

9. Näherungsverfahren

Im Allgemeinen sind quantenmechanische Systeme nicht exakt lösbar. Sind sie es doch, dann stellen sie eine mehr oder weniger starke Idealisierung des tatsächlichen physikalischen Systems dar.

Von Interesse und großer Wichtigkeit sind dabei zum einen Situationen, bei denen das zu untersuchende System durch eine kleine Perturbation aus einem exakt gelösten Problem hervorgeht. Geeigneterweise verwendet man dann störungstheoretische Methoden, wobei wir hier die zeitabhängige Störungstheorie vorstellen und anwenden. Für den schwierigeren und allgemeineren Fall, daß keine exakten Näherungen bekannt sind (und dafür kann es eine Vielzahl verschiedener Gründe geben) existiert eine ganze Reihe von Verfahren, von denen wir hier beispielhaft die Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Methode und das Ritz'sche Variationsprinzip behandeln.

9.1 Zeitabhängige Störungstheorie

Hamiltonoperator

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

Eigenwerte und n -Zustände von H_0 seien dabei exakt

bekannt:

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$$

Gesucht: E_n und $|n\rangle$ als Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

Der Beitrag λH_1 sei dabei ein kleiner Störterm, und den expliziten Faktor λ , welcher auch in H_1 absorbiert werden könnte, führen wir zu Zwecken der Variation und der Buchführung ein. Nämlich wählen wir als Lösungsansatz die Entwicklungen

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots$$

Möglicherweise sind die Ausgangszustände $|n^{(0)}\rangle$ energieentartet. Zunächst betrachten wir den nicht entarteten Fall:

Schrödinger-Gleichung:

$$(H_0 + \lambda H_1) (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots)$$

Diese soll für beliebige λ erfüllt sein. Also erhalten wir durch Koeffizientenvergleich:

$$\lambda^0: H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$$

$$\lambda^1: H_0 |n^{(1)}\rangle + H_1 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle$$

$$\lambda^2: H_0 |n^{(2)}\rangle + H_1 |n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle$$

...

Während wir üblicherweise $\langle n|n \rangle = 1$ wählen würden, ist es stattdessen an dieser Stelle bequemer, folgende Normierung zu wählen:

$$\langle n^{(0)}|n \rangle = 1$$

Weiterhin gilt für die ungestörten Zustände

$$\langle n^{(0)}|m^{(0)} \rangle = \delta_{nm}$$

Dagegen ist die Normierung der $|n^{(i)} \rangle$ mit $i \geq 1$ zunächst noch nicht bekannt.

→

$$\lambda \langle n^{(0)}|n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle n^{(0)}|n^{(2)} \rangle + \dots = 0$$

Soll dies für beliebige λ gelten, dann folgt

$$\langle n^{(0)}|n^{(1)} \rangle = \langle n^{(0)}|n^{(2)} \rangle = \dots = 0$$

Multipliziere λ^1 -Gleichung mit $\langle n^{(0)}|$ und verwende λ^0 -Gleichung →

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|H_1|n^{(0)} \rangle$$

Entwickle nun in den ungestörten Zuständen, welche ja eine vollständige Orthonormalbasis von H sind:

$$|n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m^{(0)} \rangle \quad \text{mit} \quad c_m = \langle m^{(0)}|n^{(1)} \rangle$$

Multipliziere nun λ^1 -Gleichung mit $\langle m^{(0)}| \neq \langle n^{(0)}| \rightarrow$

$$\langle m^{(0)}|H_0|n^{(1)} \rangle + \langle m^{(0)}|H_1|n^{(0)} \rangle = \langle m^{(0)}|E_n^{(0)}|n^{(1)} \rangle$$

$$E_m^{(0)} c_m + \langle m^{(0)}|H_1|n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} c_m$$

$$\rightarrow c_m = \frac{\langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

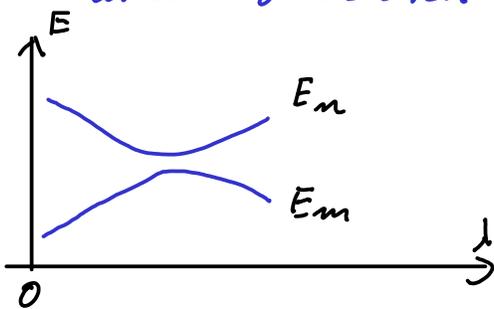
Wir erhalten so die erste Korrektur zum Zustand $|n^{(0)}\rangle$:

