Wh.: $\hat{H}^{Pauli} = \hat{H}_0 - \frac{q}{2m_0 c}(\hat{\underline{L}} + 2\hat{\underline{S}})\cdot\underline{B}$ Entkopplung von $\hat{\underline{L}}$ und $\hat{\underline{S}}$.

$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + q\phi$, $\hat{\underline{L}}$: Bahndrehimpuls, $\hat{\underline{S}}$: Spin

fehlt:
Spin-Bahn-WW !

semi-klassisches, naives Bild:
elektr. Feld im Ruhesystems des Kerns: $\underline{E} = -\nabla\phi(\underline{r}) = -\nabla\phi(r)$

$\underline{B} = 0$

$\Rightarrow$ Elektron spürt $\underline{B}' = \frac{1}{c}(\underline{E}\times\underline{v})$

$= \frac{1}{c^2}\left(-\frac{1}{r}\phi'(r)\,\underline{r}\right) = \ldots = -\frac{1}{r}\phi'\frac{1}{cm_0}\underline{L}$

$\Rightarrow$ Zusatzterm im Hamiltonian:
(bis auf Vorfaktor) $\hat{\underline{S}}\cdot\underline{B}' \sim \hat{\underline{S}}\cdot\hat{\underline{L}}$!!

Strenge Herleitung der höheren relativistischen Korrekturen

$\hat{H}_D = c\,\hat{\underline{\alpha}}\cdot\hat{\underline{p}} + \beta m_0 c^2 + q\phi \quad (\underline{A}=0)$, $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\underline{\psi} = \hat{H}_D\underline{\psi}$

setze $\underline{\psi} = \begin{pmatrix}\underline{\varphi}_1\\ \underline{\varphi}_2\end{pmatrix} = e^{-i/\hbar\, m_0 c^2 t}\begin{pmatrix}\tilde{\underline{\varphi}}_1\\ \tilde{\underline{\varphi}}_2\end{pmatrix}$

setze ein: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\tilde{\underline{\varphi}}_1\\ \tilde{\underline{\varphi}}_2\end{pmatrix} = c\begin{pmatrix}(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})\tilde{\underline{\varphi}}_2\\ (\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})\tilde{\underline{\varphi}}_1\end{pmatrix} + q\phi\begin{pmatrix}\tilde{\underline{\varphi}}_1\\ \tilde{\underline{\varphi}}_2\end{pmatrix} - 2m_0c^2\begin{pmatrix}0\\ \tilde{\underline{\varphi}}_2\end{pmatrix}$

bisher alles exakt!

setze $\tilde{\underline{\varphi}}_i(\underline{r},t) = \underline{\varphi}_i(\underline{r})\,e^{-iEt/\hbar}$ Separationsansatz
$i=1,2$ (E ist zu bestimmen!)

~~Ein~~ Einsetzen

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

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

löse 2) nach $\underline{\varphi}_2(\underline{r})$ auf

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

setze ein in 1)

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

$$+ q\phi\,\underline{\varphi}_1(\underline{r})$$

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

immer noch alles exakt

Bemerkung:
Für die Herleitung der Pauli-Gleichung hatten wir

$$\frac{E - q\phi}{2m_0c^2} = 0 \qquad \left(\Leftrightarrow \frac{d}{dt}\hat{\underline{\varphi}}_2 \approx 0,\; q\phi\underline{\varphi}_2 \approx 0\right)$$

Jetzt: $\frac{E - q\phi}{2m_0c^2} = x \ll 1$

Taylorentwicklung: (allg)

$$(1+x)^m = 1 + mx + \frac{m(m-1)}{2!}x^2 + \ldots$$

hier $m=-1$

$$\Rightarrow (1+x)^{-1} \approx 1 - x + x^2 - \ldots$$

setze dies in (*) ein und brechen nach dem linearen Term ab!

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

aufpassen:

$\hat{\underline{p}} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla$ wirkt auf $\underline{\varphi}_1$ aber auch auf $f(r)$

Nebenrechnungen

$$(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})f(r)(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}}) = f(r)(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})^2 + \underbrace{[(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}}), f(r)]}_{\text{Kommutator}}(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})$$

erster Term:

$$f(r)(\underline{\hat{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})^2\underline{\varphi}_1 = f(r)\Big(\hat{\underline{p}}^2\hat{1} + i\underline{\sigma}\cdot\underbrace{(\hat{\underline{p}}\times\hat{\underline{p}})}_{0}\Big)\underline{\varphi}_1$$

$$= f(r)\,\hat{p}^2\,\hat{1}\,\varphi$$

Kommutator im zweiten Term

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

Produktregel!

