Pauli-Hamiltonian

$$\underset{\mathbb{C}^{2\times 2}}{\hat{H}^{Pauli}} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + q\phi - \frac{q}{2m_0 c}\big(\underbrace{\hat{L}}_{\text{Bahndrehimpuls}} + 2\underbrace{\hat{S}}_{\text{Spin}}\big)\cdot \underline{B}$$

Keine direkte Kopplung zw. $\hat{L}$ und $\hat{S}$

mit $\hat{\underline{S}} = \frac{\hbar}{2}\underbrace{\hat{\underline{\sigma}}}$ Vektor mit 3 Pauli-Spinmatrizen

heurist. Argument für Spin-Bahn-Kopplung:

~~a~~ Magnetfeld, welches auf das Elektron durch seine Bewegung relativ zum Kern wirkt

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

Spin koppelt linear an dieses Feld $\longrightarrow$ Kopplung $\hat{\underline{L}}\cdot\hat{\underline{S}}$

Strenge Herleitung: Ausgangspunkt: $\underset{\mathbb{C}^{4\times 4}}{\hat{H}_D} = c\,\underline{\alpha}\cdot\hat{\underline{p}} + \beta m_0 c^2 + \underbrace{q\phi\,\hat{1}}_{\text{Kernpotential}}$ $\quad (\underline{B} = \underline{A} = 0)$

$$\underline{\psi} = \begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} = \underbrace{e^{-i/\hbar\, m_0 c^2 t}}_{\text{Abspaltung Ruheenergie}}\begin{pmatrix}\tilde{\varphi}_1\\ \tilde{\varphi}_2\end{pmatrix}, \quad \underline{\tilde{\varphi}}_i(t) = \underbrace{e^{-iEt/\hbar}\,\underline{\varphi}_i(\underline{r})}_{\text{Separationsansatz}}$$

Einsetzen in $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}_D\underline{\psi}(t)$

$\Rightarrow \ldots \Rightarrow$ nach Auflösung bzgl. $\underline{\varphi}_2(\underline{r})$ und Einsetzen in Gl. für $\underline{\varphi}_1(\underline{r})$

siehe letzte Vorlesung

$$\boxed{E\,\underline{\varphi}_1(\underline{r}) = \frac{c\,\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}}}{2m_0 c^2}\left(\frac{1}{1+\frac{E-q\phi(r)}{2m_0c^2}}\right)c(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})\underline{\varphi}_1(\underline{r}) + q\phi\,\underline{\varphi}_1(\underline{r})}$$

Gleichung für ~~einen~~ den zweikomponentigen Vektor $\underline{\varphi}_1(\underline{r})$, noch exakt!

Bemerkung: Bei der Herleitung der Pauli-Gl. hatten wir $\frac{E-q\phi}{2m_0c^2} = 0$ gesetzt (und wir hatten $\hat{p} \rightarrow \hat{\underline{\Pi}} = \hat{\underline{p}} - \frac{q}{c}\underline{A}$)

Jetzt: Wir nehmen wieder an, dass $\frac{\overbrace{E-q\phi}^{\text{Energie mit bereits abgespaltener Ruheenergie}}}{2m_0c^2}$ klein (aber $\neq$ null!)

Taylorentwicklung:

$$(1+x)^m = 1 + mx + \frac{m(m-1)}{2!}x^2 + \mathcal{O}(x^3)\,, \quad m \text{ ganzzahlig oder rational}$$

hier: $m = -1$

$$(1+x)^{-1} \approx 1 - x + x^2 + O(x^3)$$

breche nach dem ersten (linearen) Term ab

$$\Rightarrow \boxed{E \underline{\varphi}_1 \simeq \frac{1}{2m_0}(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}})\underbrace{\left(1 - \frac{E - q\phi(\underline{r})}{2m_0c^2}\right)}_{f(\underline{r})}(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}})\underline{\varphi}_1 + q\phi(\underline{r})\underline{\varphi}_1} \quad (*)$$

Nebenrechnungen:

$$(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}})f(\underline{r})(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}) = \left[(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}), f(\underline{r})\right](\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}) + f(\underline{r})(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}})^2$$

benutze:

$$\boxed{(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{A})(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{B}) = \underline{A}\cdot\underline{B}\,\hat{1} + i\underline{\hat{\sigma}}\cdot(\underline{A}\times\underline{B})}$$

$$(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}})^2 = \underline{\hat{p}}^2\,\hat{1} + i\,\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underbrace{(\underline{\hat{p}}\times\underline{\hat{p}})}_{0} = \underline{\hat{p}}^2\,\hat{1}$$

$$(\underline{\hat{\sigma}}\,\underline{\hat{p}})^2\underline{\varphi} = \underline{\hat{p}}^2\,\hat{1}\,\underline{\varphi}$$

$$\left[(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}), f(\underline{r})\right]\underline{\varphi} = \underline{\hat{\sigma}}\cdot\underbrace{\underline{\hat{p}}(f(\underline{r})\,\underline{\varphi})}_{\text{Produktregel}} - f(\underline{r})\,\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}\,\underline{\varphi}$$

$$= \underline{\hat{\sigma}}\cdot(\underline{\hat{p}}f(\underline{r}))\,\underline{\varphi} + \cancel{\underline{\hat{\sigma}}\,f(\underline{r})\,\underline{\hat{p}}\,\underline{\varphi}} - \cancel{f(\underline{r})\,\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}\,\underline{\varphi}}$$

