Relativistisch korrigierter Pauli-Hamiltonian

Kernladungsdichte

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + q\phi_{Kern}(r)}_{\hat{H}_0} \underbrace{- \frac{\hat{p}^4}{8m_0^3c^2}}_{\hat{H}_{kin}^{rel}} \underbrace{- \frac{\hbar^2 q \rho_{Kern}(r)}{8m_0^2c^2\varepsilon_0}}_{\hat{H}_{rel}^{Darwin}} + \underbrace{\frac{q\phi'_{Kern}(r)}{4m_0^2c^2 r}\hat{\underline{S}}\cdot\hat{\underline{L}}}_{\hat{H}_{rel}^{\text{Spin-Bahn (SB)}}}$$

(mit $\Delta\phi_{Kern}(r) = -\frac{\rho_{Kern}(r)}{\varepsilon_0}$ Poisson-Gl.)

relativistische Korrekturen

Bemerkungen zum Darwin-Term

Physikalische Interpretation

Hintergrund:

Das Elektron führt in Richtung seiner Bewegung eine sogenannte „Zitterbewegung" aus (Oszillation um die Bewegungsrichtung)

Folge der Tatsache dass ein allg. Wellenpaket, welches die Dirac-Gl. löst, neben Anteilen mit positiver Energie auch Anteile mit negativer Energie enthalten kann !!

Diese werden dann relevant, wenn die Ausdehnung des Pakets im Bereich der Compton-Wellenlänge ist

$$\lambda_{Compton} = \frac{\hbar}{m_0 c}$$

Berechnung: Lösung der Dirac-Gl. im Heisenbergbild $\Rightarrow$ Übung

Durch die Zitterbewegung kommt es zu einem "Abtasten" des Kernpotentials

Abschätzung des Effekts:

Betrachte kleine Änderung des Potentials

$$\phi_{Kern}(\underline{r}+\Delta\underline{r}) = \phi_{Kern}(\underline{r}) + \Delta\underline{r}\nabla\phi_{Kern}(\underline{r}) + \frac{1}{2}\Delta r_i \Delta r_j \partial_i\partial_j \phi_{Kern}(\underline{r}) + \ldots$$

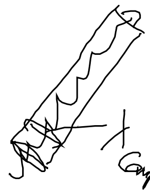
Mittelung über die Schwankungen (dabei nimmt man an, dass die mittl. Schwankung Null ist)

$$\langle \Delta\underline{r} \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \phi_{Kern}(\underline{r}+\Delta\underline{r}) \rangle = \underbrace{\langle \phi_{Kern}(\underline{r}) \rangle}_{\phi_{Kern}(\underline{r})} + \langle (\Delta \underline{r})^2 \rangle \, \Delta \phi_{Kern}(\underline{r}) + \ldots$$

bereits in $\hat{H}_0$ enthalten

Annahme: die Größenordnung von $\langle (\Delta r)^2 \rangle$ ist $\lambda^2_{Compton} = \frac{\hbar^2}{m_0^2 c^2}$



$\lambda_{Compton}$

$$\Rightarrow \langle \phi_{Kern}(\underline{r}+\Delta\underline{r}) \rangle \approx \phi_{Kern}(\underline{r}) + \underbrace{\frac{\hbar^2}{m_0^2 c^2} \Delta \phi_{Kern}(\underline{r})}$$

$q\,\phi_{Kern}$ entspricht einer Energie!

entspricht bis auf Faktor $q$ einem Zusatzterm in der Energie

Vergleich mit Darwin-Term

$$\hat{H}_{rel}^{Darwin} = \frac{\hbar^2 q}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0} \Delta \phi_{Kern}$$

## I.4. Relativistische Korrekturen beim H-Atom, Feinstruktur

### a) Spin-Bahn-Kopplung und Gesamtdrehimpuls

Vorbemerkung:

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

Entkopplung von Bahndrehimpuls $\hat{\underline{L}}$ und Spin $\hat{\underline{S}}$

es gilt: $[\hat{H}^{Pauli}, \hat{\underline{L}}^2] = 0$ , $[\hat{H}^{Pauli}, \hat{\underline{S}}^2] = 0$