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle$$

Multipliziere nun λ^2 -Gleichung mit $\langle n^{(0)} |$
 $\langle n^{(0)} | H_1 | n^{(1)} \rangle = E_n^{(2)} \longrightarrow$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Wir merken hier an, daß zwei Energieniveaus, welche zunächst nahe beieinanderliegen, durch die Korrektur zweiter Ordnung voneinander weiter separiert werden. Schematisch skizzieren wir:



Die Korrektur zweiter Ordnung verhindert offenbar, daß sich die Energieniveaus bei einer Variation der Störung überschneiden.

Es kommt also zu keinem „level-crossing“, was sowohl zum Verständnis atomarer Spektren als auch für Neutrinooszillationen von Bedeutung ist.

Offenbar sind obige Resultate nicht gültig, falls $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ für mindestens ein $m \neq n$ ist.

Wir kommen daher nun zum entarteten Fall:

Seien nun $|u_a^{(0)}\rangle, |u_b^{(0)}\rangle, \dots, |u_k^{(0)}\rangle$ entartet, d.h.
 $H_0 |u_i^{(0)}\rangle = \varepsilon |u_i^{(0)}\rangle$

Um für die Korrekturen erster Ordnung zu den Zuständen bzw. zweiter Ordnung zu den Energieeigenwerten verschwindende Nenner zu vermeiden, verwenden wir ein Basissystem mit

$$\langle u_\alpha^{(0)} | H_1 | u_\beta^{(0)} \rangle = H_1^{(\alpha, \beta)} \delta_{\alpha, \beta}$$

Dies ist immer möglich, da

$$H_{1ij}^{(\alpha)} = \langle u_i^{(0)} | H_1 | u_j^{(0)} \rangle$$

eine hermitesche Matrix ist, welche wir mit einer unitären Matrix $C^{-1} = C^\dagger$ auf Diagonalgestalt bringen können:

$$C^\dagger (H_{1ij}^{(\alpha)}) C = \text{diag} (H_1^{(\alpha, \alpha)}, H_1^{(\alpha, \beta)}, \dots, H_1^{(\alpha, \kappa)})$$

Die für die Störungstheorie geeigneten Zustände sind daher:

$$|u_\alpha^{(0)}\rangle = \sum_i C_{i\alpha} |u_i^{(0)}\rangle \rightarrow$$

$$\sum_{i, j} \langle u_i^{(0)} | C_{\alpha i}^\dagger H_1 C_{j\beta} | u_j^{(0)} \rangle = \sum_{i, j} C_{\alpha i}^\dagger H_{1ij}^{(\alpha)} C_{j\beta} = H_1^{(\alpha, \beta)} \delta_{\alpha, \beta}$$

Schließlich erinnern wir daran, daß die Spaltenvektoren von C Eigenvektoren von H_1 sind:

$$\sum_j H_{1ij}^{(\alpha)} C_{j\beta} = H_1^{(\alpha, \beta)} C_{i\beta}$$

Für eine unitäre Matrix sind die Spaltenvektoren weiterhin orthogonal und normiert, so daß damit C konstruiert werden kann.

9.2 Stark-Effekt

Als Beispiel für die zeitunabhängige Störungstheorie betrachten wir das Wasserstoffatom in einem homogenen externen elektrischen Feld in z -Richtung, beschrieben durch

$$H_1 = -(-e_0) \vec{E} \cdot \vec{x} = e_0 E z$$

Zu betrachten sind Matrixelemente

$$\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle$$

In Abschnitt 8.10 haben wir gesehen, daß z einem Dipoloperator $V_0^{(1)}$ entspricht (also Magnetquantenzahl Null hat). Damit folgt mit dem Wigner-Eckhart Theorem, daß $m = m'$ sein muß für nichtverschwindende Matrixelemente.

Weiterhin folgt aus Abschnitt 8.13 $|l - l'| \leq 1$ sowie daß $l + l' + 1$ gerade sein muß. Es kommt damit nur $l' = l \pm 1$ in Frage.

