

## 14 Feinstruktur

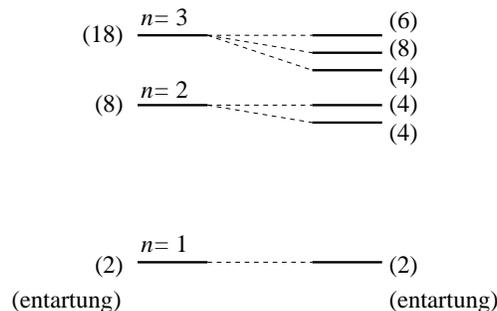
### 14.1 Relativistische Korrekturen zum Wasserstoffspektrum

Der Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms,

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

wirkt nicht auf den Spin-Freiheitsgrad des Elektrons. Wenn Spin einbezogen wird, wird die Entartung der Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms verdoppelt im Vergleich zur im Abschnitt 10.4.3 behandelten Theorie. Die Eigenzustände werden  $|nlmm_s\rangle$  geschrieben, wobei der Spin-Quantenzahl  $m_s = \pm 1/2$ . Der zugehörige Energie-Eigenwert  $E_n = e^2/na_0$  und die Entartung ist nun  $2n^2$ .

Wir haben gesehen, dass ein Magnetfeld die Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms aufspaltet (Zeeman-Effekt.) Aber auch ohne Magnetfeld findet man bei genauer experimenteller Betrachtung, dass die Energieniveaus des H-Atoms aufgespalten sind.



Diese Aufspaltung wird von drei weiteren Beiträgen zum Hamilton-Operator erklärt, die ihren Ursprung in der relativistischen Dirac-Theorie des Elektrons haben. Diese sind:

1. Eine relativistische Korrektur zur kinetischen Energie

$$\hat{H}_{\text{rel}} = -\frac{1}{8} \frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{m^3 c^2},$$

## 2. Spin-Bahn-Kopplung

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r),$$

Bemerkung: Im Ruhesystem des Elektrons kreist das Proton um das Elektron und jenes spürt ein Magnetfeld  $\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \mathbf{E}/c$ . Die Zeeman-Energie des Elektrons ist dann

$$-\frac{e}{mc} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{mc^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E})$$

mit

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\phi}{dr} = -\frac{\mathbf{r}}{re} \frac{dV}{dr}$$

und  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  folgt dann:

$$\text{Zeeman-Energie} = \frac{1}{m^2c^2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}.$$

Diese heuristische Herleitung ist um Faktor 2 zu groß. Grund: Ruhesystem des Elektrons ist kein Inertialsystem. Lösung: Exakte Herleitung aus der Dirac-Gleichung (QM2).

## 3. Der sogenannte "Darwin-Term"

$$\hat{H}_D = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V = \frac{\pi\hbar Ze^2}{2m^2c^2} \delta(\mathbf{r}).$$

Um den Effekt dieser drei Korrekturen zu verstehen, kann man Störungstheorie anwenden. Da die (ungestörte) Energieniveaus entartet sind, braucht man Störungstheorie für entartete Niveaus.

- Die Operatoren  $\hat{H}_{\text{rel}}$  und  $\hat{H}_D$  enthalten aber keine Operatoren  $\mathbf{l}, \mathbf{s}$ , sodass sie diagonal sind in der Eigenbasis  $|nlmm_s\rangle$ . Die Energieverschiebung durch  $\hat{H}_{\text{rel}}$  ist dann

$$\langle nlmm_s | \hat{H}_{\text{rel}} | nlmm_s \rangle = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^4} \left( \frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right),$$

mit

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

die sogenannte "Feinstrukturkonstante". Die Energie-Verschiebung durch  $H_D$  ist

$$\langle nlmm_s | H_D | nlmm_s \rangle = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3} \delta_{l,0}.$$

Beide Verschiebungen hängen nicht von den Quantenzahlen  $m$  und  $m_s$  ab.

