(Wdh.: Pauli) Hamiltonian mit relativistischen Korrekturen

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

Zentralpotential

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

I.4. Relativistische Korrekturen beim H-Atom

a) Spin-Bahn-Kopplung und Gesamtdrehimpuls

Vorbemerkung

Beim nicht-relativist. Pauli-Hamiltonian (im externen Feld $\underline{B}$)

$$\hat{H}^{Pauli} = \hat{H}_0 - \frac{q}{2m_0c}(\hat{\underline{L}} + 2\hat{\underline{S}})\cdot\underline{B}$$

galt: $[\hat{H}^P, \hat{\underline{L}}^2] = 0$, $[\hat{H}^P, \hat{\underline{S}}^2] = 0$

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

(und $[\hat{H}_0, \hat{\underline{L}}^2] = 0 = [\hat{H}_0, \hat{L}_z] = [\hat{\underline{L}}^2, \hat{L}_z]$)

Diese Operatoren bilden vollständigen Satz kommutierender Observablen; insbesondere vertauschen sowohl $\hat{\underline{L}}$ als auch $\hat{\underline{S}}$ mit $\hat{H}^{Pauli}$!

$\Rightarrow$ Eigenzustände sind bekannt vom H-Atom

$$\underline{\varphi} = \underbrace{\psi_{nlm}(\underline{r})}_{\text{H-Atom-Wellenfunktion}}\ \underline{\chi}_{m_s} \qquad \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

Vollständige Dirac-Theorie

$[\hat{H}_D, \hat{\underline{L}}] \neq 0$ und $[\hat{H}_D, \hat{\underline{S}}] \neq 0$ mit $\hat{H}_D = c\underline{\alpha}\cdot\hat{\underline{p}} + \hat{\beta} m_0 c^2$

Dirac-Operator (4×4 Matrix) aber $[\hat{H}_D, \hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}] = 0$

Frage:
Was passiert beim ~~kk~~ Pauli-Hamiltonian mit relativist. Korrekturen, also in Anwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung?

Problem:
$\hat{H}, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ vertauschen nicht mehr !!

Hamiltonoperator mit $\hat{H}_{SB}^{rel} = \underbrace{\frac{q\,\Phi'(r)}{4 m_0^2 c^2 r}}_{\substack{g(r) \\ \text{nur abstandsabh.!}}} \hat{\underline{S}}\cdot\hat{\underline{L}}$

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

betrachte z.B.

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

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

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

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

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

$$= g(r)\, i\hbar \left(\hat{L}_y\hat{S}_x - \hat{L}_x\hat{S}_y\right) \neq 0$$

analog findet man:

(beachte: $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$)

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

$\Rightarrow \hat{H}_{SB}^{rel}$ vertauscht zwar nicht mit $\hat{S}_z, \hat{L}_z$

aber mit dem Gesamtdrehimpuls

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

(Betrachtung gilt für jede Komponente)

physikalisch:

$\Rightarrow$ Der Gesamtdrehimpuls ist jetzt Erhaltungsgröße!
(sieht man z.B. aus Elrmi (Feld)theorie)

Eigenschaften des Gesamtdrehimpulses:

- $\underline{\hat{J}}$ wird durch 2×2 Matrix (wirkt auf $\underline{\varphi} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$)

Komponenten $\hat{J}_i = \hat{L}_i \underbrace{\mathbb{1}}_{2\times 2} + \hat{S}_i$

$$\text{mit } \hat{L}_i = (\hat{\underline{r}} \times \hat{\underline{p}})_i, \quad \hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\hat{\sigma}_i}_{\text{Pauli-Matrix } (2\times 2)}$$

- Wegen $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$ und $[\hat{S}_i, \hat{S}_k] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$
folgt (hier ohne Beweis): $\boxed{[\hat{J}_i, \hat{J}_k] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k}$

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

denn:

$$\underline{\hat{J}}^2 = (\hat{\underline{L}}\hat{1} + \hat{\underline{S}})^2 = \hat{\underline{L}}^2\hat{1} + 2\hat{\underline{L}}\cdot\hat{\underline{S}} + \hat{\underline{S}}^2$$

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$$

Einzel-Kommutatoren

$$[\hat{J}_z, \hat{\underline{L}}^2] = \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{\underline{L}}^2]}_{0} + \underbrace{[\hat{S}_z, \hat{\underline{L}}^2]}_{=0\text{, da } \hat{\underline{L}}^2 \text{ nicht auf } \underline{S} \text{ wirkt!}} = 0$$

$$[\hat{J}_z, \underbrace{\hat{\underline{L}}\cdot\hat{\underline{S}}}_{\sim \hat{H}_{SB}^{rel}}] = 0$$ wie ~~gerade~~ oben schon gezeigt

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

Damit erfüllt $\underline{J}$ beide charakteristische Drehimpulsrelationen !!

