

Zur Interpretation der relativistischen Korrekturen

$$(i) \quad \hat{H}_{\text{rel}}^{\text{kin}} = \frac{-\hat{p}^4}{8m_0^3 c^2}$$

Term ist konsistent mit der (Taylor)-Entwicklung der relativistischen Energie-Impuls-Relation

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} \\ &\approx m_0 c^2 \left(1 + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0^2 c^2}}_{\mathcal{O}(x)} - \underbrace{\frac{1}{8} \left(\frac{p^2}{m_0^2 c^2} \right)^2}_{\mathcal{O}(x^2)} + \dots \right) \\ &= m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 c^4} + \dots \end{aligned}$$

 !

$$(ii) \quad \hat{H}_{\text{rel}}^{\text{SB}} : \text{Spin-Bahn-Wechselwirkung}$$

→ intuitive Interpretation aus der klassischen E-Dynamik. (siehe Kapitelanfang?)

(iii) Darwin-Term

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rel}}^{\text{Darwin}} &= \frac{-\hbar^2 q^2 \rho_{\text{Kern}}(r)}{8m_0^2 c^2 \epsilon_0} \quad \text{mit} \quad \rho_{\text{Kern}} \approx -\Delta \phi_{\text{Kern}}(r) \\ &= + \frac{\hbar^2 q}{8m_0^2 c^2 \epsilon_0} \Delta \phi \end{aligned}$$

Physikalische Idee:

Das Elektron führt in Richtung seiner Bewegung eine

Zitterbewegung aus

⇔ „Abtaster“ des Kernpotentials

betrachten kleine Änderungen des Potentials:

$$\phi(\underline{r} + \underline{\Delta r}) = \phi(\underline{r}) + \underline{\Delta r} \cdot \nabla \phi(\underline{r}) + \frac{1}{2} \Delta r_i \Delta r_j \partial_i \partial_j \phi(\underline{r}) + \dots$$

Mittelung über diese Schwankungen:

(setze voraus, dass $\langle \underline{\Delta r} \rangle = 0$!)

$$\Rightarrow \langle \phi \rangle = \underbrace{\langle \phi(r) \rangle}_{\text{Term, der bereits in den nicht rel. H eingeht!}} + \langle (\Delta r)^2 \rangle \Delta \phi(r)$$

$\Rightarrow$ Elektron spürt also infolge der Zitterbewegung auch die 2. Ableitung des Kernpotentials!

Amplitude der Zitterbewegung:

$$\langle \Delta r \rangle \sim \frac{\hbar}{m_0 c} = \text{Compton-Wellenlänge } \lambda_c$$

$\Rightarrow$ Korrekturterm der Form $\sim \left(\frac{\hbar}{m_0 c}\right)^2 \Delta \phi$ entspricht bis auf Vorzeichen dem Darwin-Term

$$\Rightarrow \langle \phi_{\text{Kern}}(r + \Delta r) \rangle \approx \phi_{\text{Kern}}(r) + \underbrace{\frac{\hbar^2}{m_0^2 c^2} \Delta \phi_{\text{Kern}}(r)}_{\text{Bis auf Faktor } q \text{ eine Energie}}$$

$q \phi_{\text{Kern}}$ ist Energie

$$\rightarrow \text{vgl. Darwin-Term} \quad \frac{1}{\hbar^2} \text{Darwin} = \frac{\hbar^2 q}{8 m_0^2 c^2 \epsilon_0} \Delta \phi_{\text{Kern}}$$

I. 4. Relativistische Korrekturen beim H-Atom

(a) Spin-Bahn-Kopplung und Gesamtdrehimpuls

Vorbemerkung: Beim nicht relativistischen Pauli-Hamiltonian

$$\hat{H}^{\text{Pauli}} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + q\phi - \frac{q}{2m_0 c} (\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \underline{B}$$

$\Rightarrow$ Drehimpuls und Spin entkoppelt! Es gilt:

$$\begin{aligned} [\hat{H}^{\text{Pauli}}, \hat{L}^2] &= 0, & [\hat{H}^{\text{Pauli}}, \hat{J}^2] &= 0 \\ [\hat{H}^{\text{Pauli}}, \hat{L}_z] &= 0, & [\hat{H}^{\text{Pauli}}, \hat{S}_z] &= 0 \end{aligned}$$

Bilden daher vollständigen Satz kommutierender Observablen!