- Um die Energieverschiebung durch  $\hat{H}_{\text{so}}$  zu bestimmen, ist es nötig, das  $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ -Eigenwertproblem bei fester Hauptquantenzahl  $n$  zu lösen, damit Störungstheorie für entartete Energie-Eigenwerte angewendet werden kann. Da  $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$  mit  $\hat{\mathbf{l}}^2$  und  $\hat{\mathbf{s}}^2$  vertauschbar ist, kann man sich bei der Lösung des  $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ -Eigenwertproblems weiter auf Zustände mit festen Quantenzahlen  $l$  und  $s$  beschränken. (Hier ist  $s$  die Quantenzahl, die zur Eigenwert  $\hbar^2 s(s+1)$  des Operators  $\hat{\mathbf{s}}^2$  gehört. Für Elektronen gilt immer, dass  $s = 1/2$ .) Aus der Identität

$$\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} \left[ (\hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}})^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2 \right]$$

geht hervor, dass man äquivalent das Eigenwertproblem des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$  bei festem  $n$ ,  $l$  und  $s$  lösen kann. Wir werden dieses Problem nun in einer allgemeinen Fragestellung lösen.

## 14.2 Addition von Drehimpulsen

Wir betrachten nun ein abstraktes quantenmechanisches System, wofür der Drehimpuls  $\mathbf{j}$  die Summe von zwei unabhängigen Beiträgen  $\mathbf{j}_1$  und  $\mathbf{j}_2$  ist,

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2.$$

Die Drehimpulse  $\mathbf{j}_1$  und  $\mathbf{j}_2$  gehören zu verschiedenen Freiheitsgraden (z.B. Spin und Bahn), sodass

$$[\hat{\mathbf{j}}_1, \hat{\mathbf{j}}_2] = 0.$$

Die Summe  $\mathbf{j}$  ist auch als Drehimpuls zu betrachten (im Sinne der allgemeinen Theorie), da der Kommutator

$$[\hat{\mathbf{j}}_x, \hat{\mathbf{j}}_y] = i\hbar \hat{j}_z \quad \text{und zyklisch.}$$

Aus der allgemeinen Theorie folgt dann, dass die Eigenwerte des Operators  $\hat{j}^2$  der Form  $\hbar^2 j(j+1)$  sind, mit  $j$  ganzzahlig oder ganzzahlig  $+1/2$ , und dass die Eigenwerte des Operators  $\hat{j}_z$  der Form  $\hbar m$  sind, mit  $m = -j, -j+1, \dots, j$ .

Beweis: Aus  $[\hat{\mathbf{j}}_{1x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] = i\hbar \hat{j}_{1z}$  und  $[\hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{2y}] = i\hbar \hat{j}_{2z}$  folgt, dass

$$[\hat{\mathbf{j}}_x, \hat{\mathbf{j}}_y] = [\hat{\mathbf{j}}_{1x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{1x}, \hat{\mathbf{j}}_{2y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{2y}] = i\hbar \hat{\mathbf{j}}_{1,z} + i\hbar \hat{\mathbf{j}}_{2,z} = i\hbar \hat{j}_z.$$

Es gibt nun zwei mögliche Weisen Zustände zu enumerieren:

1. Als "Produktzustände"

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle,$$

die Eigenzustände der Operatoren  $\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1z}, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{2z}$  sind.

2. Als Zustände  $|jmj_1j_2\rangle$ , die Eigenzustände der Operatoren  $\hat{j}^2$ ,  $\hat{j}_z$ ,  $\hat{j}_1^2$  und  $\hat{j}_2^2$  sind.

Bemerkung: Das dies überhaupt möglich ist, folgt aus der Tatsache, dass  $\hat{\mathbf{j}}_1^2$  und  $\hat{\mathbf{j}}_2^2$  sind mit  $\hat{\mathbf{j}}$  vertauschbar sind:

$$[\mathbf{j}, \mathbf{j}_1^2] = [\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_1^2] + [\mathbf{j}_2, \mathbf{j}_1^2] = 0 \quad \text{usw.}$$

Problemstellung: Welche  $j$ -Werte treten auf (bei  $j_1, j_2$  gegeben)? Laut allgemeiner Theorie sind die zugehörige  $m$ -Werte dann  $m = -j, \dots, j$ . Gibt es noch weitere Entartungen?

