A hidrogénatom energiaszintjei a Sommerfeld-féle kvantumfeltétellel:

A Coulomb-térben mozgó részecske E energiája és J impulzusmomentuma állandó. Ezekből kifejezhetjük a sugárirányú sebességet, ill. a p_r impulzust is. A sugárirányú mozgás tehát egy periodikus mozgás, amire a Sommerfeld-féle kvantumfeltételt egyszerűen felírhatjuk a sugárirányú mozgáshoz tartozó I_r hatásváltozóra.

Nemrelativisztikus eset:

$$E=\frac{m}{2}\left(\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2\right)-\frac{\alpha'}{r},\quad \text{ahol}\quad \alpha'=\frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0},\quad J=mr^2\dot{\varphi}\quad\Rightarrow\quad E=\frac{p_r^2}{2m}-\frac{\alpha'}{r}+\frac{J^2}{2mr^2}\quad\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\quad p_r=\pm\sqrt{2mE+\frac{2m\alpha'}{r}-\frac{J^2}{r^2}},\quad I_r=\oint p_r\mathrm{d}r=2\int_{r_1}^{r_2}\sqrt{2mE+\frac{\alpha'}{r}-\frac{J^2}{r^2}}\mathrm{d}r.$$

Az r_1 és az r_2 a fordulópontokat jelentik, vagyis ahol a gyökjel alatti kifejezés eltűnik.

Kötött állapotokat keresünk, ilyenekben az E energia negatív: a gyökjel alól a $\sqrt{2m\,|E|}$ pozitív mennyiséget emeljük ki, majd sorozatos helyettesítésekkel kiszámíthatjuk az integrált:

$$I_r=2\sqrt{2m\,|E|}\int_{r_1}^{r_2}\mathrm{d}r\sqrt{-\frac{J^2}{2m\,|E|}\frac{1}{r^2}+\frac{\alpha'}{|E|}\frac{1}{r}-1}\underbrace{=}_{r=\frac{J}{2m|E|}\frac{1}{u}}2L\int_{u_1}^{u_2}\frac{\mathrm{d}u}{u^2}\sqrt{-u^2+2\beta u-1},\quad\text{ahol}\quad\beta\equiv\frac{\alpha'}{J}\sqrt{\frac{m}{2\,|E|}}.$$

Az u_1 és u_2 ismét csak a gyökjel alatti kifejezés zérushelyei (ebben a szellemben jelöljük a határokat továbbra is). A sugrirányú mozgás $\tilde{V}\,(r)$-rel jelölt potenciáljának meghatározhatjuk az r_0 minimumhelyét:

$$\tilde{V}\,(r)=-\frac{\alpha'}{r}+\frac{J^2}{2mr^2},\quad\tilde{V}'\,(r_0)=\frac{\alpha'}{r_0^2}-\frac{J^2}{mr_0^3}=0\quad\Rightarrow\quad r_0=\frac{J^2}{m\alpha'},\quad\tilde{V}\,(r_0)=-\frac{m\alpha'^2}{2L^2}.$$

Mivel $|E|<\left|\tilde{V}\,(r_0)\right|$ kell, hogy legyen, leszűrhetjük, hogy $\beta>1$. Tovább számolva I_r előző kifejezését, az $1/u^2$ tényezőt kihasználva parciálisan integrálhatunk:

$$\frac{I_r}{2L}=\int_{u_1}^{u_2}\frac{\mathrm{d}u}{u^2}\sqrt{-u^2+2\beta u-1}=-\left\{\frac{1}{u}\sqrt{-u^2+2\beta u-1}\right\}\Bigg|_{u=u_1}^{u=u_2}-\int_{u_1}^{u_2}\frac{\mathrm{d}u}{u}\frac{u-\beta}{\sqrt{-\left(u-\beta\right)^2+\beta^2-1}}=$$

$$=-\int_{u_1}^{u_2}\frac{\mathrm{d}u}{u}\frac{u-\beta}{\sqrt{-\left(u-\beta\right)^2+\beta^2-1}}\underbrace{=}_{u=\sqrt{\beta^2-1}y+\beta}-\int_{y_1}^{y_2}\frac{\mathrm{d}y}{\sqrt{1-y^2}}\frac{\sqrt{\beta^2-1}y}{\sqrt{\beta^2-1}y+\beta}=-\int_{-1}^{1}\frac{\mathrm{d}y}{\sqrt{1-y^2}}\left\{1-\frac{\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2-1}}}{y+\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}}\right\}.$$

