## Zur Interpretation der relativistischen Korrekturen

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

Term ist konsistent mit der (Taylor)-Entwicklung der relativistischen Energie-Impuls-Relation

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

$$\approx m_0 c^2 \Big( 1 + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0^2 c^2}}_{\mathcal{O}(x)} - \underbrace{\frac{1}{8} \left( \frac{p^2}{m_0^2 c^2} \right)^2}_{\mathcal{O}(x^2)} + \dots \Big)$$

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

(ii) $\hat{H}^{SB}_{\text{rel}}$ : Spin-Bahn-Wechselwirkung

$\rightarrow$ intuitive Interpretation aus der klassischen E-Dynamik. (siehe Kapitelanfang !)

(iii) Darwin-Term

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

$$= + \frac{\hbar^2 q}{8 m_0^2 c^2 \varepsilon_0} \Delta \phi$$

Physikalische Idee:

Das Elektron führt in Richtung seiner Bewegung eine Zitterbewegung aus $\Longleftrightarrow$ „Abtasten" des Kernpotentials

betrachten kleine Änderungen des Potentials:

$$\phi(\underline{r} + \underline{\Delta r}) = \phi(\underline{r}) + \underline{\Delta r} \nabla \phi(r) + \frac{1}{2} \Delta r_i \Delta r_j \partial_i \partial_j \phi(\underline{r}) + \dots$$

Mittelung über diese Schwankungen:

(Setze voraus, dass $\langle \underline{\Delta r} \rangle = 0$ !)

$$\Rightarrow \quad \langle \phi \rangle = \underbrace{\langle \phi(r) \rangle}_{\text{Term, der bereits in den nicht rel. } H \text{ eingeht!}} + \langle (\Delta r)^2 \rangle \Delta \phi(r)$$

$\Rightarrow$ Elektron spürt also infolge der Zitterbewegung auch die 2. Ableitung des Kernpotentials!

Amplitude der Zitterbewegung:

$$\langle \Delta r \rangle \approx \frac{\hbar}{m_0 c} = \text{Compton-Wellenlänge } \lambda_c$$

$\Rightarrow$ Korrekturterm der Form $\approx \left(\frac{\hbar}{m_0 c}\right)^2 \Delta \phi$ entspricht bis auf Vorzeichen dem Darwin-Term

$$\Rightarrow \langle \phi_{Kern}(\underline{r} + \Delta \underline{r}) \rangle \propto \phi_{Kern}(\underline{r}) + \underbrace{\frac{\hbar^2}{m_0^2 c^2} \Delta \phi_{Kern}(\underline{r})}_{\text{Bis auf Faktor } q \text{ eine Energie}}$$

$q\,\phi_{Kern}$ ist Energie

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

# I.4. Relativistische Korrekturen beim H-Atom

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

Vorbemerkung: Beim nicht relativistischen Pauli-Hamiltonian

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

$\rightarrow$ Drehimpuls und Spin entkoppelt! Es galt:

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

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

Bilden daher vollständigen Satz kommutierender Observablen!

$\Rightarrow$ Drehimpuls und Spin vertauschen beide mit $\hat{H}^{Pauli}$

$\Rightarrow$ Eigenzustände sind bekannt

$$\psi = \underbrace{\psi_{nlm}}_{\text{H-Atom-Wellenfunktion}} \overbrace{\chi_{ms}}^{\text{Spinfunktion}}$$

Dirac-Theorie (Einschliessung des Spins):

$$[\hat{H}_D, \hat{\underline{L}}] \neq 0 \,, \qquad [\hat{H}_D, \hat{\underline{S}}] \neq 0$$ | S. Kap I.2 |

↳ Dirac-Operator

aber $[\hat{H}_D, \underbrace{\hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}}] = 0$ Gesamtdrehimpuls

Frage: Was passiert im nicht-relativistischen Grenzfall? d.h. in Anwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung?

