

H-Atom: Feinstruktur

2. Feinstruktur des Wasserstoffatoms

2.1. Wiederholung Lösung der Schrödingergleichung im Coulomb-Potential

zunächst keine relativistischen Effekte, kein Spin

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r)$$

μ : reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \equiv m$$

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

H-Atom: $Z=1$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

"Feinstrukturkonstante"

$$\text{Bohr - Radius } a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m c} \approx 0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Energie eigenwerte $E_n = - \frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2}$

Eigenfunktionen:

$$\Psi_{n\ell m_\ell m_s} (r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) \cdot Y_{m_\ell}^\ell(\theta, \phi)$$

$$\kappa = \frac{Z}{na_0}$$

$$R_{n\ell}(r) = \frac{u(r)}{r} = - \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+\ell)!)^3}} (2\kappa r)^\ell e^{-\kappa r} \overset{\uparrow}{L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\kappa r)}$$

Laguerre-Polynome

H_0 ist nur eine Näherung, diese ist aber relativ gut, da relativistische und Spin-Effekte von höherer Ordnung in α sind (relativ zu E_n) und $\alpha \ll 1$.

2.2. Feinstruktur des H-Atoms

Die Feinstruktur stammt aus relativistischen Korrekturen zu H_0 .

Man unterscheidet folgende Beiträge:

- (a) H_{rel} : relativistische kinetische Energie
- (b) H_{LS} : Spin-Bahn-Kopplung
- (c) H_D : Darwin-Term

Genauere Herleitung braucht Quantenfeldtheorie,
hier heuristische Betrachtung

(a) Relativistische kinetische Energie

relativist. Energie - Impuls - Beziehung:

$$E = (\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4)^{\frac{1}{2}}$$

$$= mc^2 \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

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

$$\Rightarrow H_{\text{rel}} = -\frac{1}{8} \frac{(\vec{p}^2)^2}{m^3 c^2}$$

$H = H_0 + H_{\text{rel}}$, Störungstheorie anwendbar,
denn

$$\frac{|H_{\text{rel}}|}{|H_0^{\text{kin}}|} = \frac{\vec{p}^2}{4m^2 c^2} = \frac{1}{4} \frac{v^2}{c^2} \quad ; \quad H_0^{\text{kin}} \equiv T$$

$$\frac{\vec{p}^2}{2m}$$

$$\langle 2T \rangle = \langle V \rangle \Rightarrow m v^2 \approx \frac{\hbar^2 k^2}{a_0} = \alpha^2 m c^2 \Rightarrow \frac{v}{c} \approx \alpha$$

pot. Energie zwischen
2 Teilchen mit Abstand a_0 (Virialsatz)

$$\Rightarrow \frac{|H_{\text{rel}}|}{|H_0^{\text{kin}}|} \approx \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137}\right)^2$$

$$\langle H_0 \rangle: \mathcal{O}(10 \text{ eV}) \Rightarrow \langle H_{\text{rel}} \rangle: \mathcal{O}(1 \text{ meV})$$

Energieniveaus:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze}{r} \quad (\text{Konvention } \hbar c = 1)$$

$$H_{\text{rel}} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} \right)^2 = -\frac{1}{2mc^2} \left(H_0 + \frac{Ze}{r} \right)^2$$

$$\Rightarrow H_{\text{rel}} \text{ vertauscht mit } \vec{L}^2, L_z$$

$\Rightarrow$ Eigenzustände von H_0 sind auch Eigenzustände von H_{rel} , keine Diagonalisierung in Störungstheorie notwendig.

$$\Delta E_{\text{rel}} = \langle n l m | H_{\text{rel}} | n l m \rangle$$

mit $H_{rel} = -\frac{1}{2mc^2} \left(H_0 + \frac{Z\alpha}{r} \right)^2$ und

$\langle n | H_0 | n \rangle = E_n$ gilt dann

$$\Delta E_{rel} = -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n^2 + 2E_n Z\alpha \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + (Z\alpha)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right)$$

wir finden (Herleitung s. unten)

