4. Relativistische Korrekturen H-Atom

4.1. Spin-Bahn-Kopplung und Gesamtdrehimpuls

4.1.1. Vollständiger Satz v. Observablen bei Spin-Bahn Kopplung

vollständiger Satz von untereinander vertauschbaren v. Observablen legt bei Messung den Zustand eindeutig fest:
diese Observablen haben gemeinsame Eigenvektoren
und legen damit die Quantendynamik bei $t=0$ fest.

a) H-Atom nach Schrödinger : QZ : $n, l\, m_l, m_s$

$$EF : \vec{\varphi} = R_{nl}(r)\, Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)\, \vec{\chi}_{m_s}$$

Satz v. Observablen die diese EF haben : $\vec{\varphi} = |n, l, m_l, m_s\rangle$

$$\underline{H}\; |n, l, m_l, m_s\rangle = \varepsilon_n\, |n, l, {}_{s=\frac{1}{2}} m_l, m_s\rangle$$

$$\underline{l}^2 \quad -''- \quad = \hbar^2\, l(l+1) \quad -''-$$

$$\underline{l}_3 \quad -''- \quad = \hbar\, m_l \quad -''-$$

$$\underline{\hat{s}}^2 \quad -''- \quad = \hbar^2 s(s+1) \quad -''- \qquad \left(s = \frac{1}{2}\right)$$

$$\hat{s}_3 \quad -''- \quad = \hbar\, m_s \quad -''-$$

Was ändert sich mit Spin-Bahn Kopplung?

<u>Problem</u>, daß $\underline{l}_3$, $\underline{\hat{s}}_3$ nicht mehr mit $\underline{H} = \underline{H}_{Atom} + \underline{H}_{S-B}$

vertausche $\longrightarrow$ $\underline{H}$, $\underline{l}_3$, $\underline{\hat{s}}_3$ haben kein gemeinsam Satz v.

Eigenfunktion mehr

wir wollen $\underline{H}$ im Satz vollst. Observable halten

also was anderes für $\underline{l}_3$ und $\underline{\hat{s}}_3$.

<u>Nichtvertauschung:</u>

Vorfaktor Funktion (r)

$$[\underline{l}_3, \underline{H}_{S-B}] = [\underline{l}_3, g(r)\, \vec{l}\cdot\vec{\hat{s}}]$$

$$\sim g(r)\,[\underline{l}_3, \vec{l}\cdot\vec{\hat{s}}] + \text{Zusatzterm} \sim \underline{l}_3\, g(r)$$

$$= g(r)\,[\underline{l}_3, \sum_i \underline{l}_i \cdot \underline{\hat{s}}_i]$$

$$= g(r)\left([\underline{l}_3, \underline{l}_1 \hat{\underline{s}}_1] + [\underline{l}_3, l_2 \hat{s}_2]\right)$$

$$= g(r)\left(i\hbar\,\underbrace{(\underline{l}_2\, \underline{\hat{s}}_1 - \underline{l}_1\, \underline{\hat{s}}_2)}_{*}\right)$$

analoge Bildung mit

$$\left[\hat{s}_3, g(\vec{r})\,\vec{l}\cdot\vec{\hat{s}}\right] = g(r)\left(i\hbar\,\underbrace{(\hat{s}_2 \underline{l}_1 - \hat{s}_1 \underline{l}_2)}_{**}\right)$$

$\rightarrow$ H_{S-B} vertauscht nicht mit $\underline{\hat{s}}_3$, $\underline{l}_3$!

$$[H_{S-B}, \underbrace{\underline{\hat{s}}_3 + \underline{l}_3 \hat{1}}] = * + ** = 0$$

es macht Sinn, den Gesamtdrehimpuls

$\vec{\hat{j}} = \vec{\underline{\hat{s}}} + \hat{1}\vec{l}$ einzuführen,

denn dieser Operator vertauscht mit H_{S-B}.

4.1.2. Eigenschaften des Gesamtdrehimpulses

a) $\vec{\hat{j}}$ ist eine 2×2 Matrix und wirkt auf $\vec{\varphi} = \begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$

$$\hat{j}_i = \hat{1}\underline{l}_i + \hat{s}_i, \quad \underline{l}_i = (\underline{\vec{r}} \times \underline{\vec{p}})_i, \quad \hat{s}_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$$

b) Aus $[\underline{l}_i, \underline{l}_j] = i\hbar\, l_k\, \varepsilon_{ijk}$

$$\underbrace{[\underline{\hat{s}}_i, \underline{\hat{s}}_j] = i\hbar\, \underline{\hat{s}}_k\, \varepsilon_{ijk}}$$ folgt:

$$[\hat{\underline{J}}_i , \hat{\underline{J}}_j] = -i\hbar \, \hat{\underline{J}}_k \, \varepsilon_{ijk}$$

