Fortsetzung: I.3. Nichtrelativistischer Grenzfall.

1802 Wollaston } fanden Spektrallinien, Fraunhofer fand 570
1814 Fraunhofer } dunkle Linien

1888 Rydberg fand Formel $\frac{1}{\lambda_{vac}} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$

1926 Schrödinger $i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle = H|\psi\rangle$

leider: 1922 in Frankfurt Stern und Gerlach
Doppelaufspaltung von Silberatomstrahlen in einem inhomogenen Magnetfeld nicht erklärbar durch Schrödingergl., noch durch ~~klassische~~ Elektrodynamik, noch durch die Bohr-Sommerfeld Richtungsquantelung.

1926: Pauli phänomenologisch
$$i\hbar \frac{d}{dt}\underline{\varphi} = H\underline{\underline{1}}\,\underline{\varphi} + \frac{gq}{2m}(\underline{S}\cdot\underline{B})\,\underline{\varphi}$$

1928: Dirac relativistische Verallg. der Schrödingergl.
und konnte die Pauli-Gl. als relativistischen Grenzfall finden
der Preis: Vorhersage eines Antiteilchens (Positron)

1932: Anderson experimentell die Existenz des Positrons

$$i\hbar \frac{d}{dt}\underline{\hat{\varphi}}_1 = \left(\frac{\pi^2}{2m_0} + q\phi\right)\underline{\underline{1}}\,\underline{\tilde{\varphi}}_1 + \underbrace{\frac{i}{2m_0}\,\underline{\hat{\sigma}}\cdot(\hat{\pi}\times\hat{\pi})\,\underline{\tilde{\varphi}}_1}_{\text{relativistische Korrektur}}$$

$$\underline{\hat{\Pi}} = \underline{\hat{p}} - \frac{q}{c}\underline{A}$$

zum Korrekturterm:
$$(\underline{\hat{\Pi}}\times\underline{\hat{\pi}})_i\,\underline{\tilde{\varphi}}_1 = \left[(\underline{\hat{p}} - \tfrac{q}{c}\underline{A})\times(\underline{\hat{p}} - \tfrac{q}{c}\underline{A})\right]_i\,\underline{\tilde{\varphi}}_1$$

beachte: p wirkt auf die Komponenten von $\underline{\tilde{\varphi}}_1$ und auch auf $\underline{A}(\underline{r})$

$$= \underbrace{(\hat{p}\times\hat{p})_i}_{=0}\hat{\tilde{\varphi}}_1 - \frac{q}{c}(\hat{p}\times A)_i\hat{\tilde{\varphi}}_1 - \frac{q}{c}(A\times p)_i\hat{\tilde{\varphi}}_1 + \frac{q^2}{c^2}\underbrace{(A\times A)_i}_{=0\ (\text{da keine QED})}\hat{\tilde{\varphi}}_1$$

da $\hat{\tilde{\varphi}}_1$ zweimal stetig differenzierbar ist, tauschen partielle Ableitungen
$(p_2p_3 - p_3p_2)\hat{\tilde{\varphi}}_1 = 0$

$$= \left[-\frac{q}{c}(A\times p)_i - \frac{q}{c}(p\times A)_i\right]\hat{\tilde{\varphi}}_1$$

{ wähle ab jetzt die Ortsdarstellung $\hat{r} = r,\ \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$

$$= \left[-\frac{q}{c}\frac{\hbar}{i}\varepsilon_{ijk}A_j\partial_k - \frac{q}{c}\underbrace{\varepsilon_{ijk}\partial_j A_k}\right]\hat{\tilde{\varphi}}_1$$

$= \varepsilon_{ikj}\partial_k A_j$
$= -\varepsilon_{ijk}\partial_k A_j$ [$\varepsilon_{123} = 1,\ \varepsilon_{132} = -1,$
$\varepsilon_{132} = -1,\ \varepsilon_{123} = -(-1)$]

$$= -\frac{q}{c}\frac{\hbar}{i}\varepsilon_{ijk}\left[A_j\partial_k - \partial_k A_j\right]\hat{\tilde{\varphi}}_1$$

inverse Produktregel: $\partial_k(A_j\hat{\tilde{\varphi}}_1) = A_j(\partial_k\hat{\tilde{\varphi}}_1) + (\partial_k A_j)\hat{\tilde{\varphi}}_1$
$(\partial_k A_j)\hat{\tilde{\varphi}}_1 = -A_j(\partial_k\hat{\tilde{\varphi}}_1) + \partial_k(A_j\hat{\tilde{\varphi}}_1)$

$$= \frac{q}{c}\frac{\hbar}{i}\left[\varepsilon_{ijk}(\partial_k A_j)\right]\hat{\tilde{\varphi}}_1 = -\frac{q}{c}\frac{\hbar}{i}\left[\varepsilon_{ikj}(\partial_k A_j)\right]\hat{\tilde{\varphi}}_1$$

klassische Elektrodynamik: $B = \nabla\times A,\ B_i = \varepsilon_{ijk}\partial_j A_k$

$$\Rightarrow (\hat{\pi}\times\hat{\pi})\hat{\tilde{\varphi}}_1 = -\frac{q}{c}\frac{\hbar}{i}B_i\hat{\tilde{\varphi}}_1$$