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right)}$$

außerdem:

$$E_n = -\frac{mc^2 Z^2 \alpha^2}{2n^2}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{rel} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right)$$

(b) Spin-Bahn-Kopplung

Aus der Dirac-Gleichung folgt

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

mit $V(r) = e\phi(r)$ potentielle Energie im elektrostatischen Potential $\phi(r)$ des Korns. Elektrisches Feld des Korns:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{d}{dr} \phi(r)$$

Im Ruhesystem des Elektrons kreist das Proton um das Elektron, dieses spürt ein Magnetfeld

$$\vec{B} = -\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E}$$

Damit wäre die Energie des magnetischen Moments des Elektrons gegeben durch

$$\underbrace{-\frac{e}{mc}}_{\vec{\mu}} \vec{S} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{mc^2} \vec{S} \cdot (\vec{v} \times \vec{r}) \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \Phi(r)$$

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

Dieser Ausdruck ist um einen Faktor 2 größer als obiges H_{LS} aus der Dirac-Gleichung.

Es fehlt der Effekt der **Thomas-Präzession**, der berücksichtigt, daß das Ruhesystem des Elektrons kein Inertialsystem ist.

$$\text{Für } V = -\frac{1}{r} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\epsilon_0 = \frac{e^2}{4\pi\hbar c}$$

$$H_{LS} = \frac{\hbar}{2m^2 c} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{Ze}{r^3}$$

(H_{LS})

$$\text{Gesamt Drehimpuls: } \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

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

Eigenzustände: $|j=l \pm \frac{1}{2}, m_j\rangle$

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

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

L_z kommutiert nicht mit H_{LS} .

Vollständiger Satz kommutierender Observablen
zu $H_{rel} + H_{LS}$ ist gegeben durch

$$\vec{J}^2, J_z, \vec{L}^2, \vec{S}^2.$$

Energieniveaus:

$$\begin{aligned}\Delta E_{LS} &= \langle H_{LS} \rangle_{n, j=l \pm \frac{1}{2}, m_j} \\ &= \frac{\hbar^2 Z^2}{2m^2 c} \cdot \frac{\hbar^2}{2} \underbrace{\left\{ \begin{array}{ll} l & j=l+\frac{1}{2} \\ -l-1 & j=l-\frac{1}{2} \end{array} \right\}}_{=: \epsilon_j \hbar^2} \cdot \langle \frac{1}{r^3} \rangle\end{aligned}$$

man findet: (Herleitung s.u.)

$$\begin{aligned}\langle \frac{1}{r^3} \rangle &= \left(\frac{m c Z^2}{\hbar} \right)^3 \frac{1}{n^3} \frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \\ &= \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3} \frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{LS} = -E_n \cdot \epsilon_j \frac{(Z^2)^2}{n l (l+\frac{1}{2})(l+1)} \quad (\text{für } l \neq 0)$$

Problem bei $l=0$?

$$E_n = - \frac{m c^2 (Z^2)^2}{2 n^2}$$

Nein, denn dann $\vec{L} \cdot \vec{S} |j, m_j\rangle = 0 \quad (j = \frac{1}{2})$

Größenordnung: $|\vec{L}|, |\vec{S}| \approx \hbar$

$$\frac{H_{LS}}{H_0} \approx \frac{\frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3}}{\frac{1}{r}} = \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^2} \approx \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{a_0^2}$$

$$= \alpha^2$$

$$a_0 = \frac{\hbar}{m c \alpha}$$

$\Rightarrow$ ähnliche Unterdrückung
wie H_{rel}

(C) Darwin - Term

Relativistische Theorie $\Rightarrow$ Position des Elektrons schwankt um

$$\delta \vec{r} \approx \frac{\hbar}{mc} = \lambda_c \quad (\text{Compton-Wellenlänge})$$

(Wird auch "Zitterbewegung" des Elektrons genannt.)