$$= \hat{\underline{\sigma}}\,(\hat{\underline{p}} f(r))\,\varphi + \underbrace{\hat{\underline{\sigma}} f(r)\cdot\hat{\underline{p}}\,\varphi - f(r)(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})\,\varphi}_{\text{Null}}$$

$$= \hat{\underline{\sigma}}\,(\hat{\underline{p}} f(r))\,\varphi$$

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

Erinnerung: $f(r) = 1 - \frac{E - q\Phi(r)}{2m_0c^2}$ rein abstandsabhängig für Zentralpotential

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

Wir erhalten also als Zwischenergebnis

$$(*)\quad (\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})\,f(r)\,(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}}) = f(r)\,\hat{p}^2\,\hat{1} + \underbrace{\frac{\hbar}{i}\,f'(r)\,\frac{(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\underline{r})}{r}}(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})$$

betrachte letzten Term

$$(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\underline{r})(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}}) = \underline{r}\cdot\hat{\underline{p}}\,\hat{1} + i\,\hat{\underline{\sigma}}\cdot(\underline{r}\times\hat{\underline{p}})$$

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

Ortsdarstellung

entspricht der Ortsdarstellung des Bahndrehimpulses $\underline{L}$!!

$\Rightarrow$ Gesamter letzter Term in (**)

$$\frac{\hbar}{i} f'(r)\left(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\frac{\underline{r}}{r}\right)(\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{p}})$$

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

Ende Nebenrechnungen

Setze dies in die Gleichung (*) ein ($E\underline{\varphi}_1 = \ldots$)

$\Rightarrow$ Eigenwertgleichung für Elektron im Zentralpotential mit relativistischen Korrekturen in 1. Ordnung

$$\boxed{\begin{aligned} E\underline{\varphi}_1 &= \hat{1}\,q\phi\,\underline{\varphi}_1 + \hat{1}\,\frac{1}{2m_0}\underbrace{\left(1-\frac{E-q\phi(r)}{2m_0c^2}\right)}_{ⓐ}\hat{\underline{p}}^2\,\underline{\varphi}_1 \\ &\quad \underbrace{-\hat{1}\,\hbar^2\frac{q\phi'(r)}{4m_0^2c^2}\,\partial_r\underline{\varphi}_1}_{ⓑ} + \underbrace{\hat{1}\,\hbar\frac{q\phi'(r)}{4m_0^2c^2 r}\,\hat{\underline{\sigma}}\cdot\hat{\underline{L}}}_{ⓒ}\,\underline{\varphi}_1 \end{aligned}} \quad (*)$$

Bemerkungen:

- Im Term ⓒ "versteckt sich" die Spin-Bahn-Wechselwirkung, denn $\frac{\hbar}{2}\hat{\underline{\sigma}} = \hat{\underline{S}}$ (Pauli-Operator)

Wir sehen: Der Spin koppelt linear an den Bahndrehimpuls $\hat{\underline{L}}$, wie aus der semi-klass. Betrachtung zu Beginn dieses Unterkapitels erwartet!

Vorteil: Hier haben wir die Spin-Bahn-Terme systematisch als eine der relativist. Korrekturen erster Ordnung hergeleitet!!

Zu Term ⓐ

ⓐ enthält noch den Term $\frac{E-q\phi}{2m_0c^2}\hat{p}^2$

Beachte: Durch das Auftreten der Energie E wird die Gesamtgleichung zu einer impliziten Gleichung!

Ausweg:
Nähere E durch seinen Ausdruck für das "ungestörte" System ohne "Relativistik" $\hat{H}^0|\varphi_1^0\rangle = E^0|\varphi_1^0\rangle$

mit $\hat{H}^0 = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + q\phi}_{}$

setze dies für E in ⊛ ein!

$$\Rightarrow \frac{E-q\phi}{2m_0c^2}\hat{p}^2 \simeq -\frac{1}{2m_0c^2}\frac{\hat{p}^2}{2m_0}\hat{p}^2$$
$$= -\frac{\hat{p}^4}{4m_0^2c^2}$$

Insgesamt wird der Term in (*)

$$\frac{1}{2m_0}\left(1-\left(\frac{E-q\phi}{2m_0c^2}\right)\right)\hat{p}^2\,\underline{\varphi_1}$$

$$=\frac{\hat{p}^2}{2m_0}\underline{\varphi_1}\underbrace{-\frac{\hat{p}^4}{8m_0^3c^2}\underline{\varphi_1}}_{\text{relativistische Korrektur zur kinet. Energie}}$$

Jetzt zu Term (b)

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

Formales Problem:
„Da die Ableitung nach r ohne „i" auftaucht (anders als beim Impulsoperator), ist der gesamte Term nicht hermitesch!