Közben kihasználtuk, hogy a kiintegrált rész eltűnik: éppen az volt a feltétel u_1-re és u_2-re. Továbbá $y_1=-1$, $y_2=1$ kellett, hogy legyen, ugyancsak emiatt a feltétel miatt. Az $y=\sin t$, majd a $t=2\operatorname{arc\,tg}w$ helyettesítésekkel

$$\frac{I_r}{2L}=-\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\mathrm{d}t\left(1-\frac{\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2-1}}}{\sin t+\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}}\right)=-\pi+\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2-1}}\int_{-1}^{1}\frac{2\mathrm{d}w}{1+w^2}\frac{1}{\frac{2w}{1+w^2}+\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2-1}}}=$$

$$=-\pi+\int_{-1}^{1}\frac{2\mathrm{d}w}{\left(w+\frac{\sqrt{\beta^2-1}}{\beta}\right)^2+\frac{1}{\beta^2}}=-\pi+2\beta^2\int_{-1}^{1}\frac{\mathrm{d}w}{\left(\beta w+\sqrt{\beta^2-1}\right)^2+1}=-\pi+2\beta\left\{\operatorname{arc\,tg}\left(\beta w+\sqrt{\beta^2-1}\right)\right\}\Bigg|_{w=-1}^{w=1}.$$

Nomármost észrevéve, hogy $\left(\sqrt{\beta^2-1}+\beta\right)\left(\sqrt{\beta^2-1}-\beta\right)=-1$, arra jutunk, hogy

$$\frac{I_r}{2L}=-\pi+2\beta\left\{\operatorname{arc\,tg}\left(\sqrt{\beta^2-1}+\beta\right)+\operatorname{arc\,tg}\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2-1}+\beta}\right)\right\}=-\pi+2\beta\cdot\frac{\pi}{2}=\pi\left(\beta-1\right),$$

hiszen egy szám és a reciproka arkusz tangenseinek összege $\pi/2$ (ez látszik az $\operatorname{arc\,tg}x+\operatorname{arc\,tg}y=\operatorname{arc\,tg}\frac{x+y}{1-xy}$ ismert képletből is). Tehát:

$$\frac{I_r}{2L}=\pi\left(\beta-1\right)\quad\Rightarrow\quad\beta=\frac{I_r}{2\pi J}+1,\quad\Rightarrow\quad|E|=\frac{m\alpha'^2}{2\beta^2L^2}=\frac{m\alpha'^2}{2\hbar^2}\frac{1}{\left(\frac{I_r}{2\pi\hbar}+\frac{J}{\hbar}\right)^2}.$$

Ha már tudjuk, hogy $J = l\hbar$, és most kikötjük, hogy $I_r = nh = 2\pi n\hbar$, akkor látszik, hogy

$$|E| = \frac{m\alpha'^2}{2\hbar^2}\frac{1}{(n_r + l)^2}.$$

Vagyis az energiaszintek ugyanúgy egy egész szám reciprokaiként adódnak: a lehetséges értékekkel van némi elnagyolás, rendesen a kvantummechanikában fogjuk majd levezetni a hidrogén energiaszintjeit.

Relativisztikus eset:

Itt a teljes energiával érdemes dolgozni. Most kivételesen kiírjuk a c-t:

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\right)}} - \frac{\alpha'}{r}, \quad \alpha' = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0}, \quad J = \frac{mr^2\dot{\varphi}}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\right)}}, \quad p_r = \frac{m\dot{r}}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\right)}},$$

összerakva ebből p_r-et, majd az I_r hatásváltozót:

$$E = \sqrt{m^2c^4 + p_r^2c^2 + \frac{J^2c^2}{r^2}} - \frac{\alpha'}{r} \quad \Rightarrow \quad p_r = \pm\frac{1}{c}\sqrt{\left(E + \frac{\alpha'}{r}\right)^2 - m^2c^4 - \frac{J^2c^2}{r^2}}, \quad \Rightarrow$$

$$I_r = \frac{2}{c}\int_{r_-}^{r_+} \mathrm{d}r\sqrt{\left(E + \frac{\alpha'}{r}\right)^2 - m^2c^4 - \frac{J^2c^2}{r^2}} = \frac{2}{c}\int_{r_-}^{r_+} \mathrm{d}r\sqrt{-\frac{J^2c^2 - \alpha'^2}{r^2} + 2\frac{\alpha' E}{r} - (m^2c^4 - E^2)}.$$

