

kurzer Nachtrag zu 4.3

4.3. Eichtransformation d. elektromagnetischen Potentiale

- in letzter VL war in Partizialglg. noch ϕ, \vec{A} enthalten aber auch \vec{B} (Kopplg. an Spin)
- Ziel: Notation indes nur \vec{E}, \vec{B} vorkommen für die selben Felder
- Idee: Partizialglg. so umzuschreiben, daß Felder vorkommen, wird erreicht durch Umwidmung Lagrange Funktion:

$$L \rightarrow L + \frac{d}{dt} \chi(t) \quad \text{ÜB Blatt 4}$$

$$\chi(t) = - \left\{ q \vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) + \frac{q}{2} \vec{r} \cdot \left[\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \vec{A}(\vec{r}, t) \Big|_{\vec{r}=\vec{R}} \right] \right\}$$

atomare Syst. (Elektron im Kernpotential)

\vec{r} → Koord. d. Elektrons

\vec{R} : Ort des Kerns

← über Ausdehnung d. Atoms soll sich \vec{A} und ϕ schwach ändern

$\left(\frac{1}{2} \vec{A} \right)$

(Sob. um: Ophik.)

↓ neue Partizialglg.:

$$i\hbar \partial_t \vec{\psi}_1 = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + q \phi_{\text{Kern}}(\vec{r}) - \frac{q}{2m_0} \underbrace{\vec{r} \times \vec{p}}_{\vec{e}} \cdot \vec{B}(\vec{R}_1, t) \right) \vec{\psi}_1$$

kinetische Energie \rightarrow H_{atom} Kernpotential Drehimpuls im Magnetfeld

$$+ \left\{ -\frac{q}{2m_0} q \vec{s} \cdot \vec{B}(\vec{R}_1, t) + \frac{q}{2m_0} \left(\frac{q}{4} \vec{r} \times (\vec{e} \times \vec{B}(\vec{R}_1, t)) \right) \cdot \vec{B}(\vec{R}_1, t) \right\} \vec{\psi}_1$$

Spin im Magnetfeld

$$- q \vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{R}_1, t) \vec{\psi}_1$$

Ankopplg. d. El. an elektrisch Feld

$$\underline{H}_{\text{Pali}} = \underline{H}_{\text{atom}} \hat{1} - q \vec{r} \cdot \vec{E} \hat{1} - \frac{q}{2m_0} \vec{B} \cdot \left(\underbrace{\vec{e} \hat{1} + g \vec{S}}_{\text{Paramagnetismus } (\chi_m > 0)} - \frac{q}{4} \underbrace{\vec{r} \times (\vec{e} \times \vec{B})}_{\text{Diamagnetismus } (\chi_m < 0)} \right) \hat{1}$$

g : gyromagn. Faktor (bis zu 2)

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} = \frac{\hbar}{2} (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z) \quad \text{Spinoperatoren}$$

4.5. Höhere relativistische Korrekturen im Paulihamiltonian:

Spin-Bahn Kopplg. und all das ...

direkter Fall: keine externen Felder, nur Kernpotential f. 1 Elektron
 Diracgleichg. in 2-Komponenten in der lorentz-Komponente:

$$i \hbar \partial_t \vec{\psi}_1 = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\psi}_2 + q \phi \vec{\psi}_1 \quad \phi = \phi_{\text{Kern}}$$

$$i \hbar \partial_t \vec{\psi}_2 = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\psi}_1 - \underbrace{(2m_0 c^2 - q \phi)}_{\text{besser als in letzter VL behandelt}} \vec{\psi}_2$$

stationäre Lsg.: $\partial_t \vec{\psi}_i \rightarrow 0$ nicht will aus

Auswahl: $\psi_i = \psi_i(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$ Separationsansatz

$$E \vec{\psi}_1 = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\psi}_2 + q \phi \vec{\psi}_1$$

$$\vec{\psi}_2 = (E + 2m_0 c^2 - q \phi)^{-1} c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\psi}_1 \quad \text{einsetzen in } \vec{\psi}_1 \text{ Gleichg.}$$