Ortsdarstellung

$$= \frac{\hbar}{i}\underline{\hat{\sigma}}\left(\nabla f(\underline{r})\right)\underline{\varphi}$$

$$\Rightarrow (\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}})f(\underline{r})(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}}) = f(\underline{r})\,\underline{\hat{p}}^2\,\hat{1} + \frac{\hbar}{i}\underline{\hat{\sigma}}\cdot\nabla f(\underline{r})(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\underline{\hat{p}})$$

Kernpotential
≙ Zentralpotential

Erinnerung: $f(\underline{r}) = 1 - \frac{E - q\phi(\underline{r})}{2m_0c^2} = f(r)$

$$\Rightarrow \nabla f(\mathbf{r}) = f'(r)\,\frac{\mathbf{r}}{r} \qquad \text{mit } f'(r) = \frac{df}{dr}$$

Zwischenergebnis $\rightarrow$

$$= f(r)\,\hat{p}^2\,\mathbb{1} + \frac{\hbar}{i} f'(r)\,\frac{(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{r})}{r}(\hat{\sigma}\cdot\hat{p})$$

Letzter Schritt:

Formel

$$(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{r})(\hat{\sigma}\cdot\hat{p}) = \mathbb{1}\,\mathbf{r}\cdot\frac{\hbar}{i}\nabla + i\,\hat{\sigma}\cdot\underbrace{\left(\mathbf{r}\times\frac{\hbar}{i}\nabla\right)}$$

Ortsdarstellung des Bahndrehimpulses!

$$\Rightarrow \frac{\hbar}{i} f'(r)\left(\hat{\sigma}\cdot\frac{\mathbf{r}}{r}\right)(\hat{\sigma}\cdot\hat{p}) = -\hbar^2\,\frac{f'(r)}{r}\,\mathbf{r}\cdot\frac{\mathbf{r}}{r}\,\partial_r + \hbar\,\frac{f'(r)}{r}\,\hat{\sigma}\cdot\hat{L}$$

$$= -\hbar^2 f'(r)\,\partial_r + \hbar\,\frac{f'(r)}{r}\,\hat{\sigma}\cdot\hat{L}$$

$$f(r) = \frac{E - q\phi(r)}{2m_0c^2}$$

$$f'(r) = -\frac{q\,\phi'(r)}{2m_0c^2}$$

Setze alles in die Ausgangsgleichung (*) ein

$$\boxed{E\varphi_1 = \mathbb{1}\,q\phi\,\varphi_1 + \mathbb{1}\underbrace{\frac{1}{2m_0}\left(1 - \frac{E-q\phi(r)}{2m_0c^2}\right)\hat{p}^2}_{a}\varphi_1 \underbrace{- \mathbb{1}\,\hbar^2\,\frac{q\phi'(r)}{4m_0^2c^2}\,\partial_r}_{b}\varphi_1 + \underbrace{\mathbb{1}\,\hbar\,\frac{q\phi'(r)}{4m_0^2c^2 r}\,\hat{\sigma}\cdot\hat{L}}_{c}\,\varphi_1} \quad (**)$$

Bemerkungen

- Im Term (c) "versteckt sich" bereits die Spin-Bahn-Kopplung!!

  denn $\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma} = \hat{S}$ (Spinoperator)

  Wir sehen: $\hat{S}$ koppelt in (c) linear an $\hat{L}$, wie erwartet!

Vorteil: Hier haben wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung systematisch als relativist. Korrektur (erster Ordnung) hergeleitet, statt der früher ~~[illegible]~~ verwendeten semi-klass. Beschreibung

– Zu Term (a): Dieser enthält den Faktor $\left(\frac{E-q\phi}{2m_0c^2}\right)\hat{p}^2$

Durch das Auftauchen von E wird die Gesamtgleichung (**) zu einer impliziten Gleichung!

Ausweg:
Nähere E durch seinen Ausdruck für das "ungestörte" System ohne Relativistik

$$\hat{H}_0 |\varphi_1^0\rangle = E|\varphi_1^0\rangle$$

"0" um anzudeuten, dass hier das ungestörte System betrachtet wird!

$$\underline{\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + q\phi}$$

setze dies für E in den Term (a) ein!