Itt r_- és r_+ a fordulópontokat jelentik: ahol a gyökjel alatti kifejezés eltűnik:

$$\frac{1}{r_\pm} = \frac{\alpha' E \mp \sqrt{(\alpha' E)^2 - (m^2c^4 - E^2)\left(J^2c^2 - \alpha'^2\right)}}{J^2c^2 - \alpha'^2}$$

Kötött állapotokat keresünk, itt $E < mc^2$. Látszik tehát, hogy ha $\alpha' > Lc$, akkor egy pozitív és egy negatív gyök lesz, azaz nem valósul meg a sugárirányban megkövetelt periodikus mozgás: a test „beesik” az origóba. Ha $\alpha' < Lc$, akkor viszont valóban két pozitív gyök lesz. A továbbiakban tehát az $\alpha' < Lc$ feltétellel kell élnünk.

Egyszerűsítő jelöléseket bevezetve az integrál így alakul:

$$b_0 \equiv \frac{Lc}{E}, \quad \lambda = \frac{\alpha'}{Lc} \quad (\lambda < 1), \quad \xi^2 \equiv \left(\frac{mc^2}{E}\right)^2 - 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{cI_r}{2E} = \int_{r_-}^{r_+} \mathrm{d}r\sqrt{-\left(1 - \lambda^2\right)\frac{b_0^2}{r^2} + 2\lambda\frac{b_0}{r} - \xi^2} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{cI_r}{2Eb_0} = \int_{u_-}^{u_+} \frac{\mathrm{d}u}{u^2}\sqrt{-\left(1 - \lambda^2\right)u^2 + 2\lambda u - \xi^2} = -\left\{\frac{1}{u}\sqrt{-\left(1 - \lambda^2\right)u^2 + 2\lambda u - \xi^2}\right\}\Bigg|_{u=u_1}^{u=u_2} -$$

$$-\int_{u_1}^{u_2} \frac{\mathrm{d}u}{u}\frac{\left(1 - \lambda^2\right)u - \lambda}{\sqrt{-\left(1 - \lambda^2\right)u^2 + 2\lambda u - \xi^2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{I_r}{2L} = -\int_{u_1}^{u_2} \frac{\mathrm{d}u}{u}\frac{\left(1 - \lambda^2\right)u - \lambda}{\sqrt{-\left(1 - \lambda^2\right)u^2 + 2\lambda u - \xi^2}}.$$

Innen (és már idáig is kicsit) a számolás teljesen hasonló a nemrelativisztikus esethez:

$$\frac{I_r}{2L} = -\sqrt{1 - \lambda^2}\int_{u_1}^{u_2} \frac{\mathrm{d}u}{u}\frac{u - \frac{\lambda}{1-\lambda^2}}{\sqrt{-\left(u - \frac{\lambda}{1-\lambda^2}\right)^2 + \frac{\lambda^2 - \xi^2(1-\lambda^2)}{(1-\lambda^2)^2}}} = -\sqrt{1 - \lambda^2}\int_{y_1}^{y_2} \frac{\mathrm{d}y}{y + \frac{\lambda}{1-\lambda^2}}\frac{y}{\sqrt{-y^2 + \frac{\lambda^2(\xi^2+1) - \xi^2}{(1-\lambda^2)^2}}} =$$

$$= -\sqrt{1 - \lambda^2}\int_{z_1}^{z_2} \frac{\mathrm{d}z}{\sqrt{1 - z^2}}\frac{z}{z + \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2(\xi^2+1) - \xi^2}}} = -\sqrt{1 - \lambda^2}\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\mathrm{d}t\,\sin t}{\sin t + \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2(\xi^2+1) - \xi^2}}} =$$

$$= -\pi\sqrt{1 - \lambda^2} + \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\sqrt{1 - \lambda^2}\mathrm{d}t}{\frac{\sqrt{\lambda^2(\xi^2+1) - \xi^2}}{\lambda}\sin t + 1} \quad \Rightarrow \quad \frac{I_r}{2L} + \pi\sqrt{1 - \lambda^2} = 2\int_{-1}^{1} \frac{\mathrm{d}w\sqrt{1 - \lambda^2}}{1 + 2\frac{\sqrt{\lambda^2(\xi^2+1) - \xi^2}}{\lambda}w + w^2} =$$

