kurzer Nachtrag zu 4.3

4.3. Eichtransformation d. elektromagnetischen Potentiale

- in letzter VL war in Pauligleichg. nur $\phi, \vec{A}$ enthalten
  aber auch $\vec{B}$ (Kopplg. an Spin)

- Ziel: Notation in der nur $\vec{E}, \vec{B}$ vorkommen
  für die externen Felder

- Idee: Pauligleichg. so umzuschreiben, daß Felder vorkommen,
  wird erreicht durch Umeichung Lagrangefunktion:

$$L \to L + \frac{d}{dt}\chi(t) \qquad \text{Übung Blatt 4}$$

$$\chi(t) = -\left\{ q\vec{r}\cdot\vec{A}(\vec{R},t) + \frac{q}{2}\,\vec{r}\cdot\left[\vec{r}\cdot\vec{\nabla}_r\,\vec{A}(\vec{r},t)\Big|_{\vec{r}=\vec{R}}\right]\right\}$$

atomares System (Elektron im Kernpotential)

$\vec{r}$ Koordinate d. Elektrons

$\vec{R}$: Ort des Kerns

$\longleftrightarrow$ über Ausdehnung d. Atoms soll sich $\vec{A}$ und ϕ schwach ändern
($\frac{1}{2}$ Å) (500 nm : Optik)

$\Rightarrow$ neue Pauligleichg:

$$i\hbar\,\partial_t\,\vec{\varphi}_1 = \left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m_0} + q\,\phi_{\text{Kern}}(\vec{r}) - \frac{q}{2m_0}\underbrace{\vec{r}\times\vec{p}}_{\vec{\hat{\ell}}}\cdot\vec{B}(\vec{R},t)\right)\hat{1}\,\vec{\varphi}_1$$

kinetische Energie → $V_{\text{H-atom}}$ Kernpotential   Drehimpuls im Magnetfeld

$$+\left\{-\frac{q}{2m_0}\,g\,\vec{\hat{s}}\cdot\vec{B}(R,t) + \frac{q}{2m_0}\left(\frac{q}{4}\,\vec{r}\times(\vec{r}\times\vec{B}(R,t))\right)\cdot\vec{B}(R,t)\,\hat{1}\right\}\vec{\varphi}_1$$

Spin in Magnetfeld

$$-q\,\vec{r}\cdot\vec{E}(R,t)\;\hat{1}\;\vec{\varphi}_1$$

Ankopplg. d. El. an elektrisch Feld

$$\underline{H}_{\text{Pauli}} = \underline{H}_{\text{atom}}\hat{1} - q\,\vec{r}\cdot\vec{E}\,\hat{1} - \frac{q}{2m_0}\vec{B}\cdot\left(\underbrace{\vec{\ell}\,\hat{1} + g\,\vec{\hat{S}}}_{\text{Paramagnetismus }(\chi_m>0)} - \frac{q}{4}\,\underbrace{\vec{r}\times(\vec{r}\times\vec{B})\,\hat{1}}_{\text{Diamagnetismus }(\chi_m<0)}\right)$$

Dipolkopplg. an el. Feld

g: gyromagn. Faktor (bisher 2)

$$\vec{\hat{S}} = \frac{\hbar}{2}\,\vec{\hat{\sigma}} = \frac{\hbar}{2}\left(\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\right) \quad \text{Spinoperator}$$

4.5. Höhere relativistische Korrekturen im Paulihamiltonian: Spin-Bahn Kopplg. und all das ...

Einfachster Fall: Keine externen Felder, nur Kernpotential f. 1 Elektron

Diracgleichg. in 2 Komponenten in der langsamen Komponente:

$$i\hbar\,\partial_t\,\vec{\varphi}_1 = c\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\;\vec{\varphi}_2 + q\phi\,\vec{\varphi}_1 \qquad \phi = \phi_{Kern}$$

$$i\hbar\,\partial_t\,\vec{\varphi}_2 = c\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\;\vec{\varphi}_1 - \underbrace{(2m_0c^2 - q\phi)}\,\vec{\varphi}_2$$

besser als in letzter VL behandeln

stationäre Lsg.: $\partial_t\,\vec{\varphi}_2 \overset{!}{\to} 0$ reicht nicht aus

Ansatz: $\varphi_i = \varphi_i(\vec{r})\,e^{-iEt/\hbar}$ Separationsansatz

$$E\,\vec{\varphi}_1 = c\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\;\vec{\varphi}_2 + q\phi\,\vec{\varphi}_1$$

$$\vec{\varphi}_2 = \left(E + 2m_0c^2 - q\phi\right)^{-1} c\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\;\vec{\varphi}_1 \qquad \text{einsetzen in } \vec{\varphi}_1 \text{ Gleichg.}$$

$$\curvearrowright\; E\,\vec{\varphi}_1 = \frac{c\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}}{2m_0c^2}\underbrace{\left(1 + \frac{E - q\phi}{2m_0c^2}\right)^{-1}}\,c\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\;\vec{\varphi}_1 + q\phi\,\vec{\varphi}_1$$