Für den Grundzustand $|1, 0, 0\rangle$ verschwindet damit das Matrixelement für den Beitrag 1. Ordnung in der Störungstheorie. Unter Berücksichtigung der gerade diskutierten Auswahlregeln ergibt sich zur 2. Ordnung:

$$E_1^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1 - E_n} = -\frac{9}{4} \alpha_B^3 E^2$$

Das Resultat der Summe führen wir dabei ohne Rechnung an. Das Feld polarisiert den Grundzustand also zunächst und erst dann wird durch das induzierte Dipolmoment die Energie verschoben, wodurch der Effekt quadratisch in der Feldstärke ist.

Sofern keine Entartung vorliegt, ist aus der Auswahlregel für l auch direkt ersichtlich, daß $E_1^{(1)}$ verschwindet, es also nur induzierte Dipolmomente geben kann.

Anders gelagert ist der entartete Fall. Dazu betrachten wir $|2, 0, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, 1\rangle$.

Wegen der Auswahlregel für m & m' haben die Zustände $|2, 1, \pm 1\rangle$ keine Nichtdiagonalelemente mit den übrigen Zuständen, und wegen der Regel für l ist $\langle 2, 1, \pm 1 | z | 2, 1, \pm 1 \rangle = 0$. Es gibt also nur einen quadratischen Stark-Effekt.

Zur Diagonalisierung des Störoperators ist also folgende Eigenwertgleichung zu lösen:

$$e_0 E \begin{pmatrix} \langle 2, 0, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle & \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle \\ \langle 2, 1, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle & \langle 2, 1, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{2,0,0} \\ c_{2,1,0} \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} c_{2,0,0} \\ c_{2,1,0} \end{pmatrix}$$

Die Diagonalelemente verschwinden, und auszuwerten

bleibt:

$$\begin{aligned} & \langle 2,0,0 | z | 2,1,0 \rangle \\ &= \int r^2 dr R_{20}(r) R_{21}(r) 2\pi \int_{-1}^1 d\cos\vartheta r \cos\vartheta \underbrace{Y_{10}(\cos\vartheta)}_{\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta} \underbrace{Y_{00}(\cos\vartheta)}_{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}} \\ &= \frac{1}{12 a_B^4} \int_0^\infty r^4 dr e^{-\frac{r}{a_B}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) = \frac{a_B}{12} \left(\Gamma(5) - \frac{1}{2}\Gamma(6)\right) = -3 a_B \end{aligned}$$

Es ergibt sich also die Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} 0 & -3a_B e_0 E \\ -3a_B e_0 E & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{2,0,0} \\ c_{2,1,0} \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} c_{2,0,0} \\ c_{2,1,0} \end{pmatrix}$$

mit den Eigenwerten $E^{(1)} = \pm 3a_B e_0 E$

und Eigenvektoren $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Die Energieaufspaltung ist hier also linear und es ergibt sich das Termschema

$ 2,1,\pm 1\rangle, 2,1,0\rangle$	m	
	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} (2,0,0\rangle - 2,1,0\rangle)$
	± 1	$ 2,1,\pm 1\rangle$
$ 2,0,0\rangle$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} (2,0,0\rangle + 2,1,0\rangle)$

9.3 Relativistische Korrekturen

Auch ohne externe Felder beobachtet man eine Aufhebung der Entartung. Das bekannteste Beispiel ist dabei das

Dublett der Natrium-D-Linien im den Übergängen
 $3p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 3s_{\frac{1}{2}}$ bzw. $3p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3s_{\frac{1}{2}}$ (in der Notation
 $n l_j$). Die Aufspaltung der Niveaus $3p$ und $3s$ ist
 dabei ein Bahneneffekt aufgrund der Wechselwirkung mit
 der inneren Elektronenhülle (bei Wasserstoff nicht
 vorhanden). Die kleinere Aufhebung der Entartung zwischen
 $3p_{\frac{3}{2}}$ und $3p_{\frac{1}{2}}$ ist dagegen eine Folge der relativistischen
 Spin-Bahn-Kopplung.