$$= 2\int_{-1}^{1} \frac{\mathrm{d}w\sqrt{1 - \lambda^2}}{\left(w + \frac{\sqrt{\lambda^2(\xi^2+1) - \xi^2}}{\lambda}\right)^2 + \xi^2\frac{1-\lambda^2}{\lambda^2}} = \frac{2\lambda}{\xi}\left\{\operatorname{arc\,tg}\left(\frac{\lambda w}{\xi\sqrt{1 - \lambda^2}} + \sqrt{\frac{\lambda^2}{\xi^2\left(1 - \lambda^2\right)} - 1}\right)\right\}\Bigg|_{w=-1}^{w=1} =$$

$$= \frac{\pi\lambda}{\xi} \quad \Rightarrow \quad I_r = 2\pi J\left(\frac{\lambda}{\xi} + \sqrt{1 - \lambda^2}\right)$$

Ha megköveteljük, hogy $I_r = 2\pi n_r \hbar$ és $J = l\hbar$ legyen ($l \in \mathbb{N}^+$, $n_r \in \mathbb{N}_0^+$), valamint e töltésű elektron és Ze töltésű atommag vonzását vizsgáljuk, akkor $\lambda = \alpha/l$ lesz, ahol $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\hbar c} \approx 1/137$, a finomszerkezeti állandó. Ezzel kifejezve azt kapjuk, hogy

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{\left(n_r + \sqrt{l^2 - (\alpha Z)^2}\right)^2}}}.$$

Az egész számok értelmezési tartományával bajok vannak, de látszik, hogy $Z \approx 1/\alpha \approx= 137$-től kezdve elszáll a dolog.

A relativisztikus energiakifejezés sorfejtése:

Hasonló kifejezés (?) jön ki a Dirac-egyenletből is (a kvantumszámok határainak megfelelő átdefiniálásával):

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{\left(n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - (\alpha Z)^2}\right)^2}}}.$$

Itt szokásosan j-vel jelöltük az elektron (a feles spint is tartalmazó) teljes impulzusmomentum-kvantumszámát, ez tehát 1/2, 3/2, 5/2, stb. lehet. Az n_r kvantumszám pedig $n - j - 1/2$ alakban „öröklődött tovább": ez tehát egész szám lesz. Az n a „főkvantumszám": nézzük meg, hogy amennyiben $Z\alpha \ll 1$, mit ad a kifejezés sorfejtése! Az $x \equiv \alpha^2 Z^2$-ben másodrendig vagyunk kíváncsiak:

$$\left[1 + \frac{x}{\left(A + \sqrt{B^2 - x}\right)^2}\right]^{-1/2} \approx \left[1 + \frac{x}{\left(A + B - \frac{x}{2B}\right)^2}\right]^{-1/2} \approx \left[1 + \frac{x}{(A+B)^2}\left(1 + \frac{x}{B}\frac{1}{A+B}\right)\right]^{-1/2} =$$

$$= \left[1 + \frac{x}{(A+B)^2} + \frac{x^2}{B(A+B)^3}\right]^{-1/2} \approx 1 - \frac{x}{2(A+B)^2} - \frac{x^2}{2(A+B)^4}\left(\frac{A+B}{B} - \frac{3}{4}\right).$$

Ez alapján (nálunk most $A + B = n$, $B = j + 1/2$, $A + B = n$) tehát:

$$E \approx mc^2\left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2}\left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right]\right)\right].$$

Az mc^2 persze az elektron nyugalmi energiája, hogy az energiaszint ennél kisebb, az azt fejezi ki, hogy tényleg kötött állapotról van szó. Adott n-re és j-re az energiaszint tehát (az mc^2-et levonva, és most $Z = 1$-et véve, valamint az egyik helyen visszahelyettesítve α definícióját):

$$E_{n,j} \approx -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2}\left\{1 + \left(\frac{\alpha}{n}\right)^2\left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right]\right\}. = -\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{1}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}\left\{1 + \left(\frac{\alpha}{n}\right)^2\left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right]\right\}.$$

A legnagyobb járulék ugyanaz lett, mint a nemrelativisztikus tárgyalásban; ez tényleg csak az n főkvantumszámtól függ. Viszont következő közelítésben az eredeti energiaszintek α^2-nyi nagyságrendben eltolódnak; ez az energiaszintek (és a színképvonalak) *finomfelhasadása*: finom, mert $\alpha^2 \approx 1/137^2 \approx 2 \cdot 10^{-5}$, és felhasadás, mert nemcsak az n-től függ, hanem a j-től is: azonos n-ű, de különböző j-jű állapotok energiája, ami „eddig" megegyezett, kicsit különbözni fog.