$[\hat{H}^{Pauli}, \hat{L}_z] = 0$ , $[\hat{H}^{Pauli}, \hat{S}_z] = 0$

$\hat{\underline{L}}, \hat{\underline{S}}$ vertauschen auch miteinander

$\Rightarrow$ Eigenzustände sind bekannt! Sie entsprechen denen des nicht-relativist. H-Atoms

$$\Psi = \underbrace{\psi_{nlm}(\underline{r})}_{\text{Wellenfunktion H-Atom}} \; \underline{\chi}_{m_s}$$

$m_s = \pm \frac{1}{2}$

$\underline{\chi}_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

$\underline{\chi}_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Dirac-Theorie

$[H_{Dirac}, \hat{\underline{L}}] \neq 0$ !

schon gezeigt, Kap. I-2 (?) , aber $[H_{Dirac}, \underbrace{\hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}}_{\text{Gesamtdrehimpuls}}] = 0$

$[H_{Dirac}, \hat{\underline{S}}] \neq 0$

Was passiert bei der Betrachtung des nicht-relativist. Grenzfalls, konkret bei Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung ?

$$\hat{H}_{SB} = \hat{H}_{Spin-Bahn} \sim g(r)\, \hat{\underline{L}} \cdot \hat{\underline{S}} \qquad \text{mit } g(r) = \frac{1}{r} \Phi'_{Kern}(r)$$

Betrachte z.B.

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

$$= g(r)\, [\hat{L}_z, \hat{\underline{L}} \hat{\underline{S}}]$$

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

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

$$= g(r)\, i\hbar \left( \hat{L}_y \hat{S}_x - \hat{L}_x \hat{S}_y \right)$$

beachte:

$\hat{L}_z\, g(r) = g(r)\, \hat{L}_z$

für winkelunabhängige Funktionen !

Grund $\hat{L}_z \sim \frac{\partial}{\partial \varphi}$

$[\hat{L}_z, \hat{L}_z] = 0$

$[\hat{L}_z, \hat{S}_z] = 0$

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

analog:

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

$$= -[\hat{L}_z, \hat{H}_{SB}] \qquad !$$

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

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z \qquad \text{bzw.} \qquad \hat{\underline{J}} = \hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}$$

Weitere
Eigenschaften des Gesamtdrehimpuls

- $\hat{\underline{J}}$ wird durch eine 2x2 Matrix dargestellt (wirkt auf zweikomponentige Vektoren)

$$\hat{J}_i = \hat{L}_i \mathbb{1}_{2\times2} + \hat{S}_i$$

$i = x,y,z$ mit $\hat{L}_i = (\hat{\underline{r}} \times \hat{\underline{p}})_i$ , $\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\hat{\sigma}_i}_{2\times2}$

- Wegen $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$ und $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$

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

- Es gilt: $[\hat{J}_z, \hat{\underline{J}}^2] = 0$

denn: $\hat{\underline{J}}^2 = (\hat{\underline{L}} \mathbb{1} + \hat{\underline{S}})^2 = \hat{\underline{L}}^2 + 2\, \hat{\underline{L}} \cdot \hat{\underline{S}} + \hat{\underline{S}}^2$ , $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$

$$[\hat{J}_z, \hat{\underline{L}}^2] = \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{\underline{L}}^2]}_{0} + \underbrace{[\hat{S}_z, \hat{\underline{L}}^2]}_{0} = 0$$

$\hat{\underline{L}}^2$ und $\underline{S}$ sind unabhängig voneinander!

analog

$$[\hat{J}_z, \hat{\underline{S}}^2] = 0$$

$[\hat{J}_z, \underbrace{\hat{\underline{L}} \cdot \hat{\underline{S}}}_{\text{Spin-Bahn-Kopplung!}}] = 0$ , denn so haben wir $\hat{\underline{J}}$ gerade konstruiert!

Damit erfüllt $\hat{\underline{J}}$ die charakteristischen Drehimpulseigenschaften!

Es folgt

- $\hat{J}_z$ und $\hat{\underline{J}}^2$ haben gemeinsames System von Eigenzuständen!

– und: die Operatoren $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SB}$, $\hat{J}_z$, $\hat{\underline{J}}^2$, $\hat{\underline{L}}^2$, $\hat{\underline{S}}^2$ } bilden den neuen, vollständigen Satz kommutierender Observablen!

(anstelle $\hat{H}$, $\hat{\underline{L}}^2$, $\hat{L}_z$ im H-Atom)

Beachte: $\hat{L}_z$, $\hat{S}_z$ sind nicht mehr einzeln im Spiel, da sie nicht mit $\hat{H}_{SB}$ vertauschen!