Aus der Betrachtung zum Virialsatz in Abschnitt 6.2
 folgt

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{mc^2}{2} \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{2 \langle E_{kin} \rangle}{m}} = \frac{Z}{n} \alpha c$$

Für kleine Z sind also relative Korrekturen von der
 Größenordnung der Sommerfeldkonstante $\alpha \approx \frac{1}{137}$ zu
 erwarten. Man kann diese durch eine Lösung der
 Dirac-Gleichung im Zentralpotential bestimmen.

Ein intuitives und halbquantitatives Verständnis ergibt
 sich aber bereits aus der Betrachtung relativistischer
 Störoperatoren.

Relativistische kinetische Energie

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2} = mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{(\vec{p}^2)^2}{m^3 c^2} + \dots$$

Damit tritt zum Hamiltonoperator

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

der Störterm

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{(\vec{p}^2)^2}{m^3 c^2}$$

Dieser ist um einen Faktor $\sim \frac{p^2}{m^2 c^2} \sim \frac{v^2}{c^2} \sim Z^2 \alpha^2$ gegenüber H_0 unterdrückt.

Wir schreiben nun

$$H_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2$$

und berechnen zur 1. Ordnung:

$$\Delta E_{nlm} = \langle nlm | H_1 | nlm \rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n^2 + 2E_n Ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + Z^2 e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right)$$

Da H_1 ein skalares Operator ist, folgt aus dem Wigner-Eckart-Theorem, daß $\langle nlm | H_1 | n l' m' \rangle = 0$ ist, es sei denn $l=l'$ und gleichzeitig $m=m'$. Da H_1 damit schon diagonal ist, ist keine weitere Basistransformation zur Anwendung der entarteten Störungstheorie notwendig.

Aus Abschnitt 6.2 wissen wir

$$\langle r^{-1} \rangle_{nl} = \frac{Z}{n^2 a_B} = \frac{\alpha mc \hbar}{n^2 \hbar} \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}, \quad a_B = \frac{\hbar}{\alpha mc}$$

Zur Bestimmung von $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$ können wir die Kramers-Relation aber nicht verwenden. Wir leiten diesen Erwartungswert folgendermaßen her:

$$\langle r^{-k} \rangle_{nl} = \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^k} R_{nl}^2 = \int_0^\infty dr u_{nl} \frac{1}{r^k} u_{nl}$$

Die radiale Schrödinger-Gleichung (Abschnitt 6.1)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r)$$

transformieren wir mit der Variablen $y = \frac{r}{a_B}$ und

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2}, \quad E_n = -\frac{(Z e_0)^2}{2 a_B n^2} = -\frac{m c^2 \alpha^2 Z^2}{2 n^2}, \quad n = N + l + 1, \quad V(r) = -\frac{e_0^2 Z}{r}$$

Multiplikation mit $\frac{2 a_B}{e_0^2}$ zu

$$H u(y) = E u(y)$$

$$\text{mit } H = -\frac{d^2}{dy^2} + \frac{l(l+1)}{y^2} - \frac{2Z}{y} \quad \text{und} \quad E = -\frac{Z^2}{(N+l+1)^2}$$

Ableitung nach $l \rightarrow$

$$\frac{\partial H}{\partial l} u + H \frac{\partial u}{\partial l} = \frac{\partial E}{\partial l} u + E \frac{\partial u}{\partial l}$$

Skalarprodukt mit $u \rightarrow$

$$\int_0^\infty dy \left\{ u \frac{\partial H}{\partial l} u + \underbrace{u H \frac{\partial u}{\partial l}}_{\rightarrow E u \frac{\partial u}{\partial l}} \right\} = \frac{\partial E}{\partial l} + E \int_0^\infty dy u \frac{\partial u}{\partial l}$$

$$\text{Nun sind } \frac{\partial H}{\partial l} = \frac{2l+1}{y^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial E}{\partial l} = \frac{2Z^2}{n^3}$$

$$\rightarrow \langle r^{-2} \rangle = \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3 a_B^2} = \frac{2\alpha^2 m^2 c^2 Z^2}{(2l+1)\hbar^2 n^3}$$

Wir erhalten damit

$$\Delta E_{nlm} = -\frac{m c^2 (Z\alpha)^4}{2n^4} \left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right)$$

Spin-Bahn-Kopplung

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r)$$

Heuristische Begründung für den Störoperator;
Im Ruhesystem des Elektrons wird das \vec{E} Feld des
Kerns teilweise in ein \vec{B} -Feld transformiert.