$\Rightarrow$ Drehimpuls und Spin vertauschen beide mit $\hat{H}^{\text{Pauli}}$

$\Rightarrow$ Eigenzustände sind bekannt

$$\psi = \underbrace{\psi_{\text{atom}}}_{\text{H-Atom-Wellenfunktion}} \underbrace{\chi_{ms}}_{\text{Spinfunktion}}$$

Dirac-Theorie (Einschließung des Spins):

$$[\vec{H}_D, \vec{L}] \neq 0, \quad [\vec{H}_D, \vec{S}] \neq 0 \quad | \text{ s. Kap I.2 } |$$

↑ Dirac-Operator

$$\text{aber } [\vec{H}_D, \underbrace{\vec{L} + \vec{S}}] = 0 \quad \text{Gesamtdrehimpuls}$$

Frage: Was passiert im nicht-relativistischen Grenzfall?
d.h. in Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung?

Problem: Nichtvertauschen der Operatoren !!

$$\Rightarrow \vec{H}_D, \vec{L}_z \text{ und } \vec{S}_z \text{ vertauschen nicht mehr!}$$

betrachte z.B.

$$[\vec{L}_z, \vec{H}_{SB}] = [\vec{L}_z, g(r) \vec{L} \cdot \vec{S}]$$

↙ Vorfaktor ist nur Funktion r!

$$= g(r) [\vec{L}_z, \vec{L} \cdot \vec{S}] = g(r) [\vec{L}_z, \vec{L}_x \vec{S}_y + \vec{L}_y \vec{S}_x + \vec{L}_z \vec{S}_z]$$

$$= g(r) ([\vec{L}_z, \vec{L}_x \vec{S}_x] + [\vec{L}_z, \vec{L}_y \vec{S}_y])$$

$$= g(r) i\hbar (\vec{L}_y \vec{S}_x - \vec{L}_x \vec{S}_y)$$

Beachte $\vec{L}_z \sim \partial_\phi$

analog findet man

$$[\vec{S}_z, \vec{H}_{SB}] = g(r) i\hbar (\vec{S}_y \vec{L}_x - \vec{S}_x \vec{L}_y) = -[\vec{L}_z, \vec{H}_{SB}] !!$$

$\Rightarrow \vec{H}_{SB}$ vertauscht nicht mit $\vec{S}_z, \vec{L}_z$, aber mit dem

$$\text{Gesamtdrehimpuls} \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\text{bzw. mit } \boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}}$$

Eigenschaften des Gesamtdrehimpuls

• $\vec{J}$ wird durch eine 2×2 Matrix dargestellt
(wirkt auf $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$)

$$\text{Komponenten: } \vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$$

$$\text{mit } \vec{L}_i = (\vec{r} \times \vec{p})_i$$

$$\text{und } \vec{S}_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$$

$$\bullet \text{ Wegen } [\vec{L}_i, \vec{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \vec{L}_k \quad \text{und}$$

$$[S_i, S_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k$$

folgt: $[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k$

Wie beim bekannten
Bahndrehimpuls!

• Es gilt auch $[J_z, J^2] = 0$

Beweis: $J^2 = (\underline{L} + \underline{S})^2 = \underline{L}^2 + 2\underline{L} \cdot \underline{S} + \underline{S}^2$

Einzel-Kommutatoren:

$$[J_z, L^2] = [\underbrace{L_z, L^2}_{=0 \text{ Bahndrehimpulseigenschaft}}] + \underbrace{[S_z, L^2]}_{=0 \text{ da } S_z \text{ nicht auf } L^2 \text{ wirkt}}$$

$[J_z, L^2] = 0 \Rightarrow$ Denn so haben wir $\vec{J}$ konstruiert ($[\vec{J}, H_0] = 0$)

$$[J_z, J^2] = \underbrace{[L_z, S^2]}_{=0 \text{ s.o.}} + \underbrace{[S_z, L^2]}_{=0 \text{ da Drehimpuls}} = 0$$

Damit erfüllt $\vec{J}$ die charakteristischen Eigenschaften eines Drehimpuls!

• Es folgt: J_z und J^2 haben einen gemeinsamen Satz aus Eigenzuständen!

und: Die Operatoren:

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{Atom}} + H_{\text{Spin-Bahn}} \\ J_z \\ J^2 \\ L_z \\ S_z \end{aligned}$$

bilden den neuen vollständigen Satz kommutierender Observablen!

(Anstelle von $H_{\text{Atom}}, L^2, L_z$ im H-Atom)

Beachte: L_z und S_z sind nicht mehr im Spiel!