Einsetzen in die Gleichung für $\hat{\tilde{\varphi}}_1$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{\tilde{\varphi}}_1 = \left(\frac{(p-\frac{q}{c}A)^2}{2m_0} + q\phi\right)\mathbb{1}_{2\times2}\hat{\tilde{\varphi}}_1 - \frac{q}{c}\frac{\hbar}{2m_0}\hat{\sigma}\cdot B\,\hat{\tilde{\varphi}}_1$$

Notationswechsel $\hat{\tilde{\varphi}}_1 = \varphi = \begin{pmatrix}\varphi_+\\ \varphi_-\end{pmatrix}$

Pauli-Gleichung: $i\hbar\frac{d}{dt}\varphi = \left[\frac{1}{2m_0}(p-\frac{q}{c}A)^2 + q\phi\right]\mathbb{1}\varphi - \frac{q\hbar}{2m_0c}\sigma\cdot B\varphi$

Definition des „Pauli-Hamiltonian"

$$\hat{H}^{\text{Pauli}} = \left[\frac{1}{2m_0}(p-\frac{q}{c}A)^2 + q\phi\right]\mathbb{1} - \frac{q\hbar}{2m_0c}\hat{\sigma}\cdot B$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\varphi = \hat{H}^{\text{Pauli}}\varphi$$

zur weiteren Interpretation des Korrekturterms, erinnere an nicht-relativistische Quantenmechanik und dort an die Ankopplung eines homogenen Magnetfeldes.

$\underline{B} = \nabla \times \underline{A}$, $\underline{A} = \frac{1}{2} \underline{B} \times \underline{r}$

$$\Rightarrow \left(\hat{\underline{p}} - \frac{q}{c}\underline{A}\right)^2 = \hat{\underline{p}}^2 + \frac{q^2}{c^2}\underline{A}^2 - \frac{q}{c}\hat{\underline{p}}\cdot\underline{A} - \frac{q}{c}\underline{A}\cdot\hat{\underline{p}}$$

es gilt: $(\hat{\underline{p}}\cdot\underline{A})\underline{\psi} = \underbrace{(\hat{\underline{p}}\cdot\underline{A})}_{\text{Null für den Fall } \underline{A} = \frac{1}{2}\underline{B}\times\underline{r}}\underline{\psi} + \underline{A}\cdot\hat{\underline{p}}\,\underline{\psi}$

$$= \hat{\underline{p}}^2 + \frac{q^2}{c^2}\underline{A}^2 - 2\frac{q}{c}\underbrace{\underline{A}\cdot\hat{\underline{p}}}$$

$$\frac{1}{2}(\underline{B}\times\underline{r})\cdot\hat{\underline{p}} = \frac{1}{2}(\underline{r}\times\hat{\underline{p}})\cdot\underline{B} = \frac{1}{2}\underline{L}\cdot\underline{B}$$

$$= \hat{\underline{p}}^2 + \frac{q^2}{c^2}\underline{A}^2 - \frac{q}{c}\underline{L}\cdot\underline{B}$$

Setze dies in die Pauli-Gleichung ein und vernachlässige den A^2-Term. (diamagnetische Effekte)

wir definieren $\hat{\underline{S}} = \frac{\hbar}{2}\underline{\sigma}$ (Vektor der Paulimatrizen)

↑ zweikomponentige Analogon zum Dirac vor-Spinor

$$\hat{H}^{\text{Pauli}}_{\text{hom}} = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m_0} + q\phi - \frac{q}{2m_0c}(\underline{L} + 2\underline{S})\cdot\underline{B} \qquad \Big| \; -\frac{q\hbar}{2m_0c} = -\frac{q}{m_0c}\underline{S}\cdot\underline{B}$$

man liest ab, Ankopplung an B-Feld analog zur klassischen ED

$-\underline{\mu}\cdot\underline{B}$ ($\underline{\mu} \equiv$ Operator des magnetischen Moments)

$$\underline{\mu} = \underline{\mu}_{\text{Bahn}} + \underline{\mu}_{\text{spin}} = \frac{q}{2m_0c}(\hat{\underline{L}} + 2\hat{\underline{S}})$$

speziell zum Spin-Moment $\underline{\mu}_{\text{spin}} = 2\cdot\frac{q}{2m_0c} = g\frac{q}{2m_0c}$

mit $g = 2$ (Landé-Faktor)

speziell Elektron: $q = -e_0$, $\hat{\underline{\mu}}_{\text{spin}} = -2\frac{\mu_B}{\hbar}$ mit $\mu_B = \frac{e_0\hbar}{2m_0c}$ Bohrsche Magneton