Ergebnis:

- Die möglichen Werte von  $j$  sind  $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ .
- Es gibt keine weitere Entartung. Bemerkung: Da wir nun zwei verschiedene Bases haben, kann man Basiszustände der 2. Form als Linearkombination von Basiszustände der 1. Form schreiben:

$$|jmj_1j_2\rangle = \sum_{m_1; m_2=m-m_1} |j_1m_1j_2m_2\rangle \langle j_1m_1j_2m_2|jmj_1j_2\rangle.$$

Die Koeffizienten  $\langle j_1m_1j_2m_2|jmj_1j_2\rangle$  werden ‘‘Clebsch-Gordon Koeffizient’’ genannt. Es gibt Tabellen in den meisten QM-Büchern.

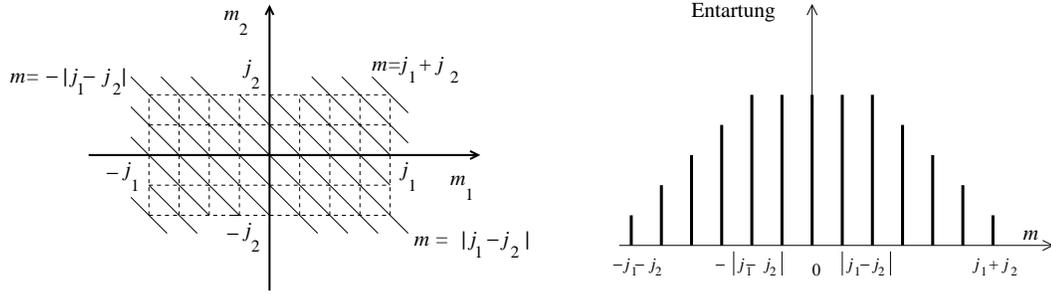
Begründung: Die letzte Behauptung folgt daraus, dass die operatoren  $\hat{j}^2$ ,  $\hat{j}_z$ ,  $\hat{j}_1^2$  und  $\hat{j}_2^2$  einen kompletten Satz bilden. (Dies folgt aus der Tatsache, dass man aus den Operatoren  $\hat{\mathbf{j}}_1$  und  $\hat{\mathbf{j}}_2$  keine nicht-triviale Operatoren bilden kann, die mit diesen Operatoren vertauschbar sind.)

Um die erste Behauptung zu beweisen, lösen wir das  $\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_z$ -Eigenwertproblem bei festen Quantenzahlen  $j_1$  und  $j_2$ . Wir bestimmen zuerst die möglichen Eigenwerte des Operators  $j_z$  und deren Entartung.

Eine Basis für dieses Eigenwertproblem besteht aus den Zuständen  $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$ . Die Zahl der Basiszustände ist  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ . Da  $\hat{j}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$  sind die möglichen  $\hat{j}_z$ -Eigenwerte sind  $m\hbar$  mit  $m = m_1 + m_2$ . Der maximale  $\hat{j}_z$ -Eigenwert ist  $\hbar m$  mit  $m = j_1 + j_2$ ,  $m_1 = j_1$  und  $m_2 = j_2$ . Dieser Eigenwert ist nicht entartet, da es nur eine mögliche Kombination der Quantenzahlen  $m_1$  und  $m_2$  gibt um diesen Eigenwert zu erreichen.

Wir schauen uns nun der nächstgrösste  $\hat{j}_z$ -Eigenwert an. Dieser Eigenwert ist  $\hbar m$  mit  $m = j_1 + j_2 - 1$ . Er ist zweifach entartet, weil  $m = (j_1 - 1) + j_2$  und  $m = j_1 + (j_2 - 1)$ . In dieser Weise findet man, dass die Entartung der  $\hat{j}_z$ -Eigenwerte immer um eins zunimmt, wenn die Quantenzahl  $m$  um eins

abnimmt. Dies geht so weiter bis zur Quantenzahl  $m = |j_1 - j_2|$ , mit Entartung  $\min(j_1, j_2) + 1$ . Für  $|m| \leq |j_1 - j_2|$  bleibt die Entartung dann unverändert. Für  $m < -|j_1 - j_2|$  nimmt die Entartung dann wieder Schrittweise ab, bis zum niedrigsten  $m$ -Wert,  $m = -j_1 - j_2$ , der nicht Entartet ist. Die Figur unten zeigt eine Illustration der Entartungen für den Fall  $j_1 = 4, j_2 = 2$ .