<u>Folgerung</u>

- $\hat{J}_z$ und $\underline{\hat{J}}^2$ haben gemeinsames System von Eigenfunktionen!
- Die Operatoren $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SB}^{rel}$, $\hat{J}_z$, $\underline{\hat{J}}^2$, $\hat{\underline{L}}^2$, $\hat{\underline{S}}^2$ bilden den neuen, vollständigen Satz kommutierender Observablen!

Beachte: $\hat{L}_z$ und $\hat{S}_z$ sind nicht mehr "im Spiel"
(anders als beim nicht-relativist. Pauli-Hamiltonian)
ohne Spin-Bahn-WW

$\Longrightarrow$ Die neuen Eigenzustände sind durch 5 Quantenzahlen gekennzeichnet (QZ)

NB: H-Atom
$[\hat{H}, \hat{\underline{L}}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{\underline{L}}^2, \hat{L}_z] = 0$
$\Rightarrow$ 3 QZ n, l, m

$$|n, l, s=\tfrac{1}{2}, \lambda_1, \lambda_2\rangle$$

Energie; Bahndrehimpuls; Spin; QZ für $\underline{\hat{J}}^2$; QZ für $\hat{J}_z$

Diese Eigenzustände müssen das Eigenwertproblem

$$\hat{J}_z |\ldots\rangle = f(\lambda_2)|\ldots\rangle$$
$$\underline{\hat{J}}^2 |\ldots\rangle = f(\lambda_1)|\ldots\rangle \quad \text{lösen!}$$

Eigenwertproblem des Gesamtdrehimpulses

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

(beachte: die Eigenzustände sind wieder 2-komponentige Vektoren!)

$$\hat{J}_z \underbrace{\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}}_{\varphi} = \left(\hat{1} \hat{L}_z + \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \right) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \underbrace{f(\lambda_z)}_{\text{Eigenwert}} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

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

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

man findet zwei Lösungen φ, φ'

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

Dabei sind die $a_i(r)$, $a_i'(r)$ (mit $i=1,2$) abstandsabhängige Funktionen (können auch konstant sein)!

Die $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ sind Kugelflächenfunktionen $\hat{=}$ Eigenfunktion des Bahndrehimpulses in der Ortsdarstellung

Erinnerung: $\hat{L}^2 |l,m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l,m\rangle$ mit $|l,m\rangle \to Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$
$\hat{L}_z |l,m\rangle = \hbar m |l,m\rangle$

setze z.B. φ in (*) ein

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} (\hbar m + \frac{\hbar}{2}) a_1(r) Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \\ \underbrace{\hbar(m+1) - \frac{\hbar}{2}}_{\hbar m + \frac{\hbar}{2}}) a_2(r) Y_{l,m+1}(\vartheta,\varphi) \end{pmatrix} = f(\lambda_2) \begin{pmatrix} a_1(r) Y_{lm} \\ a_2(r) Y_{l,m+1} \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow f(\lambda_2) = \hbar m + \frac{\hbar}{2} = \hbar\left(m + \frac{1}{2}\right)$$

$$= \hbar(m + m_s) \quad \text{mit } m_s = \frac{1}{2}$$

analog durch Einsetzen von φ' in (*)

$$f'(\lambda_2) = \hbar\left(m - \frac{1}{2}\right) = \hbar(m + m_s) \quad \text{mit } m_s = -\frac{1}{2}$$

$\Rightarrow$ Führe neue QZ m_J ein mit Werten

$$m_J = \underbrace{m \pm \frac{1}{2}}_{m + m_s} = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots$$

vom Bahndrehimpuls (ganzzahlig! $-l \leq m \leq l$, l ganzzahlig)

$\Rightarrow$ Eigenwertgleichung:

$$\hat{J}_z |n, l, s=\frac{1}{2}, \lambda_1, m_J\rangle$$
$$= \hbar m_J |n, l, s=\frac{1}{2}, \lambda_1, m_J\rangle$$

ii) Eigenwertproblem von $\hat{\underline{J}}^2$

Ausgangspunkt:

$$\hat{\underline{J}}^2 \begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} \overset{!}{=} f(\lambda_1)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

Bemerkungen

- Die Eigenfunktionen von $\hat{\underline{J}}^2$ müssen auch welche von $\hat{J}_z$ sein und umgekehrt $\left([\hat{\underline{J}}, \hat{J}_z]=0\right)$