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{2m_0}\left(1 - \frac{E-q\phi(r)}{2m_0c^2}\right)}_{(a)}\hat{p}^2 \underline{\varphi}_1 = \frac{\hat{p}^2}{2m_0}\underline{\varphi}_1 - \frac{E-q\phi(r)}{4m_0^2c^2}\hat{p}^2\underline{\varphi}_1$$

$$\approx \frac{\hat{p}^2}{2m_0}\underline{\varphi}_1 - \frac{\hat{p}^4}{8m_0^3c^2}\underline{\varphi}_1$$

$E = \frac{\hat{p}^2}{2m} + q\phi$

Der Zusatzterm $\sim \hat{p}^4$ ist konsistent mit der Taylor-Entwicklung der relativist. Energie-Impuls-Relation:

$$E = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2} = m_0c^2\sqrt{1 + \underbrace{\frac{p^2}{m_0^2c^2}}_{x}}, \quad x \text{ klein}$$

$$\approx m_0c^2\left(1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots\right)$$

$$= m_0c^2\left(1 + \frac{p^2}{2m_0^2c^2} - \frac{1}{8}\left(\frac{p^2}{m_0^2c^2}\right)^2 + \dots\right)$$

$$= m_0c^2 + \frac{p^2}{2m_0} \underbrace{- \frac{1}{8}\frac{p^4}{m_0^3c^2}}_{\text{entspricht dem Term, den wir über (a) hergeleitet haben!}}$$

— Jetzt zu Term (b)

$$\underbrace{\frac{-\hbar^2 q\,\phi'(r)}{4 m_0^2 c^2}}_{\hat{A}}\partial_r$$

Beachte: $\hat{A}$ ist nicht hermitesch, da kein i im Vorfaktor!
Das ist wohl Resultat der Näherung!!

Erinnerung: Hermitizität des Impulsoperators in 1 Dimension

$$\langle\varphi_1|\hat{p}|\varphi_2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\varphi_1^*(x)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\varphi_2(x)$$

$$= \left[\varphi_1^*\varphi_2\right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{i}\int dx \left(\frac{\partial}{\partial x}\varphi_1^*(x)\right)\varphi_2(x)$$

Null, da Zustände auf dem "Rand" verschwinden (Normierbarkeit!)

$$= \int dx\,(\hat{p}\varphi_1)^*\varphi_2$$

$$= \langle\hat{p}\varphi_1|\varphi_2\rangle$$

"Behebung" $\hat{=}$ Konstruktion eines hermiteschen Terms

Betrachte dazu Erwartungswert

$$\langle\varphi_1|\hat{A}|\varphi_1\rangle = \int d\underline{r}\;\varphi_1^*(\underline{r})\hat{A}\varphi_1(\underline{r})$$

$$\sim \underbrace{\int_0^\infty dr\, r^2\,\varphi_1^*(r)\underbrace{\frac{\partial\phi(r)}{\partial r}}_{\phi'}\partial_r\varphi_1(r)}$$

Symmetrisierung

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

partielle Integration.
Alle Randterme sind Null, da φ_1 dort verschwindet

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

Produktregel

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

$$= -\frac{1}{2}\int_0^\infty dr\; \varphi_1^*\, \partial_r (r^2 \partial_r \phi)\; \varphi_1$$

| erweitern mit $1 = \frac{r^2}{r^2}$

$$= -\frac{1}{2}\int_0^\infty dr\; \varphi_1^*\, \frac{r^2}{r^2}\left(\partial_r\, r^2 (\partial_r \phi)\right)\varphi_1$$

Benutze: Laplace in Kugelkoordinaten

$$\Delta \phi \underset{\substack{\uparrow \\ \phi = \phi(r)}}{=} \frac{1}{r^2}\partial_r (r^2 \partial_r \phi)$$

$$= -\frac{1}{2}\int dr\; r^2\, \varphi_1^*\, \Delta\phi\; \varphi_1$$

Erinnerung: $\phi(r)$ ist das durch den Kern erzeugte elektrostatische Potential!

Damit gilt die Poisson-Gleichung (Elektrostatik)

$$\Delta \phi(\underline{r}) = -\frac{\rho_{Kern}(\underline{r})}{\varepsilon_0}$$

Ladungsdichte

$$= +\frac{1}{2\varepsilon_0}\int dr\; r^2\, \varphi_1^*(\underline{r})\, \rho_{Kern}(\underline{r})\, \varphi_1(\underline{r})$$

Physikalische Observable!

Erwartungswert des Kernpotentials

Term (b) insgesamt (mit Vorfaktoren und negativem Vorzeichen)

$$(b)\, \underline{\varphi}_1 = -\frac{\hbar^2 q\, \phi'(r)}{4 m_0^2 c^2}\partial_r \underline{\varphi}_1 = -\frac{\hbar^2 q\, \rho_{Kern}(r)}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0}\, \hat{1}\, \underline{\varphi}_1$$

bzw. $\rho_{Kern} = -\varepsilon_0 \Delta\phi$

Gesamtergebnis

$\hat{H} |\varphi_1\rangle = E |\varphi_1\rangle$ Eigenwertgleichung

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

Relativist. Korrektur zu kinet. Energie

„Darwin-Term"

Spin-Bahn-Wechselwirkung!

Welche Interpretation hat der Darwin-Term $(\sim \rho_{Kern}(\underline{r}) = -\Delta \phi(r) \varepsilon_0)$

Physikal. Idee: Das Elektron führt in Richtung seiner Bewegung eine „Zitterbewegung" aus $\Rightarrow$ „Abtasten des Kernpotentials"