \phi_{Kern}$$

Annahme: mittlere Abweichg. $\langle \delta\vec{r}^{\,2} \rangle \approx \lambda_c^2$

| 1 dimensional | $\approx \phi_{Kern}(R) + \dfrac{\hbar^2}{2 m_0^2 c^2} \Delta_R$

erinnert stark an Darwin term

<u>Berechng. Störg:</u>

$H_2 \sim \delta(|\vec{r}|)$ als Kernladgs dichte

Rechg. f. Wichtanteile analg zu a):

$$\Delta E_2 = \frac{\hbar^2 e^2 Z}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0} \langle n l \,|\, \delta(|\vec{r}|) \,|\, n l \rangle \, \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m_j'}$$

da nur s-Zustände eine endliche AWD bei $|\vec{r}| = 0$ haben, gilt:

$$= \frac{\hbar^2 e^2 Z}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0} \underbrace{\langle n,0 \,|\, \delta(|\vec{r}|) \,|\, n,0 \rangle}_{\frac{Z^3}{\pi a_B^3 n^3}} \delta_{l,0}$$

a_B: Bohrsche Radius

$$\boxed{\Delta E_2 = Ryd\,(\alpha Z)^2 \frac{1}{n^3} \delta_{l,0}}$$

Der Darwin term führt zu einer Erhöhung der s-Energie durch das „Verschmieren" d. Kernpotentials.

<u>c) Spin-Bahn-Kopplg.</u>

$$H_3 = \frac{q\, \partial_r \phi_{Kern}}{2 m_0^2 c^2 r} \, \vec{\hat{s}} \cdot \vec{l}$$

Interpretation:

Im Ruhesystem des Elektrons wird Kern als Strom mit zugehörigem Magnetfeld wahrgenommen
das Magnetfeld ($\sim \vec{\ell}$) wechselwirkt mit Spin.

$$\Delta E_3 = \frac{e^2 Z}{2m_0^2 c^2 4\pi\varepsilon_0} \underbrace{\langle n\ell | \frac{1}{|r|^3} | n\ell \rangle}_{\text{einsetzen Kernpotential}} \frac{1}{2}\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - (s+1)s\right]\hbar^2$$

(Seite 1 des VL)

$s = \frac{1}{2}$

einsetzen von: $s = \frac{1}{2}$, $j = \ell \pm \frac{1}{2}$

$$s(s+1) = \frac{3}{4}$$

$$\boxed{\Delta E_3 \begin{Bmatrix} j=\ell+\frac{1}{2} \\ j=\ell-\frac{1}{2} \\ \ell=0 \end{Bmatrix} = \frac{1}{(4\pi\varepsilon)^4} \frac{m_0 Z^4 e^8}{4c^2\hbar^4} \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \begin{Bmatrix} \ell \\ -\ell-1 \\ 0 \end{Bmatrix}}$$