In der klassischen Elektrodynamik kann diese Wechsel-
wirkung unter Berücksichtigung der Thomas-Präzession
hergeleitet werden. In der relativistischen Quantenmechanik
ist der Störterm wiederum Konsequenz der Dirac-Gleichung.

Wir verwenden den Gesamtdrehimpuls

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

da die Zustände $|j, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle = |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle$ anders
als $|l, m_l; \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ den Operator $\vec{S} \cdot \vec{L}$ diagonalisieren.

Die Eigenwertgleichung hat dabei die Form:

$$\begin{aligned} & \vec{S} \cdot \vec{L} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} (l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4} \\ (l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4} \end{pmatrix} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l \\ -l-1 \end{pmatrix} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

Wir merken dabei an, daß die Eigenfunktionen explizit
durch die Spin-Kugelflächenfunktionen in Abschnitt 8.9

gegeben sind.

$$\langle n, j, l \pm \frac{1}{2}, m_j; l, \frac{1}{2} | H_2 | n, j, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l \\ -l-1 \end{pmatrix} \frac{\overbrace{z l_0^2}^{\frac{z \hbar \alpha}{2 m^2 c}}}{2 m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}$$

Den Erwartungswert erhalten wir aus der Kramers-Relation für $k = -1$:

$$\frac{k+1}{n^2} \langle r^k \rangle_{nl} - (2k+1) \frac{\alpha_B}{z} \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{k}{4} [(2l+1)^2 - k^2] \frac{\alpha_B^2}{z^2} \langle r^{k-2} \rangle_{nl} = 0$$

$$\frac{\alpha_B}{z} \langle r^{-2} \rangle_{nl} = \frac{1}{4} [(2l+1)^2 - 1] \frac{\alpha_B^2}{z^2} \langle r^{-3} \rangle_{nl} \rightarrow$$

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \frac{\alpha^3 z^3 m^3 c^3}{\hbar^3 m^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \rightarrow \langle H_2 \rangle_{n, j, l \pm \frac{1}{2}, l} = \frac{(\alpha z)^4 m c^2}{4 m^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \begin{pmatrix} l \\ -l-1 \end{pmatrix}$$

Wir merken hier an, daß die Rechnung damit für $l=0$ nicht gültig ist. In diesem Fall aber ist klar, daß der Spin nicht mit dem Bahndrehimpuls wechselwirkt, was die volle relativistische Rechnung bestätigt.

Addieren wir die beiden bisher betrachteten relativistischen Störungen, dann ergibt sich das bemerkenswert simple Resultat:

$$\langle H_1 + H_2 \rangle_{n, j, l \pm \frac{1}{2}, l} = \frac{m c^2 (z \alpha)^4}{2 n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

Darwin-Term

$$H_3 = \frac{\hbar^2}{8 m^2 c^2} \nabla^2 V = \frac{\pi \hbar^2 z l_0^2}{2 m^2 c^2} \delta^3(\vec{x})$$

$$\nabla^2 \frac{1}{4\pi|\vec{x}|} = \delta^3(\vec{x})$$

In einem halbklassischen Bild wird diese Korrektur durch

die „Zitterbewegung“ motiviert, wonach das Elektron ein effektiv um seinen Ort gemitteltes Potential spürt.

Nur für die s-Wellenfunktionen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern nicht verschwindend.

→

$$\begin{aligned} \langle H_3 \rangle_{n,j,l} &= \frac{\pi a_0^3 Z e_0^2}{2m^2 c^2} |\psi_{n0}(\vec{0})|^2 = \frac{\pi a_0^3 Z \alpha}{2m^2 c} \frac{1}{\pi} \frac{Z^3 \alpha^3 m^3 c^3}{n^3 a_0^3} \delta_{l0} \\ &= \frac{m c^2 (Z \alpha)^4}{2n^3} \delta_{l0} \end{aligned}$$

Dabei haben wir benutzt:

$$\psi_{n0}(\vec{0}) = \underbrace{2 \left(\frac{Z}{n a_0} \right)^{\frac{3}{2}}}_{= R_{n0}(0)} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}_{= Y_{00}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z \alpha m c}{n \hbar} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Alle drei Beiträge lassen sich damit zusammenfassen als