Nun bestimmen wir die möglichen Eigenwerte  $\hbar^2 j(j+1)$  von  $\hat{j}^2$ . Wir fangen mit dem Eigenzustand zu  $m = j_1 + j_2$  an. Dieser Eigenzustand ist nicht entartet. Er ist:  $|j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle$ . Es gilt

$$\hat{j}_+ |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle = (\hat{j}_{1+} + \hat{j}_{2+}) |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle = 0.$$

Aus der allgemeinen Theorie folgt dann, dass  $|j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle$  ist ein  $\hat{\mathbf{j}}^2$ -Eigenzustand zum Eigenwert  $\hbar^2 j(j+1)$  ist, mit  $j = j_1 + j_2$ . Zusammenfassend:

$$|(j_1 + j_2)(j_1 + j_2) j_1 j_2\rangle = |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle.$$

In der allgemeinen Theorie haben wir gesehen, dass dieser Zustand der oberste "Tritt" einer "Leiter" ist, der aus den  $2(j_1 + j_2) + 1$  Zustände besteht, die durch mehrfachen Anwendung des Operators  $\hat{j}_-$  erzeugt werden,

$$\hat{j}_- |j m j_1 j_2\rangle = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j(m-1) j_1 j_2\rangle, \quad m > -j.$$

Insbesondere ist der Zustand

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} \hat{J}_- |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle &= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} \left( \hat{j}_{1-} |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle + |j_1 j_1\rangle \hat{j}_{2-} |j_2 j_2\rangle \right) \\ &= \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1 j_1\rangle |j_2(j_2 - 1)\rangle + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1(j_1 - 1)\rangle |j_2 j_2\rangle \end{aligned}$$

ein gemeinsamer Eigenzustand zu den Operatoren  $\mathbf{j}^2$  und  $\hat{j}_z$  mit Eigenwerten  $\hbar^2 j(j+1)$  und  $\hbar m$ , wobei  $j = j_1 + j_2$  und  $m = j_1 + j_2 - 1$ . Da der  $\hat{j}_z$ -Eigenwert  $\hbar(j_1 + j_2 - 1)$  zweifach entartet ist, muss

es noch einen zweiten (orthogonalen) Zustand mit  $\hat{j}_z$ -Eigenwert  $(j_1 + j_2 - 1)\hbar$  geben. Für unser Beweis ist es nicht wichtig diesen Zustand genau zu kennen, aber man findet ohne viel Rechnerei, dass es sich um den Zustand

$$\sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1 j_1\rangle|j_2(j_2 - 1)\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1(j_1 - 1)\rangle|j_2 j_2\rangle$$

handelt. Man überprüft nun, dass  $\hat{j}_+$  diesen Zustand vernichtet (entweder durch explizite Berechnung, oder durch die Begründung, dass wenn dies nicht der Fall wäre, wir einen zweiten Zustand mit  $\hat{j}_z$ -Eigenwert  $\hbar(j_1 + j_2)$  haben sollten, den es aber nicht gibt). Hieraus folgt, dass dieser Zustand ein Eigenzustand des Operators  $\mathbf{j}^2$ , zum Eigenwert  $\hbar^2 j(j + 1)$  mit  $j = j_1 + j_2 - 1$ . Explizit finden wir also:

$$|(j_1 + j_2 - 1)(j_1 + j_2 - 1)j_1 j_2\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1 j_1\rangle|j_2(j_2 - 1)\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1(j_1 - 1)\rangle|j_2 j_2\rangle.$$

Durch wiederholte Anwendung des Leiteroperators  $\hat{j}_- = \hat{j}_{1-} + \hat{j}_{2-}$  erzeugen wir dann die weiteren Zustände  $|(j_1 + j_2 - 1)m j_1 j_2\rangle$  mit  $m = -(j_1 + j_2 - 1), \dots, (j_1 + j_2 - 1)$ .

Dieser gleiche Argument kann nun für jeden kleineren  $\hat{j}_z$  Eigenwert  $\hbar m$  wiederholt werden, bis zu  $m = |j_1 - j_2|$ .