$$\Downarrow E \vec{\psi}_1 = \frac{c \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2m_0 c^2} \left(1 + \frac{E - q \phi}{2m_0 c^2} \right)^{-1} c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\psi}_1 + q \phi \vec{\psi}_1$$

$$\text{Exp. und Exp. } q \phi \ll \text{ Ruheenergie} \approx 1 - \frac{E - q \phi}{2m_0 c^2}$$

$$E \vec{\psi}_1 \approx \frac{1}{2m_0} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \left(1 - \frac{E - q \phi}{2m_0 c^2} \right) \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\psi}_1 + q \phi \vec{\psi}_1$$

$$\text{mathem. Skalar} \equiv \frac{1}{2m_0} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} f(\vec{r}) \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\psi}_1 + q \phi \vec{\psi}_1$$

2. Hintereinand anfüg. v. Matrizen
mit Orbitalableitung

$$\underbrace{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}_{\uparrow} f(\vec{r}) \underbrace{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}_{\uparrow} = f(\vec{r}) \underbrace{(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2}_{(i)} + \underbrace{[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, f(\vec{r})]}_{(ii)} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}.$$

\uparrow
 Wert of $\vec{\varphi}_1$

Nelson Rechnung:

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

$$(ii) [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, f(\vec{r})] = \underbrace{(\vec{\sigma} \cdot \vec{p} f(\vec{r}) - f(\vec{r}) \vec{\sigma} \cdot \vec{p})}_{\text{Produktregel!}}$$

$$= f(\vec{r}) \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} f(\vec{r}) - f(\vec{r}) \vec{\sigma} \cdot \vec{p}$$

\swarrow überlebt

$$= \frac{\hbar}{i} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r})$$

$f(\vec{r})$ enthält Kernpotential, Anzeichen: Kugelkoordinaten $f(r)$

$$= \frac{\hbar}{i} \vec{\sigma} \cdot \vec{e}_r \partial_r f(r) \quad \text{Kugelkoordinaten } (\varphi, \theta, r)$$

$$= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} f(r) \frac{\hbar}{r} \cdot \hat{\sigma}$$

f'

$$\downarrow \hat{\sigma} \cdot \vec{p} f(r) \hat{\sigma} \cdot \vec{p}_0 = \left\{ \hat{1} f(r) \left(\frac{\vec{p}}{r} \right)^2 + \frac{\hbar}{i} \frac{f'(r)}{r} \underbrace{\hat{\sigma} \cdot \vec{r} \hat{\sigma} \cdot \vec{p}} \right\}_0$$

Formel aus Blatt VL

$$\hat{\sigma} \cdot \vec{r} \hat{\sigma} \cdot \vec{p}_0 = \hat{1} \hat{\sigma} \cdot \vec{p}_0 + i \hat{\sigma} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}_0)$$

\vec{e} Drehimpuls

$$= \hat{1} \frac{\hbar}{i} r \partial_r + i \hat{\sigma} \cdot \vec{e}_0$$

Spin und Bahndrehimpulse sind
offenkettig gekoppelt und WW

Eigenkl: $\hat{\sigma} \cdot \vec{p} f(r) \hat{\sigma} \cdot \vec{p}_0 =$

$$\hat{1} f(r) \frac{\vec{p}^2}{r} - \hat{1} \frac{\hbar^2}{i} f'(r) \partial_r + \frac{\hbar}{i} \frac{f'(r)}{r} \hat{\sigma} \cdot \vec{e}_0$$

Einsetzen in die ψ_1 Gleichung:

$$E \vec{\psi}_1 = \hat{1} q \phi \vec{\psi}_1 + \frac{\hat{1}}{2m_0} \left(1 - \frac{E - q\phi}{2m_0 c^2} \right) \frac{\vec{p}^2}{r} \vec{\psi}_1$$

$$\hat{=} \hat{1} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} - \frac{1}{8} \frac{\vec{p}^4}{m_0^3 c^2} \right) \vec{\psi}_1 \quad (\text{siehe unten})$$

$$+ \left(\underbrace{-\hat{1} \frac{\hbar^2}{i} \frac{q \phi'(r)}{4m_0^2 c^2} \partial_r}_{(b)} + \underbrace{\frac{q \phi'(r)}{2m_0 c^2 r} \frac{\hbar}{i} \hat{\sigma} \cdot \vec{e}}_{(c)} \right) \vec{\psi}_1$$

bisher noch kein ordentliches Eipwertproblem

(a) $\vec{E}\vec{\psi}_1 = \dots \vec{\psi}_1$
 \vec{L} sollte nicht von \vec{E} abhängen

$\frac{\vec{E} - q\phi}{2m_0c^2}$ umformen mit $\vec{E}\vec{\psi}_1 = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + q\phi \right) \vec{\psi}_1$
 \uparrow
 nicht Näh. $\hat{=}$ Störungs-gleichg.