- ~~Die~~ Der Eigenwert von $\hat{\underline{J}}^2$ ist gegeben durch
(hier ohne Beweis)

$$f(\lambda_1)=\hbar^2 J(J+1) \longrightarrow \text{neue Quantenzahl } J$$

$$\text{mit } J=\underbrace{l}_{\text{Bahndrehimpuls}} \pm \frac{1}{2} = l+s \quad \text{mit } s=\pm\frac{1}{2}$$

Um zu sehen, daß die vorher gefundenen Eigenfunktion von J_z auch welche von $\hat{\underline{J}}^2$ sind, gehen wir wie ~~folgt~~ vor:

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

$$\Rightarrow \hat{\underline{J}}^2\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}=\left[\begin{pmatrix}\hat{\underline{L}}^2 & 0\\ 0 & \hat{\underline{L}}^2\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\hbar\hat{L}_z & \hbar(\hat{L}_x-i\hat{L}_y)\\ \hbar(\hat{L}_x+i\hat{L}_y) & -\hbar\hat{L}_z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\hbar^2/4 & 0\\ 0 & \hbar^2/4\end{pmatrix}\right]\cdot\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

Setze $\varphi_1=a\,Y_{lm}$, $\varphi_2=a\,Y_{l,m+1}$

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

$\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}$

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) Y_{lm} = \underbrace{\hat{L}_-}_{\text{Leiteroperator}} Y_{lm} = \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\, Y_{l,m-1}$$

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) Y_{lm} = \hat{L}_+ Y_{lm} = \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, Y_{l,m+1}$$

$$\underline{J}^2 \varphi_1 = a\Big(\hbar^2 l(l+1) Y_{lm} + \hbar^2 m Y_{lm} + \underbrace{\hbar \hat{L}_- Y_{l,m+1}}_{\sim Y_{lm}} + \frac{\hbar^2}{4} Y_{lm}\Big)$$

$\sim Y_{lm}$!!

~~analog~~ analog findet man:

$\underline{J}^2 \varphi_2 = \ldots = \sim Y_{l,m+1}$!!

$\Rightarrow$ Die Eigenfunktionen von $\hat{J}_z$ sind tatsächlich auch die von $\underline{J}^2$

Zusammenfassend:

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

$$\underline{J}^2 |n, l, s=\tfrac{1}{2}, J, m_J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |n, l, s=\tfrac{1}{2}, J, m_J\rangle$$

Generell gilt:

Die neuen Eigenzustände sind Linearkombinationen der alten Eigenzustände $|n, l, m\rangle$ bzw. $|n, l, s=\frac{1}{2}, m, m_s\rangle$ ohne Spin-Bahn-Kopplung

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

formal:

$$\Psi = |n, l, s=\tfrac{1}{2}, J, m_J\rangle$$

Eigenzustände ohne Spin-Bahn-Kopplung

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

Dabei sind die C ~~die~~ die sogenannten

Clebsch-Gordan-Koeffizienten!

(alternativ: Wigner 3j-Symbole)

Bemerkung außerdem:

Die bisherigen Betrachtungen zu $\underline{L}$ und $\underline{S}$ können auf allgemeine Gesamtdrehimpulse $\underline{J} = \underline{J}_1 + \underline{J}_2$ erweitert werden! (E. Wigner)

Für die Quantenzahl J gilt dann immer die
"Dreiecksungleichung" $|J_1 - J_2| \leq J \leq |J_1 + J_2|$
(z.B. $J = l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}$)

und $-|J_1 - J_2| \leq m_J \leq |J_1 + J_2|$

b) Beiträge der relativist. Korrekturen beim H-Atom

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \underbrace{\phi_{Kern}(r)}_{\text{Coulombpotential}}$$

Ziel: Berechnung der relativist. Korrekturen zu Energie in Störungstheorie 1. Ordnung!
(ΔE)

Berechne also

$$\Delta E = \langle \varphi_0 | \hat{H}^{rel}_{Kin} + \hat{H}^{rel}_{Darwin} + H^{rel}_{SB} | \varphi_0 \rangle$$

φ_0: EZ des nicht-relativist. H-Atoms

Strategie:

benutze zur Berechnung ~~der~~ von ΔE
gleich die Eigenzustände (EZ) des Gesamtdrehimpulses

$$|n, l, s=\tfrac{1}{2}, J, m_J\rangle$$

denn diese sind EZ von $\hat{H}_{SB}$ also auch von $\hat{H}_0$!!