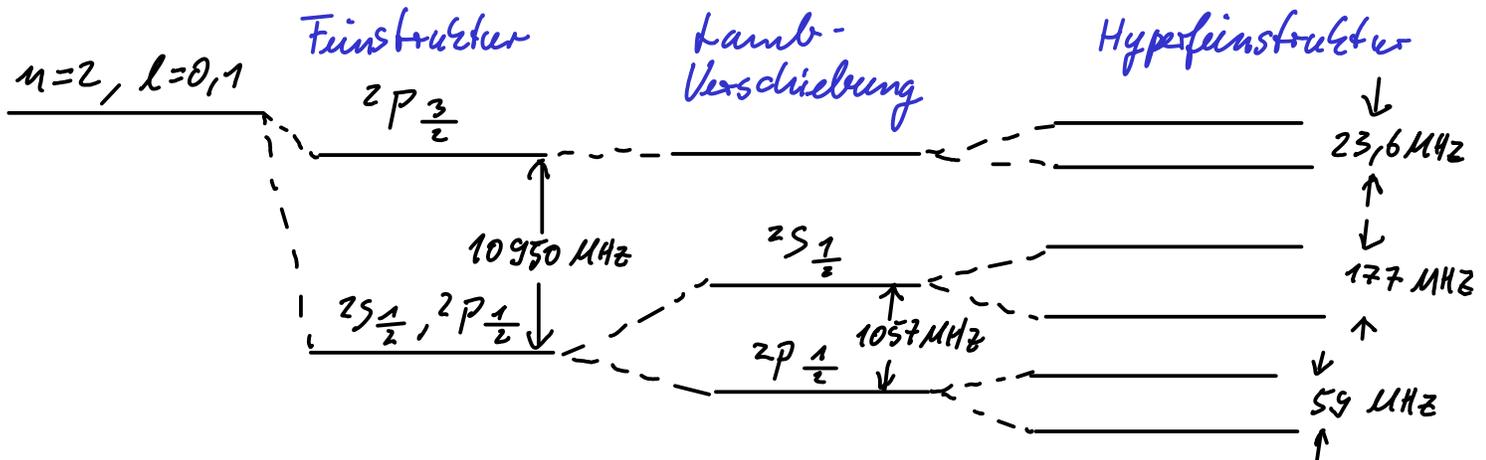
$$\langle H_1 + H_2 + H_3 \rangle_{n,j,l} = \frac{m c^2 (Z \alpha)^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

In der Herleitung mittels der Dirac-Gleichung wird klarer deutlich, wieso die Korrektur genau von n und j abhängt.

Aus der Quantenelektrodynamik ergibt sich noch die Lamb-Verschiebung, welche $\mathcal{O}(\alpha^5)$ ist. Die Wechselwirkung mit dem Kernspin nennt man Hyperfeinstruktur – diese ist $\mathcal{O}(\alpha^4 \frac{m}{m_p})$.

Wir skizzieren das Termenschema für die $n=2$ Niveaus

von Wasserstoff:



Für $n=1$ ergibt sich eine Hyperfeinaufspaltung der Spinmagnetzustände von 1420 MHz , was einer Wellenlänge von $21,4 \text{ cm}$ entspricht.

Die Zerfallrate ist dabei $2,9 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$, was einer Lebensdauer von etwa 10^7 Jahren entspricht. Während man diese Übergänge im Labor wohl nie beobachten kann, wird die 21 cm Linie in der Radioastronomie sehr wohl beobachtet. In der Kosmologie gibt sie zusammen mit ihrer Rotverschiebung Informationen über das „dunkle Zeitalter“ zwischen der Rekombination und der Reionisierung des Wasserstoffs, also ungefähr von $380\,000$ bis einer Milliarde Jahre nach dem Knall.