Exp. und Energie, $q\phi$ $\ll$ Ruheenergie $\quad \approx 1 - \dfrac{E - q\phi}{2m_0c^2}$

$$E\,\vec{\varphi}_1 \approx \frac{1}{2m_0}\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\,\underbrace{\left(1 - \frac{E - q\phi}{2m_0c^2}\right)}\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\;\vec{\varphi}_1 + q\phi\,\vec{\varphi}_1$$

mathem. Struktur $\quad \equiv \dfrac{1}{2m_0}\,\underbrace{\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\;f(\vec{r})\;\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\;\vec{\varphi}_1} + q\phi\,\vec{\varphi}_1$

2. Hintereinanderausführg. v. Matrizen mit Ortsableitungen

$$\underbrace{\vec{\hat\sigma}\cdot\vec{p}\, f(\vec r)}\,\vec{\hat\sigma}\cdot\vec{p}\,\underset{\text{wirkt auf } \varphi_1}{\circ} = f(\vec r)\underbrace{\left(\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p\right)^2\circ}_{(i)} + \underbrace{\left[\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p, f(\vec r)\right]}_{(ii)}\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p\,\circ$$

Nebenrechnung:

$$(i)\quad \left(\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p\right)^2\circ = \hat 1\,\vec p^{\,2}\circ + i\underbrace{\left(\vec p\times\vec p\right)}_{=0}\cdot\vec{\hat\sigma}\circ = \hat 1\,\vec p^{\,2}\circ$$

$$(ii)\quad \left[\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p, f(\vec r)\right] = \left(\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p\, f(\vec r) - f(\vec r)\,\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p\right)\circ$$

Produktregel!

$$= f(\vec r)\,\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p\,\circ + \vec{\hat\sigma}\cdot\vec p\, f(\vec r)\,\circ - f(\vec r)\,\vec{\hat\sigma}\cdot\vec p\,\circ$$

überlebt

$$= \frac{\hbar}{i}\,\vec{\hat\sigma}\cdot\vec\nabla_r f(\vec r)\,\circ$$

$f(\vec r)$ enthält Kernpotential, Annahme: kugelsymmetrisch $f(|\vec r|)$

$$= \frac{\hbar}{i}\,\vec{\hat\sigma}\cdot\vec e_r\,\partial_r f(r)$$ Kugelkoordinaten (φ, ϑ, r)

$$= \underbrace{\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial r} f(r)}_{f'} \; \frac{\vec{r}}{r}\cdot\vec{\hat{\sigma}}$$

$$\rightsquigarrow \quad \vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\; f(r)\; \vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\,\circ = \left\{ \hat{1} f(r) \left(\vec{p}\right)^2 + \frac{\hbar}{i}\frac{f'(r)}{r} \underbrace{\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{r}\;\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}} \right\}\circ$$

Formel aus letzt VL

$$\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{r}\;\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{p}\,\circ = \hat{1}\,\vec{r}\cdot\vec{p}\,\circ + i\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\underbrace{(\vec{r}\times\vec{p})}_{\vec{\ell}\ \text{Drehimpuls}}\circ$$

$$= \hat{1}\,\frac{\hbar}{i}\, r\,\partial_r\,\circ + i\,\underbrace{\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{\ell}}\,\circ$$

Spin und Bahndrehimpulse sind offensichtlich gekoppelt und WW

endgültig: $\vec{\hat{\sigma}}\,\vec{p}\; f(r)\; \vec{\hat{\sigma}}\,\vec{p}\,\circ =$

$$\hat{1} f(r)\,\vec{p}^{\,2}\circ - \hat{1}\hbar^2 f'(r)\,\partial_r\,\circ + \hbar\,\frac{f'(r)}{r}\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{\ell}\,\circ$$

einsetzen in die $\vec{\varphi}_1$ Gleichung:

$$E\vec{\varphi}_1 = \hat{1} q\phi\,\vec{\varphi}_1 + \frac{\hat{1}}{2m_0}\left(1 - \frac{E - q\phi}{2m_0c^2}\right)\vec{p}^{\,2}\vec{\varphi}_1$$

$$\hat{=}\ \hat{1}\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m_0} - \frac{1}{8}\frac{\vec{p}^{\,4}}{m_0^3c^2}\right)\vec{\varphi}_1 \quad \text{(siehe unten)} \qquad ⓐ$$