Das Elektron spürt also im Mittel ein Potential

$$V_{\text{eff}} = \langle V(\vec{r} + \delta \vec{r}) \rangle$$

$$= \langle V(\vec{r}) \rangle + \langle \delta \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V \rangle + \langle \frac{1}{2} \delta r_i \delta r_j \partial_i \partial_j V(\vec{r}) \rangle + \dots$$

$$\text{Es gilt } \langle \delta \vec{r} \rangle = 0, \quad \langle \delta r_i \delta r_j \rangle = \frac{(\delta r)^2}{3} \delta_{ij} \approx \frac{\lambda_c^2}{3} \delta_{ij}$$

(isotrope
Fluktuation)

$$\Rightarrow V_{\text{eff}} = V(\vec{r}) + \frac{1}{6} \lambda_c^2 \vec{\nabla}^2 V$$

Nebenrechnung: $V = -2\alpha \frac{1}{r} \quad (k=1)$

$$\vec{\nabla}^2 \left(\frac{1}{r} \right) = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{1}{r}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r^2} + \frac{2}{r} \left(-\frac{1}{r^2} \right)$$

$$= \frac{2}{r^3} - \frac{2}{r^3} = 0 \quad \text{für } r \neq 0$$

$r=0$:

$$\int_{\substack{\text{Kugel } K \\ \text{mit Radius } R}} d^3\vec{r} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r} \stackrel{\text{Stokes}}{=} \int_{\substack{\text{Rand} \\ \partial K}} d\vec{F} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r}$$

$$= R^2 \int d\Omega \frac{\vec{r}}{r} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \left(-\frac{1}{r^2} \right) \Big|_{r=R} = -4\pi$$

$$\Rightarrow \text{mit } \vec{\nabla}^2 \frac{1}{r} = \Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r}) \text{ gilt}$$

$$\int d^3\vec{r} \delta(\vec{r}) = 1 \quad \text{wie erwartet}$$

Vergleiche Ladungsdichte von q am Ort $\vec{r}'$:

$$\rho(r) = q \delta(r-r'), \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi k \rho(\vec{r}), \quad \vec{E} = -\vec{\nabla} \phi, \\ \Delta \phi = -\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi k \rho(r) \quad \text{Poisson-Gleichung}$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla}^2 V = \alpha \cdot \delta(\vec{r}) \cdot 4\pi$$

Exakte relativistische Behandlung liefert einen Faktor $\frac{1}{8}$ anstatt $\frac{1}{6}$ in V_{eff} .

Damit:

$$H_D = \frac{1}{8} \lambda_c^2 \vec{\nabla}^2 V = \frac{1}{8} \lambda_c^2 \frac{e^2 \hbar}{4\pi \epsilon_0} \cdot (4\pi \delta(\vec{r}))$$

$$\epsilon_0 = \frac{e^2}{4\pi \alpha \hbar c}$$

$$\Rightarrow \langle \psi | H_D | \psi \rangle = \frac{1}{8} \lambda_c^2 4\pi \alpha \hbar c |\psi(0)|^2 \cdot \bar{z}$$

$$\text{mit } \int d^3r |\psi(r)|^2 = 1 \text{ und } \int d^3r = a_0^3$$

Volumen
nah am Kern

kann man abschätzen

$$|\psi(0)|^2 \sim \frac{1}{a_0^3} \quad \text{mit } a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m c}$$

$$\rightarrow \langle \psi | H_D | \psi \rangle \approx \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} 4\pi \alpha \left(\frac{\alpha m c}{\hbar} \right)^3 \hbar c$$

$$\approx m c^2 \alpha^4 \approx \alpha^2 \cdot |H_0|$$

$\Rightarrow H_{rel}, H_{LS}$ und H_D sind relativ zu H_0
um einen Faktor α^2 unterdrückt.