9.4 Ritzsches Variationsprinzip

Wir gehen aus von folgender Ungleichung:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | H | \psi \rangle = \sum_n E_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle \\ &\geq \sum_n E_0 |\langle \psi | n \rangle|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \\ \Rightarrow E_0 &\leq \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \end{aligned}$$

Wähle nun $|\psi(\mu)\rangle$ als Funktion eines oder mehrerer Parameter μ . Dann ist das Minimum von folgendem Ausdruck eine obere Schranke für E_0 :

$$E(\mu) = \frac{\langle \psi(\mu) | H | \psi(\mu) \rangle}{\langle \psi(\mu) | \psi(\mu) \rangle}$$

Wir merken an, daß sofern der Fehler in der Wellenfunktion linear ist, der Fehler in der Energie quadratisch ist:

$$|\psi\rangle = |n\rangle + \varepsilon |\alpha\rangle \quad \text{mit} \quad \langle n | \alpha \rangle = 0, \quad \langle n | n \rangle = 1$$

und $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \Rightarrow$

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{E_n + |\varepsilon|^2 \langle \alpha | H | \alpha \rangle}{\langle n | n \rangle + |\varepsilon|^2} = E_n + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

9.5 WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Methode

Betrachte große Energien \rightarrow Wellenlänge ist sehr viel kleiner als die inversen Gradienten des Potentials $\left(\frac{|\vec{\nabla} V(\vec{x})|}{V(\vec{x})} \right)^{-1}$.

\rightarrow Semiklassischer Grenzfall, für den die Wellenfunktion durch eine ortsabhängige Wellenzahl charakterisiert werden kann.

Wir betrachten die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = (E - V(x)) \psi(x)$$

und wählen als Ansatz:

$$\psi(x) = \sum_{\pm} \frac{\alpha_{\pm}}{\sqrt{W(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int dx' W(x')}$$

Einsetzen liefert (mit $' \equiv \frac{\partial}{\partial x}$):

$$\frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = \sum_{\pm} \left(-\frac{1}{2} \frac{W'}{W^{\frac{3}{2}}} \mp \frac{i}{\hbar} W^{\frac{1}{2}} \right) \alpha_{\pm} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int dx' W(x')}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = \sum_{\pm} \left(-\frac{1}{2} \frac{W''}{W^{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{4} \frac{W'^2}{W^{\frac{5}{2}}} + \cancel{\frac{-1}{2} \frac{i}{\hbar} \frac{W'}{W^{\frac{1}{2}}}} \right. \\ \left. + \cancel{\frac{1}{2} \frac{i}{\hbar} \frac{W'}{W^{\frac{1}{2}}}} - \frac{1}{\hbar^2} W^{\frac{3}{2}} \right) \alpha_{\pm} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int dx' W(x')}$$

→

$$W^2 + \frac{1}{2} \hbar^2 \frac{W''}{W} - \frac{3}{4} \hbar^2 \frac{W'^2}{W^2} = 2m(E - V)$$

Adiabatische Entwicklung: $W = W^{(0)} + W^{(1)} + \dots$

$$W^{(0)} = \sqrt{2m(E - V)}$$

$$2W^{(0)} W^{(1)} = \frac{3}{4} \hbar^2 \frac{W^{(0)2}}{W^{(0)2}} - \frac{1}{2} \hbar^2 \frac{W^{(0)''}}{W^{(0)}}$$

$$W^{(1)} = \frac{3}{8} \hbar^2 \frac{W^{(0)2}}{W^{(0)3}} - \frac{1}{4} \hbar^2 \frac{W^{(0)''}}{W^{(0)2}}$$

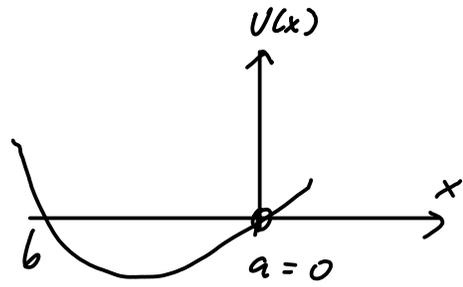
...

D.h. jede Ordnung zählt wie zwei Ordnungen in den Ableitungen.

Durch eine Verschiebung der Nullpunktenergie können wir o.B.d.A. $E=0$ wählen,

so daß an den klassischen Umkehrpunkten $V(b)=V(a)=0$ gilt. Außerdem wählen wir

$a=0$, so daß in der Nähe von a gilt: $V=V'x$ mit $V'>0$.