$\Rightarrow$ Die neuen Eigenzustände sind durch 5 Quantenzahlen charakterisiert:

$$|n, l, s, \lambda_1, \lambda_2>$$

$n$: Energie; $l$: Bahndrehimpuls ($l = 0, \ldots, n-1$); $s$: Spin: $s = \frac{1}{2}$; $\lambda_1, \lambda_2$: Quantenzahlen zu $\hat{J}_z$, $\hat{\underline{J}}^2$

Diese Eigenzustände müssen folgendes Eigenwertproblem lösen

$$\hat{J}_z |\ldots> = f(\lambda_1) |\ldots>$$

$$\hat{\underline{J}}^2 |\ldots> = f(\lambda_2) |\ldots>$$

## Eigenwertproblem des Gesamtdrehimpulses

i) Eigenwertproblem von $\hat{J}_z$

Beachte: Die Eigenzustände sind 2-komponentige Vektoren!

$$\hat{J}_z \underbrace{\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}}_{\underline{\varphi}} = \Big( \hat{L}_z \mathbb{1} + \overbrace{\frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z}^{\hat{S}_z} \Big) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \overset{!}{=} f(\lambda_1) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

$$\left(\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\hat{L}_z + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\right)\begin{pmatrix}\varphi_1\\\varphi_2\end{pmatrix} \stackrel{!}{=} f(\lambda_1)\begin{pmatrix}\varphi_1\\\varphi_2\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\hat{L}_z\varphi_1 + \frac{\hbar}{2}\varphi_1\\ \hat{L}_z\varphi_2 - \frac{\hbar}{2}\varphi_2\end{pmatrix} = f(\lambda_1)\begin{pmatrix}\varphi_1\\\varphi_2\end{pmatrix} \quad (*)$$

Man findet zwei Lösg. $\underline{\varphi}, \underline{\varphi}'$

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

Dabei sind $a_1(r)$, $a_1'(r)$, $a_2(r)$, $a_2'(r)$ rein abstandsabhängige Funktion!

Die $Y_{lm}$ sind Kugelflächenfunktion $\hat{=}$ Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses!

Erinnerung: $\hat{L}_z$ wirkt nur auf Winkel!! nicht auf r!

Einsetzen und beachten: $\hat{L}^2|l,m\rangle = \hbar^2 l(l+1)|l,m\rangle$

$\hat{L}_z|l,m\rangle = \hbar m|l,m\rangle$ und $\langle r|l,m\rangle = Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$

Ortsdarstellung

Setze z.B. $\underline{\varphi}$ in $(*)$

$$\begin{pmatrix}\left(\hbar m + \frac{\hbar}{2}\right)a_1(r)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\\ \underbrace{\left(\hbar(m+1) - \frac{\hbar}{2}\right)}_{\hbar m + \frac{\hbar}{2}}a_2(r)\, Y_{l,m+1}(\vartheta,\varphi)\end{pmatrix} \stackrel{!}{=} f(\lambda_1)\begin{pmatrix}a_1 Y_{lm}\\ a_2 Y_{l,m+1}\end{pmatrix}$$

erfüllt für $f(\lambda_1) = \hbar m + \frac{\hbar}{2} = \hbar\left(m + \frac{1}{2}\right)$

$= \hbar m + \hbar m_s$ mit $m_s = \frac{1}{2}$

Analog findet man durch Einsetzen von $\varphi'$: $f'(\lambda_1) = \hbar\left(m - \frac{1}{2}\right) = \hbar m + \hbar m_s$ mit $m_s = -\frac{1}{2}$

Führe neue Quantenzahl ein: $m_j$

mit Werten $m_j = \underbrace{m}_{\substack{\text{Bahndrehimpuls} \\ \text{(z-Komponente)}}} \underbrace{\pm \frac{1}{2}}_{\text{Quantenzahl } m_s = \pm\frac{1}{2}}$

Eigenwertgleichung:

$$\hat{J}_z \,|n, l, s=\tfrac{1}{2}, m_j, \lambda_2\rangle = \hbar m_j \,|n, l, s=\tfrac{1}{2}, m_j, \lambda_2\rangle$$

Beachte außerdem:

Die neuen Lösungen $\varphi, \varphi'$ kann man als Linearkombination der "alten" Eigenfunktionen von $\hat{L}_z$ und $\hat{S}_z$ ansehen

z.B. $$\varphi = \begin{pmatrix} a_1(r)\, Y_{lm} \\ a_2(r)\, Y_{l,m+1} \end{pmatrix} = a_1(r)\, Y_{lm} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_2(r)\, Y_{l,m+1} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

ii) <u>Eigenwertproblem von $\hat{\underline{J}}^2$</u>

$$\hat{\underline{J}}^2 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \overset{!}{=} f(\lambda_2) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

Wir beachten: Eigenfunktionen von $\hat{\underline{J}}^2$ sind auch welche von $\hat{J}_z$ und umgekehrt, da $[\hat{\underline{J}}^2, \hat{J}_z] = 0$ !

Zeige dies zunächst, konkret für $\overset{\text{Spinor der Form}}{\varphi} = \begin{pmatrix} a(r)\, Y_{l,m}(\vartheta,\varphi) \\ c\,(r)\, Y_{l,m+1}(\vartheta,\varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$

(also $a_1(r) = a_2(r)$) im Vergleich zur Diskussion bei $\hat{J}_z$

$$\underline{\hat J}^2 = \left(\underline{\hat L} + \underline{\hat S}\right)^2 = \left(\underline{\hat L} + \frac{\hbar}{2}\underline{\hat\sigma}\right)^2 = \underline{\hat L}^2 \mathbb{1} + 2\,\underline{\hat L}\cdot\frac{\hbar}{2}\underline{\hat\sigma} + \frac{\hbar^2}{4}\underline{\hat\sigma}^2$$

explizit:

$$\underline{\hat J}^2 \begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} = \left(\begin{pmatrix}\underline{\hat L}^2 & 0\\ 0 & \underline{\hat L}^2\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\hbar\hat L_z & \hbar(\hat L_x - i\hat L_y)\\ \hbar(\hat L_x + i\hat L_y) & -\hbar\hat L_z\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\hbar^2/4 & 0\\ 0 & \hbar^2/4\end{pmatrix}\right)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

benutze:

$$\underline{\hat L}^2\, Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1)\, Y_{lm}$$

$$(\hat L_x - i\hat L_y)\,Y_{lm} = \underbrace{\hat L_-}_{\text{Leiteroperator}}\, Y_{lm} = \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\; Y_{l,m-1}$$

$$(\hat L_x + i\hat L_y)\,Y_{lm} = \hat L_+\, Y_{lm} = \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\; Y_{l,m+1}$$

Setze dies ein: Man erhält z.B. für $\varphi_1 = a(r)\,Y_{lm}(r)$

$$\underline{\hat J}^2 \varphi_1 = a\,\hbar^2 l(l+1)\,Y_{lm} + a\,\hbar m\,Y_{lm} + \overbrace{a\,\hbar^2\sqrt{(l+m+1)(l-m-1+1)}\;Y_{lm}}^{\text{Wirkung auf }\varphi_2} + \frac{\hbar^2}{4}\,a\,Y_{lm}$$

$$\sim a(r)\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \quad \text{(und so weiter)}$$

$\Rightarrow$ Die Eigenzustände von $\hat J_z$ sind tatsächlich auch solche von $\underline{\hat J}^2$

Zugehöriger Eigenwert:

$$f(\lambda_z) = \hbar^2 J(J+1) \quad \text{mit } J = l \pm \frac{1}{2}$$

Die Quantenzahl wird $J$ wird festgelegt durch den Bahndrehimpuls $l$ und den Spin $s=\frac{1}{2}$, bzw. dessen z-Komponente $\pm\frac{1}{2}$

## Generell:

Die neuen Eigenzustände sind im allgemeinen Linearkombination der „alten" Eigenzustände $\underbrace{|n,l,m\rangle}_{\text{Wasserstoff-Wellenfunktion}} \underbrace{|s=\tfrac{1}{2}, m_s\rangle}_{\binom{1}{0},\binom{0}{1}}$

$$\Psi \to |n,l,s=\tfrac{1}{2},m_J,J\rangle = \sum_{\substack{m,m_s \\ \text{mit } m+m_s=m_J}} C^{nlJ}_{m_s m m_J} |n,l,m\rangle |s=\tfrac{1}{2}, m_s\rangle$$

„Clebsch-Gordan-Koeffizienten"

$$m_J = m + m_s$$

$$J = l \pm s \quad \text{mit } s=\tfrac{1}{2}$$