$\Rightarrow$ die neuen Zustände sind durch 5 Quantenzahlen (QE) gekennzeichnet

$$|n, l, s = \frac{1}{2}, \lambda_1, \lambda_2\rangle \quad \begin{array}{l} \text{QE für } \vec{J}^2 \\ \text{QE für } J_z \end{array}$$

$\begin{array}{c} \text{Spin} \\ \text{Bahndrehimpuls} \end{array}$

Energie

Diese Eigenzustände müssen das Eigenwertproblem

$$\vec{J}^2 | \dots \rangle = f_1(\lambda_1) | \dots \rangle$$

$$J_z | \dots \rangle = f_2(\lambda_2) | \dots \rangle \quad \text{lösen!}$$

Eigenwertproblem des Gesamtdrehimpulses:

Beachte: Die Eigenzust. sind wieder Spinoren

$$\Rightarrow \vec{J}^2 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \left(\vec{L}^2 + \frac{\hbar^2}{2} \vec{\sigma}^2 \right) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\varphi} = f_2(\lambda_2) \underline{\varphi}$$

$$\Leftrightarrow \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} L^2 + \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} f_2(\lambda_2) \underline{\varphi}$$

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} (L^2 + \frac{\hbar^2}{2}) \varphi_1 \\ (L^2 - \frac{\hbar^2}{2}) \varphi_2 \end{pmatrix} = f_2(\lambda_2) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \quad \textcircled{*}$$

Man findet 2 Lösungen φ, φ'

$$\underline{\varphi} = \begin{pmatrix} a_1(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ a_2(r) Y_{l, m+1}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad \underline{\varphi}' = \begin{pmatrix} a'_1(r) Y_{l, m-1}(\theta, \varphi) \\ a'_2(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}$$

Dabei sind die $a_i(r)$ rein abstandsabhängige Funktionen

Die Y_{lm} sind die Kugelflächenfunktionen, also EV.

von $\vec{L}^2$ und L_z

Erinnerung: $\vec{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle$

$$L_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle$$

mit $|l, m\rangle = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ in Ortsdarstellung

Setze z.B. $\underline{\varphi}$ in $\textcircled{*}$ ein:

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} (\hbar^2 m + \frac{\hbar^2}{2}) a_1(r) Y_{lm} \\ (\hbar^2 m - \frac{\hbar^2}{2}) a_2(r) Y_{l, m+1} \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} f_2(\lambda_2) \underline{\varphi}$$

$$\text{erfüllt für } f_2(l_2) = \hbar m + \frac{\hbar}{2} = \hbar(m + \frac{1}{2}) \\ = \hbar(m_l + m_s) \quad \text{mit } m_s = +\frac{1}{2}$$

Analog findet man durch einsetzen von ψ' in $\textcircled{*}$

$$f_2'(l_2) = \hbar m - \frac{\hbar}{2} = \hbar(m - \frac{1}{2}) = \hbar(m_l + m_s)$$

$\Rightarrow$ führe neue Quantenzahl ein m_j : mit $m_s = -\frac{1}{2}$

$$m_j = m_l \pm \frac{1}{2} = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots = m_l + m_s$$

↑
ganzzahlig

Eigenwert gleich ρ : _____

$$\left| \hat{J}_z |n, l, s = \frac{1}{2}, m_j, l_1\rangle = \hbar m_j |n, l, s, m_j, l_1\rangle \right|$$

Beachte noch:

Die neuen Lösungen ψ, ψ' kann man a/s Linearkombinationen der alten Eigenfunktionen von L_z und S_z ansehen:

z.B.

$$\psi = a_1(r) \begin{pmatrix} \chi_{lm} \\ 0 \end{pmatrix} + a_2(r) \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{l,m+1} \end{pmatrix}$$

$\hookrightarrow \chi_{lm} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
 $\uparrow$
 $\chi_{l,m+1} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

(ii) Eigenwertproblem von $\hat{J}^2$

Ausgangspunkt: $\hat{J}^2 \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = f_l(l_1) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$

beachte: Eigenfkt. von $\hat{J}_z$ sind auch Eigenfkt. von $\hat{J}^2$
da $[\hat{J}_z, \hat{J}^2] = 0$!

Der zugehörige Eigenwert ist

$$f_1(\lambda_1) = \hbar^2 J(J+1)$$

$\Rightarrow$ Quantenzahl J wird durch den Bahndrehimpuls L
(und für $s = \frac{1}{2}$) bestimmt

Um das Ergebnis für $f_1(\lambda_1)$ zu sehen, beachten

$$\vec{J}^2 = \left(\vec{L} + \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \right)^2 = L^2 + 2\vec{L} \cdot \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} + \frac{\hbar^2}{4} \vec{\sigma}^2$$

$$\Rightarrow \vec{J}^2 \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} L^2 & 0 \\ 0 & L^2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hbar L_z & \hbar(L_x - iL_y) \\ \hbar(L_x + iL_y) & -\hbar L_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hbar^2 & 0 \\ 0 & \hbar^2 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$