In der Nähe von a wird die Schrödinger-Gleichung damit zu:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi = c^2 x \psi \quad \text{mit} \quad c = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV'}$$

Die normierbaren Lösungen dieser Gleichung sind

$$\psi(x) \propto Ai\left(c \frac{2}{3} x\right)$$

mit den Airy-Funktionen $Ai(z)$. Diese stehen im Zusammenhang mit den Bessel-Funktionen, wozu wir folgende Identitäten aus Gradshteyn & Ryzhik (GR) angeben:

$$Ai(z) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{z}{3}} K_{\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}}\right)$$

$$Ai(-z) = \frac{\sqrt{z}}{3} \left\{ \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\frac{z}{3} z^{\frac{3}{2}}\right) + \sqrt{-\frac{1}{3}} \left(\frac{z}{3} z^{\frac{3}{2}}\right) \right\}$$

Für $x \gg 0$ ist

$$K_\nu(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \left(1 + O\left(\frac{1}{x}\right)\right) \quad (\text{GR 8.457.6})$$

$$\rightarrow Ai(z) \approx \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{z}{3}} \sqrt{\frac{3\pi}{4z^{\frac{3}{2}}}} e^{-\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}}} = \frac{z^{-\frac{1}{4}}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}}} \quad \text{für } z \gg 0$$

Andererseits ist für $|x| \gg 0$

$$f_{\pm v}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi|x|}} \cos\left(x \mp \frac{\pi}{2}v - \frac{\pi}{4}\right) * \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|x|}\right)\right) \quad (\text{GR 8.451.1})$$

→

$$\begin{aligned} \text{Ai}(-z) &\approx \frac{z^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{3\pi}} \left\{ \cos\left(\frac{2}{3}z^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6}\right) + \cos\left(\frac{2}{3}z^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{6}\right) \right\} \\ &= \frac{z^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{\pi}} \cos\left(\frac{2}{3}z^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned}$$

Dabei haben wir benutzt:

$$\cos(x+a) + \cos(x-a) = 2 \cos a \cos x \quad \text{und} \quad \cos\frac{\pi}{6} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

→

$$\text{Ai}\left(c^{\frac{2}{3}}(x-a)\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c^{-\frac{1}{6}}}{(a-x)^{\frac{1}{4}}} \cos\left(\frac{2}{3}c^{\frac{3}{2}}(a-x)^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{für } x < a$$

Andererseits ist

$$W^{(0)} = \sqrt{2m(E-V)} \approx \sqrt{-2mV' * (x-a)} = \hbar c \sqrt{a-x}$$

und damit

$$\int_a^x dx' W^{(0)} = \hbar c \int_a^x dx' \sqrt{a-x'} = -\frac{2}{3} \hbar c (a-x)^{\frac{3}{2}}$$

Die Wellenfunktion im inneren Bereich ist damit nach der Vergleich mit der Lösung in der Nähe von a von Form:

$$\psi(x) \propto \frac{1}{\sqrt{\hbar c}} \sum_{\pm} \frac{\alpha_{\pm}}{(a-x)^{\frac{1}{4}}} e^{\mp i \frac{2}{3} c (a-x)^{\frac{3}{2}}}$$

→ Durch Wahl von α_{\pm} erhalten wir folgende Form,

welche mit der genähesten Lösung aus der asymptotischen Entwicklung der Airy-Funktion übereinstimmt:

$$\psi(x) = \frac{C_a}{\sqrt{W^{(0)}(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a dx' W^{(0)}(x') - \frac{\pi}{4}\right)$$

Entsprechend folgt aus der Betrachtung des Umkehrpunktes b , daß die Wellenfunktion auch folgende Form haben muß:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{C_b}{\sqrt{W^{(0)}(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' W^{(0)}(x') - \frac{\pi}{4}\right) \\ &= \frac{C_b}{\sqrt{W^{(0)}(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a dx' W^{(0)}(x') - \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^a dx' W^{(0)}(x') - \frac{\pi}{4}\right)\right) \end{aligned}$$

Diese beiden Wellenfunktionen stimmen überein, wenn

$$C_a = \pm C_b \text{ und}$$

$$\int_a^b dx' W^{(0)}(x) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots - n \text{ gerade für } C_a = C_b, \text{ ungerade für } C_a = -C_b)$$

Die WKB Näherung ist dabei wie oben diskutiert für große Knotenzahlen n brauchbar.