Energieniveaus:

$$H_D = \frac{1}{8} \lambda_c^2 \vec{v}^2 V = \frac{1}{8} \lambda_c^2 \frac{e^2 Z^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot (4\pi \delta(\vec{r}))$$

$$= \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \alpha \cdot 2 \cdot \hbar c (4\pi \delta(\vec{r}))$$

$$\langle 4\pi \delta(\vec{r}) \rangle_{nl} = 4\pi \frac{1}{(\sqrt{4\pi})^2} |R_{nl}(0)|^2 \delta_{l0}$$

$$= 4 \left(\frac{1}{na_0} \right)^3 \delta_{l0} = 4 \left(\frac{Z\alpha mc}{\hbar} \right)^3 \delta_{l0} \cdot \frac{1}{n^3}$$

verwendet: $R_{n0}(0) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}$, $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$$\Rightarrow \Delta E_D = \langle H_D \rangle_{nl} = \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^3} \delta_{l0}$$

$$\Rightarrow \Delta E_D = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \delta_{l0}$$

Zusammenfassung $H_{FS} = H_{rel} + H_{LS} + H_D :$

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

$$\Delta E_{LS} = -E_n \cdot \epsilon_j \cdot \frac{(Z\alpha)^2}{n l (l + \frac{1}{2})(l+1)} (1 - \delta_{l0})$$

$$\epsilon_j = \frac{1}{2} \begin{cases} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -l-1 & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$\Delta E_D = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \delta_{l0}$$

$\Rightarrow$ Feinstruktur - Verschiebung der Energieniveaus:

$$\Delta E_{FS} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} + n \delta_{l0} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - \delta_{l0}) \left\{ \frac{-1}{l+1} \quad j = l + \frac{1}{2} \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \frac{1}{l} \quad j = l - \frac{1}{2} \right\} \right] \right)$$

ausgedrückt durch j werden die
Fallunterscheidungen unnötig:

$$\underline{j = l + \frac{1}{2}}:$$

$$(\dots) = \frac{3}{4} + n \delta_{(j-\frac{1}{2})0} - \frac{n}{j} \left[1 - \frac{1}{2} (1 - \delta_{(j-\frac{1}{2})0}) \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right]$$

$$\text{Fall } j = \frac{1}{2} \ (l=0): \frac{3}{4} - n$$

$$\text{Fall } l \neq 0: \frac{3}{4} - \frac{n}{j} \left(1 - \frac{1}{2j+1} \right) = \frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}}$$

$$\underline{j = l - \frac{1}{2}}:$$

$$(\dots) = \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1} \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right]$$

$$= \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1} \frac{2(j+1)}{2j+1} = \frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{FS} = - E_n \frac{(2\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}} \right)$$

$$\text{mit } j = l + \frac{1}{2} \text{ oder } j = l - \frac{1}{2}$$

$$E_n = - \frac{m c^2 Z^2 \alpha^2}{2 n^2}$$

$$\rightarrow \Delta E_{FS} = \frac{m c^2 (Z \alpha)^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2j+1} \right)$$

Bemerkungen:

1) ΔE_{FS} hängt nur vom Gesamtdrehimpuls j ab
(und von n)

2) ΔE_{FS} ist immer negativ, denn

$$\frac{n}{2j+1} \Big|_{\min} = \frac{n}{2j_{\max}+1} = \frac{n}{2(l_{\max} + \frac{1}{2})+1} = \frac{1}{2}$$

$l_{\max} = n-1$

3) Die "guten" Quantenzahlen sind
 n, j, m_j, l und s .