$\vec{\underline{J}}$ zeigt Drehimpulseigenschaft zwischen den Komponenten

c) es fehlt noch $[\hat{\underline{J}}_i , \hat{\vec{\underline{J}}}^2] = 0$ um die Drehimpuls-eigenschaften vollständig zu machen

<u>Beweis:</u> $[\underline{J}_i , \underbrace{\vec{\underline{J}}^2 + 2\vec{\underline{\ell}}\cdot\vec{\underline{J}} + \vec{\underline{\ell}}^2}] \overset{!}{=} 0$

vertauscht, weil $\underline{J}$ Ableitg. und $\vec{\underline{J}}^2$ Einheitsmatrix

vertauscht, weil $\vec{\underline{\ell}}\cdot\vec{\underline{J}}$ mit $\hat{\underline{J}}_3$ vertauscht

vertauscht weil $\underline{J}_i = \hat{\underline{J}}_i + \underline{J}_i$

$\underline{\ell}_i$ mit $\vec{\underline{\ell}}^2$ vertauscht

$\underline{J}_i$ mit $\vec{\underline{\ell}}^2$ vertauscht.

Damit erfüllt $\vec{\underline{J}}$ auch die zweite Drehimpulseigenschaft

$$[\hat{\underline{J}}_i , \hat{\vec{\underline{J}}}^2] = 0 .$$

d) man damit für $\hat{\underline{J}}_3$ und $\hat{\vec{\underline{J}}}^2$ gemeinsame Eigenfunktionen

$\Longrightarrow$ ab jetzt (mit $\underline{H} = \underline{H}_{Atom} + H_{S-B}$) bilden

$\underline{H}$, $\underbrace{\hat{\underline{J}}_3, \hat{\underline{\vec{J}}}^2}_{\text{neu im Club.}}$, $\vec{\ell}^{\,2}$, $\hat{\vec{s}}^{\,2}$ der Satz vollständiger Observablen

Die neuen Eigenfunktionen müssen darstellbar sein als

$|n, \ell, s = \frac{1}{2}, \lambda_1, \lambda_2 \rangle$ ⟵ Quantenzahl für $\vec{J}^2$

↑ Energie ↑ Drehimpuls ↑ Spin ↑ Quantenzahl für $\hat{J}_3$

müssen die Eigenwertprobleme $\hat{\underline{J}}_3 | \quad \rangle = f(\lambda_1) | \quad \rangle$

$\hat{\vec{J}}^2 | \quad \rangle = f(\lambda_2) | \quad \rangle$

lösen

2. Eigenwertproblem für den Gesamtdrehimpuls

2.1. Eigenwertproblem v. $\hat{J}_3$

$$\hat{J}_3 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \underbrace{\left(\hat{1}\, \underline{\ell}_3 + \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_3 \right)}\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \overset{!}{=} f(\lambda_1) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

$$\overbrace{\left(\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \underline{\ell}_3 + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\right)}^{2\times 2}\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} = f(\lambda_1)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\underline{\ell}_3\,\varphi_1 + \frac{\hbar}{2}\,\varphi_1\\ \underline{\ell}_3\,\varphi_2 - \frac{\hbar}{2}\,\varphi_2\end{pmatrix} = f(\lambda_1)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

$\exists$ 2 Lösungen $\vec{\varphi}$, $\vec{\varphi}\,'$

(i) $\varphi_1 = a_1 Y_{l m_e}$, $\varphi_2 = a_2 Y_{l m_e+1}$

(ii) $\varphi_1' = a_1' Y_{l m_e-1}$, $\varphi_2' = a_2' Y_{l m_e}$

$Y = Y(\vartheta, \varphi)$, $a_{1/2} = a_{1/2}(r)$

$$\rightsquigarrow \begin{pmatrix}\left(\hbar m_e + \frac{\hbar}{2}\right) a_1 Y_{l m_e}\\ \underline{\underline{\left(\hbar (m_e+1) - \frac{\hbar}{2}\right)}} a_2 Y_{l m_e+1}\end{pmatrix} \underline{\underline{= f(\lambda_1)}}\begin{pmatrix}a_1 Y_{l m_e}\\ a_2 Y_{l m_e+1}\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \quad f(\lambda_1) = \hbar m_\ell + \frac{\hbar}{2} = \hbar\left(m_\ell + \frac{1}{2}\right) \equiv m_j$$

analog für φ':

$$\Rightarrow \quad f'(\lambda_1) = \hbar m_\ell - \frac{\hbar}{2} = \hbar\left(m_\ell - \frac{1}{2}\right) \equiv m_j$$

m_j führt eine Quantenzahl ein mit den Werten

$$m_\ell \pm \frac{1}{2} = m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2} \dots$$

↑
ganzzahlig

für λ_1 ? für $f(\lambda_1)$

$$\boxed{\hat{j}_3 \, |n, \ell, s = \tfrac{1}{2}, m_j, \lambda_2\rangle = \hbar m_j \, |n, \ell, s = \tfrac{1}{2}, m_j, \lambda_2\rangle}$$

$$m_j = m_\ell + m_s \,, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}.$$

Damit ist das Eigenwertproblem der 3. Komponente gelöst.