Problem: Nichtvertauschen der Operatoren !!

$\Rightarrow$ $\hat{H}_D$, $\hat{L}_z$ und $\hat{S}_z$ vertauschen nicht mehr!

betrachte z.B.

Vorfaktor ist nur Funktion r!

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

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

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

$$= g(r)i\hbar\left(\hat{L}_y\hat{S}_x - \hat{L}_x\hat{S}_y\right)$$ Beachte $\hat{L}_z \sim \partial_\varphi$

analog findet man

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

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

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

bzw. mit $\boxed{\hat{\underline{J}} = \hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}}$

Eigenschaften des Gesamtdrehimpuls

- $\hat{\underline{J}}$ wird durch eine $2\times 2$ Matrix dargestellt (wirkt auf $\underline{\Psi} = \binom{\psi_1}{\psi_2}$)

Komponenten: $\hat{J}_i = \hat{L}_i \mathbb{1} + \hat{S}_i$ mit $L_i = (\underline{r}\times\underline{p})_i$ und $S_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$

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

$$[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k$$

folgt: $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k$ — Wie beim bekannten Bahndrehimpuls!

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

Beweis: $\hat{J}^2 = (\hat{\underline{L}}\mathbb{1} + \hat{\underline{S}})^2 = \hat{\underline{L}}^2 + \overbrace{2\hat{\underline{L}}\cdot\hat{\underline{S}}}^{=0} + \hat{\underline{S}}^2$

Einzel-Kommutatoren: — da $S_z$ nicht auf $\underline{L}^2$ wirkt

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

$= 0$

$[\hat{J}_z, \hat{\underline{L}}\cdot\hat{\underline{S}}] = 0 \Rightarrow$ Denn so haben wir $\hat{J}$ konstruiert. $([\hat{J}, \hat{H}_{SB}] = 0)$

$$[\hat{J}_z, \hat{\underline{S}}^2] = \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{\underline{S}}^2]}_{=0 \text{ s. o.}} + \underbrace{[\hat{S}_z, \hat{\underline{S}}^2]}_{=0 \text{ da Drehimpuls}} = 0$$

Damit erfüllt $\hat{J}$ die charakteristischen Eigenschaften eines Drehimpuls!

- Es Folgt: $J_z$ und $\hat{J}^2$ haben einen gemeinsamen Satz aus Eigenzuständen!

und: Die Operatoren:

$$\left.\begin{array}{l} \hat{H} = \hat{H}_{Atom} + \hat{H}_{Spin\text{-}Bahn} \\ \hat{J}_z \\ \hat{J}^2 \\ \hat{\underline{L}}^2 \\ \hat{\underline{S}}^2 \end{array}\right\}$$

bilden den neuen vollständigen Satz kommutierender Observablen!

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

Beachte: $\hat{L}_z$ und $\hat{S}_z$ sind nicht mehr im Spiel!

$\Rightarrow$ die neuen Zustände sind durch 5 Quantenzahlen (QZ) gekennzeichnet

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

$n$: Energie; $l$: Bahndrehimpuls; $s$: Spin; $\lambda_1$: QZ für $\vec{J}^2$; $\lambda_2$: QZ für $\hat{J}_z$

Diese Eigenzustände müssen das Eigenwertproblem

$$\vec{J}^2|\dots\rangle = f_1(\lambda_1)|\dots\rangle$$
$$\hat{J}_z|\dots\rangle = f_2(\lambda_2)|\dots\rangle$$

lösen!