Spektroskopische Notation: $n^{2s+1} l_j$

mit $l = \{0, 1, 2, \dots\} \hat{=} \{S, P, D, \dots\}$

4) Grundzustand: $n=1, l=0, j=\frac{1}{2}, s=\frac{1}{2}$

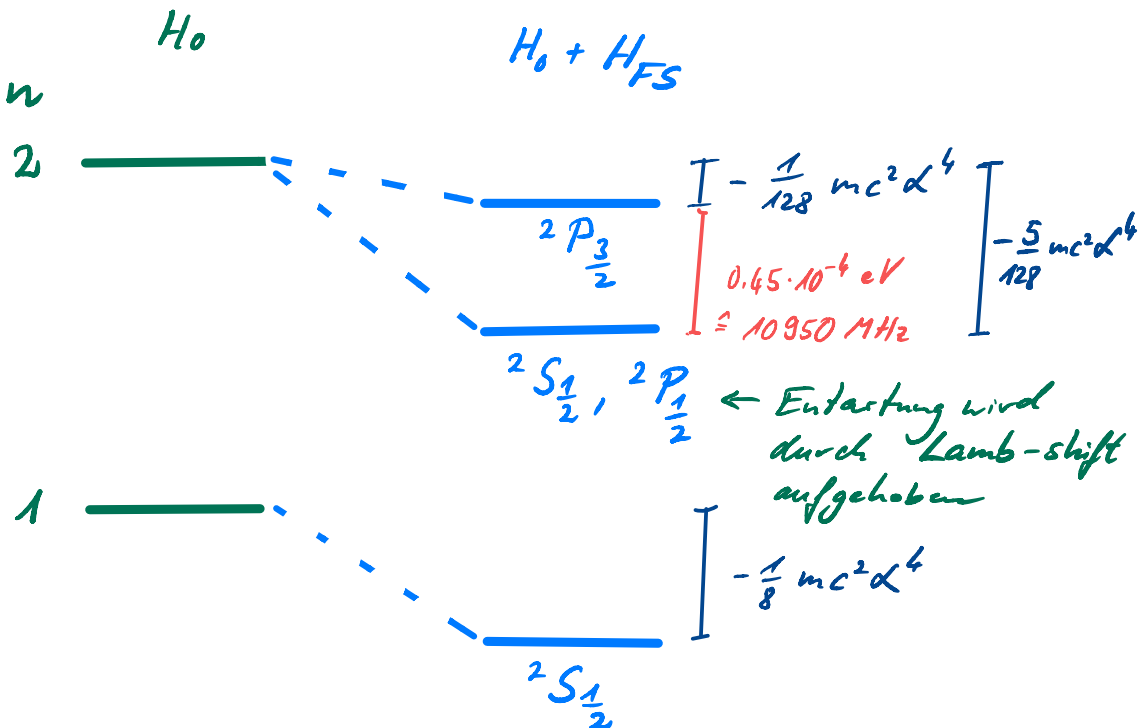
$$1 \ ^2S_{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta E_{FS} = -E_1 (Z\alpha)^2 \left(-\frac{1}{4}\right)$$

Zustände mit $n=2$: $j=\frac{1}{2}$: zweifach entartete

Zustände, $^2S_{\frac{1}{2}}$ und $^2P_{\frac{1}{2}}$

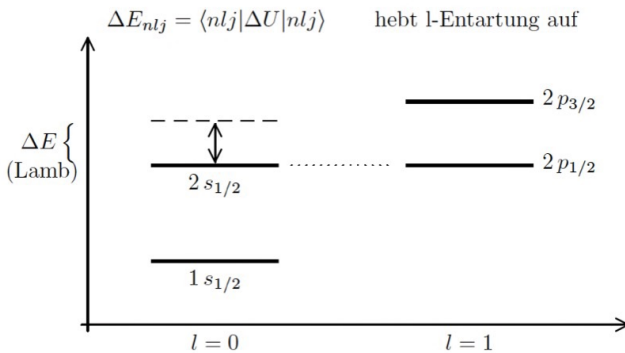
$j=\frac{3}{2}$: ein Zustand $^2P_{\frac{3}{2}}$



Lamb-Shift

berechenbar in Quantenelektrodynamik (QED)

Lamb-shift: Aufhebung der Entartung der Energieniveaus $2s_{1/2}, 2p_{1/2}$ im H-Atom

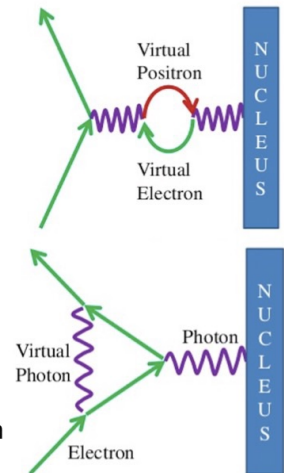


gemessen: 1947 (Lamb + Retherford)

berechnet: 1947 (H. Bethe)

Verschiebung des $2s$ -Niveaus:	Vakuum-Polarisation	-27 MHz
	Vertex-Korrektur	+1085 MHz
		+1058 MHz

s-Welle hat grössere Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe am Kern