Anwendung aufs Wasserstoffatom: $\hat{H}^H = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m_0} + q\phi(\underline{r})$, $q\phi(\underline{r}) = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}$

Eigenzustände von $\hat{H}^{\text{Pauli}}_{\text{hom}}$ (mit homogenem Magnetfeld) können sofort angegeben werden: $[\hat{H}^H, \hat{L}] = 0 = [\hat{H}^H, \hat{\underline{S}}]$, $\underline{B} = B\underline{e}_z$

$$\underline{\psi} = \underbrace{\psi_{nlm}(\underline{r})}_{\substack{\text{normale} \\ \text{H-Atom Wellenfkt.}}}\underbrace{\underline{\chi}_{m_S}}_{\text{Spinfunktion}}$$

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

es gilt: $\hat{L}_z \psi_{nlm} = \hbar m \psi_{nlm}$ $\quad S_z \underline{\chi}_{m_s} = \hbar m_s \underline{\chi}_{m_s}$ (wobei $\underline{B} = B \underline{e}_z$)

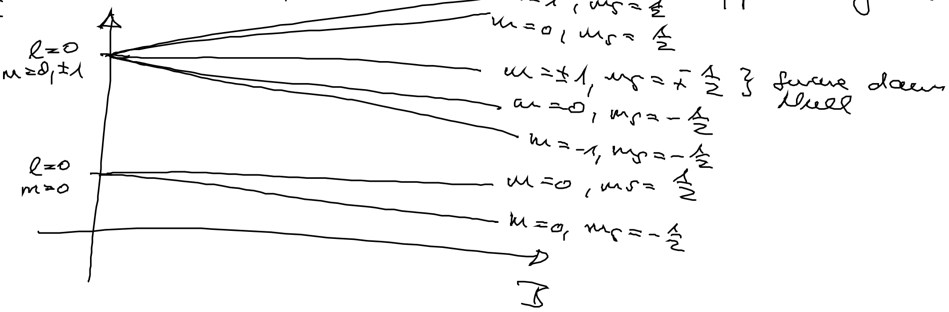
$$\hat{H}^{Pauli}_{hom} \underline{\varphi} = \Big[\varepsilon_n + \frac{B e_0}{2 m_0 c} (\hbar m + 2\hbar m_s) \Big] \underline{\varphi}$$

Eigenwert vom Spin

Eigenwert von der z-Komponente des Bahndrehimpulses

Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms

Einbeziehung des Spins führt zur zusätzlichen Aufspaltung der Linien



$\Rightarrow$ das Magnetfeld hebt also die Entartung <u>teilweise</u> auf

(b) Höhere relativistische Korrekturen (Spin-Bahn-WW)

In der Pauli-Gl. koppeln $\underline{L}$ und $\underline{S}$ unabhängig voneinander an das äußere Feld $\underline{B}$.

Wir wissen <u>bspw.</u>, dass die D-Linie von Natrium eine Feinstruktur aufweist, also $\underline{L}$ und $\underline{S}$ beeinflussen sich gegenseitig!!

$\longrightarrow$ wir benötigen höhere Korrekturen

Einschub: klassische Abschätzung der Spin-Bahn-WW

- betrachte Elektron im Feld eines positiv geladenen Kerns
- Atomkern besitzt ein elektrostatisches Potenzial, aber kein Magnetfeld

  $\Rightarrow$ Felder im Ruhesystem des Kerns $\underline{E} = -\nabla \phi(\underline{r})$, $\underline{B} = 0$

- berechne entsprechende Felder im Ruhesystem des Elektrons [spezielle Relativitätstheorie]

$$\underline{B}' = \gamma \Big[\underline{B} - \frac{1}{c} (\underline{\beta} \times \underline{E}) \Big] - \frac{\gamma^2}{\gamma+1} \underline{\beta} (\underline{\beta} \cdot \underline{B}), \quad \underline{\beta} = \frac{\underline{v}}{c}, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$\underline{E}' = \gamma \Big[\underline{E} + c (\underline{\beta} \times \underline{B}) \Big] - \frac{\gamma^2}{\gamma+1} \underline{\beta} (\underline{\beta} \cdot \underline{E})$$