$(\vec{E} - q\phi)\vec{\psi}_1 = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} \vec{\psi}_1$

$\rightarrow \frac{\vec{E} - q\phi}{2m_0c^2} \hat{=} \frac{\vec{p}^2}{4m_0^2c^2}$ in der Gleichg. oben

(b) $\partial_r \vec{\psi}_1$ ist leider nicht hermitisch!

offiziell Problem der Näherungen ...

Recht über Modifikation der Energiewerte:

$\int dr r^2 \psi_1^*(r) \left(\partial_r \phi(r) \right) \partial_r \psi_1(r) =$

$\frac{1}{2} \int dr r^2 \psi_1^*(r) \left(\partial_r \phi(r) \right) \partial_r \psi_1(r) +$

hermitisch⁴

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \int dr r^2 \partial_r \psi_1^*(r) \left(\partial_r \phi(r) \right) \psi_1(r) \quad \text{partielle Integration} \\
 & = \frac{1}{2} \int dr \left(r^2 \psi_1^* \partial_r \phi \partial_r \psi_1 - \psi_1^* \partial_r (r^2 \partial_r \phi) \psi_1 - \psi_1^* r^2 \partial_r \phi \partial_r \psi_1 \right) \\
 & = - \frac{1}{2} \int dr \underbrace{\frac{r^2}{r^2}}_{=1} \psi_1^* \left(\partial_r r^2 \partial_r \phi \right) \psi_1 = - \frac{1}{2} \int dr r^2 \psi_1^* \Delta \phi \psi_1
 \end{aligned}$$

wisse: $\Delta \phi = - \frac{\rho_{\text{Kern}}}{\epsilon_0}$, ρ_{Kern} = Kernladungsdichte

aus Elektrostatik

damit ersch wir: $\partial_r \phi \partial_r \psi_1 \rightarrow - \frac{1}{2} \Delta \phi \psi_1 = \frac{1}{2} \frac{\rho_{\text{Kern}}}{\epsilon_0} \psi_1$

alle Term aufsummieren: $\underline{H} = \sum_i \underline{H}_i$ $q = q_e < 0$

$$\underline{H}_0 = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + q \phi_{\text{Kern}}(r) \right) \hat{1}$$

$$\underline{H}_{\text{rel}}^a = - \frac{\vec{p}^4}{8m_0^3 c^2} \hat{1} \quad \text{Korrektur zur kinetischen Energie}$$

$$\underline{H}_{\text{rel}}^b = - \frac{\hbar^2 q \rho_{\text{Kern}}(r)}{8m_0^2 c^2 \epsilon_0} \hat{1} \quad \text{Darwin Term}$$

$$\underline{H}_{\text{rel}}^c = \frac{q \phi'_{\text{Kern}}(r)}{2m_0^2 c^2 r} \hat{s} \cdot \vec{e} \quad \text{Spin-Bahn-Kopplg.}$$

$$H_E = -q \vec{r} \cdot \vec{E}_{\text{ext}} \hat{1} \quad \text{Kopplg. an externen Felder } E_{\text{ext}}, B_{\text{ext}}$$

$$H_B = - \frac{q \vec{B}_{\text{ext}}}{2m_0} \left(\vec{L} - \frac{q}{c} \vec{r} \times (\vec{r} \times \vec{B}_{\text{ext}}) \hat{1} + g \vec{S} \right)$$

Dieses H stellt am Beginn zum Verständnis der Atomspektren
(später Coulomb-WW f. Vielteilchenatome)

$$\underline{H} \vec{\varphi}_1 = \underline{E} \vec{\varphi}_1$$