8

image credit: Chad Orzel

Quantisiertes elektromagnetisches Feld $\rightarrow$

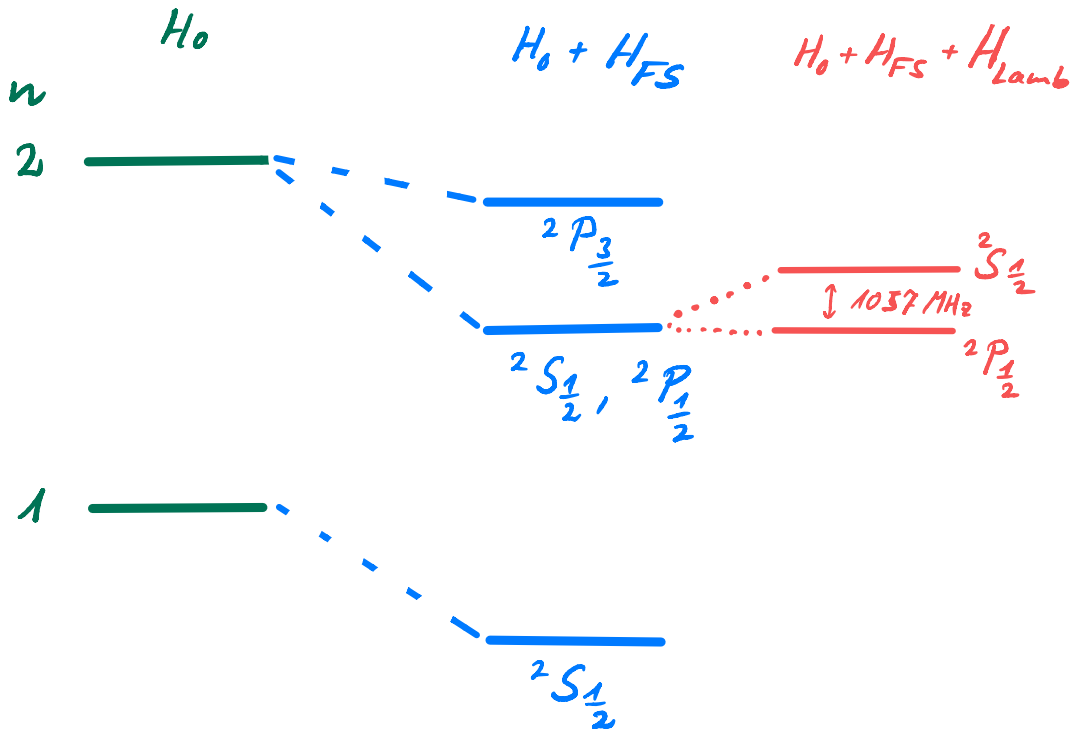
Elektron nah am Kern "sieht" leicht andere Ladung.

Abschätzbar durch $\langle (\delta \vec{r})^2 \rangle \approx \frac{2\alpha}{\pi} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \log \frac{1}{2Z}$

Störungs-Term ähnlich wie Darwin-Term

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{Lamb}} \propto -\frac{4}{3\pi} \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{n^3} \propto \log(\alpha Z) \delta_{l0}$$

→ durch weiteren Faktor $\propto \log(\alpha)$ unterdrückt



Berechnung der Mittelwerte $\langle \frac{1}{r^k} \rangle_{nl}$:

entweder direkt über Laguerre-Polynome
oder (einfacher) mit Hilfe von Relationen
wie z.B. Virialsatz

$$\text{Notation: } \psi \equiv \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) ; \quad H_0 |\psi\rangle = E_n |\psi\rangle \quad (*)$$

es gilt: $[H_0, x_i] = -i\hbar \frac{p_i}{m}$

$$[H_0, p_i] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x_i}$$

außerdem:

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$\Rightarrow [H_0, \vec{r} \cdot \vec{p}] = -i\hbar \left(\frac{\vec{p}^2}{m} - \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V(r) \right)$$