Eigenwertproblem des Gesamtdrehimpulses:

Beachte: Die Eigenzust. sind wieder Spinore

$$\Rightarrow \hat{J}_z \underbrace{\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}}_{\underline{\varphi}} = \left(\mathbb{1}\hat{L}_z + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_3\right)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} = f_2(\lambda_2)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

$$\Leftrightarrow \left[\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\hat{L}_z + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} \overset{!}{=} f_2(\lambda_2)\,\underline{\varphi}$$

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix}(\hat{L}_z + \frac{\hbar}{2})\varphi_1\\ (\hat{L}_z - \frac{\hbar}{2})\varphi_2\end{pmatrix} = f_2(\lambda_2)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} \qquad (\circledast)$$

Man findet 2 Lösungen $\underline{\varphi}$, $\underline{\varphi}'$

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

Dabei sind die $a_i(r)$ rein abstandsabhängige Funktionen

Die $Y_{lm}$ sind die Kugelflächenfunktionen, also EV. von $\underline{\hat{L}}^2$ und $\hat{L}_z$

Erinnerung:
$$\underline{\hat{L}}^2|l,m\rangle = \hbar^2 l(l+1)|l,m\rangle$$
$$\hat{L}_z|l,m\rangle = \hbar m|l,m\rangle$$

mit $|l,m\rangle = Y_{lm}(\theta,\varphi)$ in Ortsdarstellung

Setze z.B. $\underline{\varphi}$ in $\circledast$ ein:

$$\Rightarrow \begin{pmatrix}(\hbar m + \frac{\hbar}{2})\ a_1(r)\,Y_{lm}\\ (\hbar(m+1) - \frac{\hbar}{2})\ a_2(r)\,Y_{lm+1}\end{pmatrix} \overset{!}{=} f_2(\lambda_2)\,\underline{\varphi}$$

erfüllt für $f_2(\lambda_2) = \hbar m + \frac{\hbar}{2} = \hbar(m + \frac{1}{2})$

$= \hbar(m_\ell + m_s)$ mit $m_s = +\frac{1}{2}$

Analog findet man durch einsetzen von $\varphi'$ in ⊛

$f_2'(\lambda_2) = \hbar m - \frac{\hbar}{2} = \hbar(m - \frac{1}{2}) = \hbar(m_\ell + m_s)$ mit $m_s = -\frac{1}{2}$

$\Rightarrow$ führe <u>neue Quantenzahl</u> ein $m_j$:

$$m_j = \underset{\text{ganzzahlig}}{m} \pm \underset{m_s}{\frac{1}{2}} = \pm \tfrac{1}{2}, \pm \tfrac{3}{2}, \ldots = m_\ell + m_s$$

Eigenwertgleichung:

$$\boxed{\hat{j}_z |n, \ell, s=\tfrac{1}{2}, m_j, \lambda_1\rangle = \hbar m_j |n, \ell, s, m_j, \lambda_1\rangle}$$

Beachte noch:

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

zB.
$$\varphi = a_1(r)\begin{pmatrix} Y_{\ell m} \\ 0 \end{pmatrix} + a_2(r)\begin{pmatrix} 0 \\ Y_{\ell m+1} \end{pmatrix}$$

$$\hookrightarrow Y_{\ell m}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad Y_{\ell m+1}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

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

Ausgangspunkt: $\hat{J}^2 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = f_1(\lambda_1)\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$

beachte: Eigenfkt. von $\hat{J}_z$ sind auch Eigenfkt von $\hat{J}^2$
da $[\hat{J}_z, \hat{J}^2] = 0$ !

Der zugehörige Eigenwert ist

$$f_1(\lambda_1) = \hbar^2 J(J+1)$$

$\Rightarrow$ Quantenzahl $J$ wird durch den Bahndrehimpuls $l$ (und Spin $s=\frac{1}{2}$) bestimmt

Um das Ergebnis für $f_1(\lambda_1)$ zu sehen, benutzen

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

$$\Rightarrow \quad \hat{J}^2 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \left[ \begin{pmatrix} \underline{L}^2 & 0 \\ 0 & L_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hbar \hat{L}_z & \hbar(L_x - i\hat{L}_y) \\ \hbar(L_x + iL_y) & \hbar \hat{L}_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hbar^2/4 & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2}{4} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$