<u>Bemerkung</u>: Die neuen Eigenfunktionen $|j_3 \lambda_2\rangle$ sind als Linearkombination der alten Eigenfunktionen $|m_\ell m_s\rangle$ gegeben.

$$\vec{\varphi} = a_1 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

4.2.2. Eigenwertproblem von $\hat{\vec{j}}^{\,2}$

$$\hat{\vec{j}}^{\,2} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = f(\lambda_2) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

$\uparrow$

<u>Eigenwert:</u> $\hbar^2 j(j+1)$, mit $j = \ell \pm \frac{1}{2}$

<u>Quantenzahl:</u> j wird festgelegt durch die Wahl von ℓ.

z.B. $\ell = 1 \rightarrow j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

Besonderheit $\ell = 0$, $j = \frac{1}{2}$

<u>Beweisidee:</u> $\hat{\vec{j}}^{\,2} = \underbrace{\left(\hat{1}\vec{\ell} + \frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}} \right)^2}_{\text{ausrechnen}}$

analoger Ansatz wie bei $\hat{j}_3$ für φ_1, φ_2

$\longrightarrow$ führt auf $f(\lambda_2)$

(1 Trick: Einführg. von Drehimpulsleiteroperatoren)

$\ell_1 \pm i \ell_2$

Durch Koeffizientenvergleich können die Eigenvektoren weiter festgelegt werden:

$$\varphi_1 = \left(\frac{l + m_l + 1}{2l+1} \right)^{1/2} a(r) \, Y_{l m_l}$$

$$\varphi_2 = -\left(\frac{l - m_l}{2l+1} \right)^{1/2} a(r) \, Y_{l m_l + 1}$$

$$\varphi_1' = \left(\frac{l - m_l + 1}{2l+1} \right)^{1/2} a(r) \, Y_{l m_l - 1}$$

$$\varphi_2' = \left(\frac{l + m_l}{2l+1} \right)^{1/2} a(r) \, Y_{l m_l}$$

$a(r)$ ist durch den Radialanteil in $\underline{H}$ bestimmt

(Separationsansatz) $\quad a(r) = R_{nl}(r)$ siehe H-Atom

<u>Bemerkungen</u>:

a) Beim Übergang von $|n, l, s = \frac{1}{2}, m_l, m_s\rangle$ ohne S-B Kopplg. zum Problem mit S-B Kopplg. werden die neuen Eigenfunktionen des $\underline{H}$ $|n, l, s = \frac{1}{2}, m_j, j\rangle$

und die alten EF entwickelt:

$$\vec{\varphi} = |n, l, s = \tfrac{1}{2}, m_j, j\rangle = \underbrace{\sum_{m_l, m_s}}_{m_j = m_s + m_l} \alpha^{n,l,j}_{m_s, m_l, m_j} \, |n, l, s = \tfrac{1}{2}, m_s, m_l\rangle$$

α sind die <u>Clebsch-Gordan Koeffizienten.</u>

6) E. Wigner hat allgemeine Rekursionsformeln für beliebige Drehimpulse $\vec{j} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ angegeben.

<u>4.2.3. Zusammenfassg. Gesamtdrehimpuls</u>

- Def: $\hat{\vec{j}} = \hat{1}\vec{l} + \hat{\vec{s}}$
- Bedeutg: legt QZ fest bei Anwendung v. $\underline{H}_{S-B}$.
- später: H-Atom: $E(n) \longrightarrow E(n, j)$

  $\longrightarrow$ Erklärg. v. Spektrallinien

- Eigenwertproblem: $\hat{\vec{J}}^2 \, |n, l, s=\frac{1}{2}, m_j, j\rangle = \hbar^2 j(j+1) \, |\text{–"–}\rangle$

$\hat{J}_3 \, |\quad \text{–"–} \quad\rangle = \hbar m_j \, |\text{–"–}\rangle$

Festlegg. von j in Zustand:

an $R_{nl}(r)$ l ablesen

dann $j = l \pm \frac{1}{2}$, außer $l = 0$, dort $j = \frac{1}{2}$

dann mögl. m_j-Werte festlegen: $m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2} \dots \pm j$