Erinnerung: Hermitizität des Impulsoperators (in einer Dimension)

$$\langle\varphi_1|\hat{p}|\varphi_1\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}dx\,\varphi_1^*(x)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi_1(x)}{\partial x}=\cancel{\left[\varphi_1^*\varphi_1\frac{\hbar}{i}\right]_{-\infty}^{\infty}}$$

fällt weg, Wellenfkt. müssen auf Rand verschwinden!

$$-\frac{\hbar}{i}\int dx\frac{\partial\varphi_1^*}{\partial x}\varphi_1=\int dx\,(\hat{p}\varphi_1)^*\varphi_1$$

$$=\langle\hat{p}\varphi_1|\varphi_1\rangle \quad \text{hermitesch!}$$

Ausweg: Wir beheben das Problem mit (b) durch eine Symmetrisierung!

betrachte:

$$\int d^3r\, \varphi_1^*(r)\, \phi'(r)\, \partial_r \varphi_1(r) \sim \int_0^\infty dr\, r^2\, \varphi_1^*(r) \frac{\partial\phi}{\partial r} \partial_r \varphi_1(r)$$

$$\longrightarrow \frac{1}{2}\left(\int_0^\infty dr\, r^2 \varphi_1^*(r) \frac{\partial \phi}{\partial r} \partial_r \varphi_1 + \int_0^\infty dr\, r^2 (\partial_r \varphi_1^*)\, \partial_r \phi\, \varphi_1 \right)$$

Erklärung wird nachgereicht!

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

partiell integrieren, Randterme fallen wieder weg

$$= \frac{1}{2} \underbrace{\qquad\qquad}_{} \quad '' \qquad - \frac{1}{2} \int dr\, \varphi_1^*\, \underbrace{\partial_r (r^2 \partial_r \phi\, \varphi_1(r))}_{\text{Produktregel}}$$

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

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

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

$$\boxed{\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r \phi) = \Delta \phi \text{ in Kugelkoord.}}$$

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

hermitesch!

Erinnerung: $\phi(r)$ war das durch den Kern erzeugte ~~Coulomb~~ Zentralpotential

Es gilt die Poissongleichung: $\Delta \phi_{Kern} = -\frac{\rho_{Kern}}{\varepsilon_0}$

$\Rightarrow$ Term (b) insgesamt

$$\frac{-\hbar^2 q \phi'(r)}{4 m_0^2 c^2} \partial_r \varphi_1 = \frac{-\hbar^2 q \rho_{Kern}(r)}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0}$$

„Darwin-Term"

$\Rightarrow$ Gesamtergebnis unserer Rechnung

Eigenwertgleichung $\quad E \varphi_1 = \hat{H} \varphi_1.$

mit

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + q\phi_{Kern}(r)}_{\substack{\hat{H}_0 \\ \text{nicht-relativist.} \\ \text{Anteil}}} \underbrace{\underbrace{- \frac{\hat{p}^4}{8 m_0^3 c^2}}_{\hat{H}^{rel}_{kin}} \underbrace{- \frac{\hbar^2 q \rho_{Kern}(r)}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0}}_{\hat{H}^{Darwin}_{rel}} + \underbrace{\frac{q \phi'(r)}{4 m_0^2 c^2 r} \hat{\underline{S}} \cdot \hat{\underline{L}}}_{\hat{H}^{SB}_{rel}}}_{\substack{\text{relativistische Korrekturen zum Pauli-Hamiltonian} \\ \text{ohne externe Felder}}}$$

Nochmal zur Interpretation der relativist. Korrekturen

- $\hat{H}^{SB}_{rel}$: klar

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

Das ist konsistent mit der (Taylor) Entwicklung der relativist. Energie-Impuls-Relation

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}}$$

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

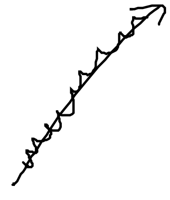
$$= m_0 c^2 + \frac{p^2}{2 m_0} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 c^2}$$

- <u>Darwin-Term</u>

$$\hat{H}_{rel}^{Darwin} = - \frac{\hbar^2 q \, \rho_{Kern}(\vec{r})}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0} \quad \text{mit } \rho_{Kern} \sim \Delta \Phi$$

<u>Interpretation</u>

Das Elektron führt in Bewegungsrichtung eine „Zitterbewegung" aus



⇒ „Abtasten" des Kernpotentials

betrachte kleine Änderungen des Potentials:

$$\phi_{Kern}(\underline{r}+\Delta\underline{r}) = \phi(\underline{r}) + \Delta\underline{r}\,\phi'(\underline{r}) + \frac{1}{2}\Delta r_i \Delta r_j \partial_i \partial_j \phi\Big|_{\underline{r}}$$

quantenmechanische
Mittelung über Schwankungen (setze dabei voraus, daß $\langle\Delta\underline{r}\rangle = 0$

$$\Rightarrow \langle \phi_{Kern}(\underline{r}+\Delta\underline{r})\rangle = \langle\phi_{Kern}(\underline{r})\rangle + \underbrace{\langle(\Delta\underline{r})^2\rangle\,\Delta\phi(\underline{r})}_{\text{generiert den Darwin-Term}}$$