$\underline{B} = 0$, $\gamma \approx 1$ (nichtrelativistischer Grenzfall)

$$\underline{B}' = -\frac{1}{c^2}(\underline{v}\times\underline{E}) = \frac{1}{c^2}(\underline{E}\times\underline{v})$$

benutze noch $\underline{E} = -\nabla\phi(\underline{r})$, $\phi(\underline{r}) = \phi(r)$ (Zentralpotential)

$$\underline{E} = -\frac{\partial\phi}{\partial r}\underbrace{\underline{e}_r}_{\frac{\underline{r}}{r}} = -\frac{1}{r}\phi'(r)\,\underline{r}$$

$$\underline{B}' = -\frac{1}{r}\phi'(r)\frac{1}{c^2}(\underline{r}\times\underline{v}) = -\frac{1}{r}\phi'(r)\frac{1}{c^2 m_0}(\underline{r}\times\underline{p}) =$$

$$= -\frac{1}{r}\phi'(r)\frac{1}{c^2 m_0}\underline{L} \quad (\text{Bahn-Drehimpuls})$$

- das externe Feld ist also linear im Bahndrehimpuls
- benutze noch folgende Idee

$$-\frac{q}{2m_0 c}(2\underline{\hat{S}})\cdot\underline{B} \underset{\text{Elektron}}{=} \frac{e_0}{2m_0 c}(2\underline{S}\cdot\underline{B}) \approx -\frac{1}{r m_0}\phi'(r)\underbrace{\underline{\hat{S}}\cdot\underline{\hat{L}}}_{\text{Spin-Bahn-Kopplung}} !!$$

Beachte jedoch: das Ruhesystem des Elektrons ist beschleunigt, also kein Inertialsystem, also konsistente Herleitung aus der Dirac-Gl. notwendig.

Benutze wieder Dirac-Theorie, spezialisiere auf den Fall des Zentralpotentials, aber $\underline{A} = 0$

$$\longrightarrow \hat{H}_D = c\underline{\hat{\alpha}}\cdot\underline{\hat{p}} + \hat{\beta}m_0c^2 + q\phi$$

setze wieder an: $\underline{\psi} = \begin{pmatrix}\underline{\varphi}_1\\ \underline{\varphi}_2\end{pmatrix} = e^{-\frac{i}{\hbar}m_0c^2t}\begin{pmatrix}\underline{\tilde{\varphi}}_1\\ \underline{\tilde{\varphi}}_2\end{pmatrix}$

$$\Longrightarrow i\hbar\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\underline{\tilde{\varphi}}_1\\ \underline{\tilde{\varphi}}_2\end{pmatrix} = c\begin{pmatrix}\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}\,\underline{\tilde{\varphi}}_2\\ \underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}\,\underline{\tilde{\varphi}}_1\end{pmatrix} + q\phi\begin{pmatrix}\underline{\tilde{\varphi}}_1\\ \underline{\tilde{\varphi}}_2\end{pmatrix} - 2m_0c^2\begin{pmatrix}0\\ \underline{\tilde{\varphi}}_2\end{pmatrix}$$

<u>noch exakt</u>:

Beachte auch: bei der Herleitung der Pauli-Gl. haben wir $i\hbar\frac{d}{dt}\underline{\tilde{\varphi}}_2 = 0 = q\phi\underline{\tilde{\varphi}}_2$ gesetzt, weil klein gegen $-2m_0c^2\underline{\tilde{\varphi}}_2$

<u>jetzt</u>: setze $\underline{\tilde{\varphi}}_i(\underline{r},t) = \underline{\varphi}_i(\underline{r})e^{-iEt/\hbar}$ (Separationsansatz)

Ansatz, um stationäre Lösungen zu finden.

aber, die eingeführte Energie E ist nicht einfach $E_+ - m_0c^2 = \sqrt{c^2p^2 + m_0^2c^4} - m_0c^2$, da wir <u>kein</u> freies Teilchen mehr betrachten.

$\rightarrow$ (1) $E \underline{\varphi}_1(\underline{r}) = c\,\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}}\,\underline{\varphi}_2 + q\phi\,\underline{\varphi}_1(\underline{r})$

(2) $E \underline{\varphi}_2(\underline{r}) = c\,\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}}\,\underline{\varphi}_1 + q\phi\,\underline{\varphi}_2(\underline{r}) - 2m_0c^2\,\underline{\varphi}_2(\underline{r})$

$$(E - q\phi + 2m_0c^2)\,\underline{\varphi}_2(\underline{r}) = c\,\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}}\,\underline{\varphi}_1(\underline{r})$$

löse auf nach $\underline{\varphi}_2(\underline{r})$ und setze $\underline{\varphi}_2(r)$ in (1) ein

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