$$+ \left(\underbrace{-\hat{1}\hbar^2\frac{q\phi'(r)}{4m_0^2c^2}\,\partial_r}_{ⓑ} + \underbrace{\frac{q\phi'(r)}{2m_0c^2 r}\,\frac{\hbar}{2}\,\vec{\hat{\sigma}}\cdot\vec{\ell}}_{ⓒ}\right)\vec{\varphi}_1$$

bisher noch kein ordentliches Eigenwertproblem

(a) $\hat{E}\vec{\varphi}_1 = \ldots\ \vec{\varphi}_1$

$\hat{\ }$ sollte nicht von $\hat{E}$ abhängen

$$\frac{\hat{E} - q\phi}{2m_0c^2}$$ umformen mit $\hat{E}\vec{\varphi}_1 = \left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m_0} + q\phi\right)\vec{\varphi}_1$

$\nearrow$

nullte Näherung $\hat{=}$ Schrödingergleichung

$$\left(\hat{E} - q\phi\right)\varphi_1 = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m_0}\vec{\varphi}_1$$

$$\rightarrow \quad \frac{\hat{E} - q\phi}{2m_0c^2} \hat{=} \frac{\vec{p}^{\,2}}{4m_0^2c^2}$$ in der Gleichung oben

(b) $\partial_r\vec{\varphi}_1$ ist leider nicht hermitesch!

offensichtlich Problem der Näherungen ...

Rettung über Modifikation der Erwartungswerte:

$$\int dr\, r^2\, \varphi_1^*(r)\underline{\left(\partial_r\phi(r)\right)\partial_r}\,\varphi_1(r) =$$

$$\frac{1}{2}\int dr\, r^2\, \varphi_1^*(r)\left(\partial_r\phi(r)\right)\partial_r\varphi_1(r) +$$

„hermitisieren"

$$+\frac{1}{2}\int dr\, \underbrace{r^2\, \partial_r \varphi_1^*(r)\, \left(\partial_r \phi(r)\right) \varphi_1(r)}$$ partielle Integration

$$= \frac{1}{2}\int dr \left(r^2 \varphi_1^* \partial_r \phi\, \partial_r \varphi_1 - \underbrace{\varphi_1^* \partial_r\left(r^2 \partial_r \phi\right)\varphi_1} - \varphi_1^* r^2 \partial_r \phi\, \partial_r \varphi_1 \right)$$

$$= -\frac{1}{2}\int dr\, \underbrace{\frac{r^2}{r^2}}_{=1} \varphi_1^* \left(\partial_r r^2 \partial_r \phi\right) \varphi_1 = -\frac{1}{2}\int dr\, r^2 \varphi_1^* \Delta\phi\, \varphi_1$$

wissen: $\Delta \phi = -\frac{\rho_{Kern}}{\varepsilon_0}$, ρ_{Kern} = Kernladungsdichte

aus Elektrodynamik

damit ersetzen wir: $\partial_r \phi\, \partial_r \varphi_1 \longrightarrow -\frac{1}{2}\Delta\phi\,\varphi_1 = \frac{1}{2}\frac{\rho_{Kern}}{\varepsilon_0}\varphi_1$

<u>alle Terme aufsammeln:</u> $\underline{H} = \sum_i \underline{H}_i \quad q = q_e < 0$

$$\underline{H}_0 = \left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m_0} + q\,\phi_{Kern}(r)\right)\hat{1}$$

$$H_{rel}^a = -\frac{\vec{p}^{\,4}}{8m_0^3c^2}\,\hat{1}$$ Korrektur zur kinetischen Energie

$$H_{rel}^b = -\frac{\hbar^2 q\,\rho_{Kern}(r)}{8m_0^2c^2\varepsilon_0}\,\hat{1}$$ Darwin-Term

$$H_{rel}^c = \frac{q\,\phi'_{Kern}(r)}{2m_0^2c^2r}\,\hat{\vec{s}}\cdot\vec{l}$$ Spin-Bahn-Kopplg.

$$H_E = -q\,\vec{r}\cdot\vec{E}_{ext}\,\hat{1}$$

Kopplg. an exten Felder E_{ext}, B_{ext}

$$H_B = -\frac{q\,\vec{B}_{ext}}{2m_0}\left(\vec{l} - \frac{q}{4}\,\vec{r}\times(\vec{r}\times B_{ext})\,\hat{1} + g\,\hat{\vec{s}}\right)$$

Dieser $\underline{H}$ steht am Beginn zum Verständnis der Atomspektren

(später Coulomb-WW f. Vielelektronenatome)

$$\underline{H}\,\vec{\varphi}_1 = E\,\vec{\varphi}_1$$