Für Eigenzustände $|\psi\rangle$ von H_0 gilt

$$\langle \psi | [H_0, \vec{r} \cdot \vec{p}] | \psi \rangle = 0 \quad \text{wegen (*)}$$

$$\Rightarrow \langle \psi | \frac{\vec{p}^2}{m} | \psi \rangle = \langle \psi | \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V(r) | \psi \rangle$$

Virialsatz

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{für Coulomb-Potential: } \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V(r) &= \vec{r} \cdot \vec{r} \frac{\partial}{\partial r} V \\ &= r \cdot \frac{2\alpha}{r^2} = \frac{2\alpha}{r} \end{aligned}$$

$$2 \langle \psi | H_0 | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{2\alpha}{r} | \psi \rangle = 0$$

$$\Rightarrow 2 E_n = - 2\alpha \langle \psi | \frac{1}{r} | \psi \rangle$$

$$\Rightarrow \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n\ell} = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{\alpha Z^2}{a_0} \quad (\hbar c = 1)$$

Mittelwerte $\langle \frac{1}{r^k} \rangle_{ne}$:

(siehe auch
Schrödl 12.3)

$$\langle \frac{1}{r^k} \rangle_{ne} = \int_0^\infty dr \, r^2 R_{ne}^2 \frac{1}{r^k} ; \quad R_{ne}(r) = \frac{u_{ne}(r)}{r}$$

$$= \int_0^\infty dr \, u_{ne}^2(r) \frac{1}{r^k} =: (u_{ne}, \frac{1}{r^k} u_{ne})$$

radiale Schrödingers-Gleichung: "Skalarprodukt"

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

definiere dimensionslose Variable $y = \frac{r}{a_0}$

$$\Rightarrow \text{mit } \varepsilon = \frac{-Z^2}{\underbrace{(N+l+1)^2}_n} \text{ und}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{2m}$$

$$H = -\frac{d^2}{dy^2} + \frac{l(l+1)}{y^2} - \frac{2Z}{y} \text{ gilt}$$

$$H u(y) = \varepsilon u(y) \quad (*)$$

Ableitung nach l : (beachte $(u, u) = 1$)

$$\frac{\partial H}{\partial l} u(y) + H \frac{\partial u(y)}{\partial l} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} u(y) + \varepsilon \frac{\partial u(y)}{\partial l}$$

Skalarprodukt mit u :

$$(u, \frac{\partial H}{\partial l} u) + (u, H \frac{\partial u}{\partial l}) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} + \varepsilon (u, \frac{\partial u}{\partial l})$$

es gilt wegen (*) $(Hu, \frac{\partial u}{\partial l}) = \varepsilon (u, \frac{\partial u}{\partial l})$

außerdem $(u, H \frac{\partial u}{\partial l}) = (Hu, \frac{\partial u}{\partial l})$

$$\Rightarrow (u, \frac{\partial H}{\partial l} u) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l}$$

$$\frac{\partial H}{\partial l} = \frac{2l+1}{y^2} ; \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} = \frac{2Z^2}{n^3}$$

$$\Rightarrow \langle \frac{1}{y^2} \rangle_{nl} = \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3}$$

$$\Rightarrow \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{nl} = \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3} \frac{1}{a_0^2}$$

Berechnung von $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{n\ell}$:

Differenzierung von (4) nach y :

$$\frac{\partial H}{\partial y} \cdot u + H \frac{\partial u}{\partial y} = \varepsilon \frac{\partial u}{\partial y}$$

$$\Rightarrow (u, \frac{\partial H}{\partial y} \cdot u) + (u, H \frac{\partial u}{\partial y}) = \varepsilon (u, \frac{\partial u}{\partial y})$$

$$\Rightarrow_{(*)} (u, \frac{\partial H}{\partial y} \cdot u) = 0$$

$$\frac{\partial H}{\partial y} = -\frac{2\ell(\ell+1)}{y^3} + \frac{2Z}{y^2}$$

$$\Rightarrow \langle \frac{1}{y^3} \rangle_{n\ell} = \langle \frac{1}{y^2} \rangle \cdot \frac{Z}{\ell(\ell+1)}$$

$$\Rightarrow \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{n\ell} = \frac{2Z^3}{\ell(\ell+1)(2\ell+1) n^3 a_0^3}$$