4. Relativistische Korrekturen H-Atom

4.1. Spin-Bahn-Kopplung und Gesamtdrehimpuls

4.1.1. Vollständiger Satz v. Observablen bei Spin-Bahn Kopplung

vollständiger Satz von untereinander vertauschbaren v. Observablen

legt bei Messung den Zustand eindeutig fest:

diese Observablen haben gemeinsame Eigenvektoren

und legen damit die Quantendynamik bei $t=0$ fest.

a) H-Atom nach Schrödinger: QZ: n, l, m_l, m_s

$$\text{EF}: \vec{\varphi} = R_{nl}(r)\, Y_{lm_l}(\vartheta,\varphi)\, \vec{\chi}_{m_s}$$

Satz v. Observablen die diese EF haben: $\vec{\varphi} = |n, l, m_l, m_s\rangle$

$$\underline{H}\, |n, l, m_l, m_s\rangle = \varepsilon_n\, |n, l, \underset{s=\frac{1}{2}}{}\, m_l, m_s\rangle$$

$$\underline{l}^2 \quad -\text{"}- \quad = \hbar^2 l(l+1) \quad -\text{"}-$$

$$\underline{l}_3 \quad -\text{"}- \quad = \hbar m_l \quad -\text{"}-$$

$$\underline{\hat{s}}^2 \quad -\text{"}- \quad = \hbar^2 s(s+1) \quad -\text{"}- \qquad \left(s=\tfrac{1}{2}\right)$$

$$\hat{s}_3 \quad -\text{"}- \quad = \hbar m_s \quad -\text{"}-$$

Was ändert sich mit Spin-Bahn Kopplung?

Problem, daß $\underline{\ell}_3$, $\underline{\hat{s}}_3$ nicht mehr mit $\underline{H} = \underline{H}_{Atom} + \underline{H}_{S-B}$ vertauschen $\longrightarrow$ $\underline{H}$, $\underline{\ell}_3$, $\underline{\hat{s}}_3$ haben kein gemeinsames Satz v. Eigenfunktionen mehr

wir wollen $\underline{H}$ im Satz vollst. Observablen halten

also was anderes für $\underline{\ell}_3$ und $\underline{\hat{s}}_3$.

Nichtvertauschung:

Vorfaktor Funktion (r)

$$[\underline{\ell}_3, \underline{H}_{S-B}] = [\underline{\ell}_3, g(r)\, \vec{\ell} \cdot \vec{\hat{s}}]$$

$$\sim g(r)\, [\underline{\ell}_3, \vec{\ell} \cdot \vec{\hat{s}}] \quad + \text{Zusatzterm} \sim \underline{\ell}_3\, g(r)$$

$$= g(r)\, [\underline{\ell}_3, \sum_i \underline{\ell}_i \cdot \underline{\hat{s}}_i]$$

$$= g(r) \left([\underline{\ell}_3, \underline{\ell}_1 \hat{s}_1] + [\underline{\ell}_3, \ell_2 \hat{s}_2] \right)$$

$$= g(r) \left(i\hbar \underbrace{(\underline{\ell}_2 \underline{\hat{s}}_1 - \underline{\ell}_1 \underline{\hat{s}}_2)}_{*} \right)$$

analoge Bildung mit

$$\left[\hat{s}_3, g(\vec{r})\,\vec{\ell}\cdot\vec{\hat{s}}\right] = g(r)\left(i\hbar\,\underbrace{(\hat{s}_2\ell_1 - \hat{s}_1\ell_2)}_{**}\right)$$

$\longrightarrow$ H_{S-B} vertauscht nicht mit $\hat{s}_3$, ℓ_3 !

$$\left[H_{S-B}, \underbrace{\hat{s}_3 + \ell_3\hat{1}}\right] = * + ** = 0$$

es macht Sinn, den Gesamtdrehimpuls

$\vec{\hat{j}} = \vec{\hat{s}} + \hat{1}\vec{\ell}$ einzuführen,

denn dieser Operator vertauscht mit H_{S-B}.

4.1.2. Eigenschaften des Gesamtdrehimpulses

a) $\vec{\hat{j}}$ ist eine 2×2 Matrix und wirkt auf $\vec{\varphi} = \begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$

$$\hat{j}_i = \hat{1}\ell_i + \hat{s}_i \;,\quad \ell_i = (\vec{r}\times\vec{p})_i \;,\quad \hat{s}_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$$

b) Aus $[\ell_i, \ell_j] = i\hbar\,\ell_k\,\varepsilon_{ijk}$

$$\underbrace{[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i\hbar\,\hat{s}_k\,\varepsilon_{ijk}}$$ folgt:

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

$\vec{J}$ zeigt Drehimpulseigenschaft zwischen den Komponenten

c) es fehlt noch $[\hat{J}_i, \hat{\vec{J}}^2] = 0$ um die Drehimpuls-eigenschaft vollständig zu machen

Beweis: $$[J_i, \vec{S}^2 + 2\vec{\ell}\cdot\vec{S} + \vec{\ell}^2] \overset{!}{=} 0$$

vertauscht, weil $\int$ Ableitg. und $\vec{S}^2$ Einheitsmatrix

vertauscht, weil $\vec{\ell}\cdot\vec{S}$ mit $\hat{J}_3$ vertauscht

vertauscht weil $J_i = \hat{\ell}_i + S_i$ ℓ_i mit $\vec{\ell}^2$ vertauscht S_i mit $\vec{\ell}^2$ vertauscht.

Damit erfüllt $\vec{J}$ auch die zweite Drehimpulseigenschaft

$$[\hat{J}_i, \hat{\vec{J}}^2] = 0.$$

d) man damit für $\hat{J}_3$ und $\vec{J}^2$ gemeinsame Eigenfunktionen

$\Longrightarrow$ ab jetzt (mit $H = H_{Atom} + H_{S-B}$) bilden

$\underline{H}, \hat{J}_3, \underbrace{\hat{\vec{J}}^2, \vec{\ell}^2}_{\text{neu im Club.}}, \vec{\hat{s}}^2$ den Satz vollständiger Observablen

Die neuen Eigenfunktionen müssen darstellbar sein als

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

Energie, Drehimpuls, Spin, Quantenzahl für $\hat{J}_3$, Quantenzahl für $\hat{\vec{J}}^2$

müssen die Eigenwertprobleme

$$\hat{J}_3 |\quad\rangle = f(\lambda_1) |\quad\rangle$$

$$\hat{\vec{J}}^2 |\quad\rangle = f(\lambda_2) |\quad\rangle$$

lösen

2. Eigenwertproblem für den Gesamtdrehimpuls

2.1. Eigenwertproblem v. $\hat{J}_3$

$$\hat{J}_3 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \underbrace{\left(\hat{1}\, \underline{\ell}_3 + \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_3 \right)}_{} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \overset{!}{=} f(\lambda_1) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

$$\overbrace{\left(\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\underset{\sim}{\ell_3}+\frac{t_1}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\right)}^{2\times 2}\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}=f(\lambda_1)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\underset{\sim}{\ell_3}\varphi_1+\frac{t_1}{2}\varphi_1\\ \underset{\sim}{\ell_3}\varphi_2-\frac{t_1}{2}\varphi_2\end{pmatrix}=f(\lambda_1)\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

$\exists$ 2 Lösunge $\vec{\varphi}_1$, $\vec{\varphi}\,'$

(i) $\varphi_1 = a_1 Y_{\ell m_\ell}$, $\varphi_2 = a_2 Y_{\ell m_\ell+1}$

(ii) $\varphi_1' = a_1' Y_{\ell m_\ell - 1}$, $\varphi_2' = a_2' Y_{\ell m_\ell}$

$Y = Y(\vartheta, \varphi)$, $a_{1/2} = a_{1/2}(r)$

$$\rightarrow \begin{pmatrix}\left(t_1 m_\ell+\frac{t_1}{2}\right)a_1 Y_{\ell m_\ell}\\ \underline{\underline{\left(t_1(m_\ell+1)-\frac{t_1}{2}\right)}}a_2 Y_{\ell m_\ell+1}\end{pmatrix}=\underline{\underline{f(\lambda_1)}}\begin{pmatrix}a_1 Y_{\ell m_\ell}\\ a_2 Y_{\ell m_\ell+1}\end{pmatrix}$$

$$\Longrightarrow \quad f(\lambda_1) = \hbar m_l + \frac{\hbar}{2} = \hbar\left(m_l + \frac{1}{2}\right) \equiv m_j$$

analog für φ':

$$\Longrightarrow \quad f'(\lambda_1) = \hbar m_l - \frac{\hbar}{2} = \hbar\left(m_l - \frac{1}{2}\right) \equiv m_j$$

m_j führt eine Quantenzahl ein mit den Werten

$$m_l \pm \frac{1}{2} = m_j = \pm\frac{1}{2},\ \pm\frac{3}{2},\ \pm\frac{5}{2}\ \ldots$$

$\uparrow$ ganzzahlig

für λ_1 ? $\qquad$ für $f(\lambda_1)$

$$\boxed{\hat{J}_3 \,|n, l, s=\tfrac{1}{2}, m_j, \lambda_2\rangle = \hbar m_j \,|n, l, s=\tfrac{1}{2}, m_j, \lambda_2\rangle}$$

$m_j = m_l + m_s$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

Damit ist das Eigenwertproblem der 3. Komponente gelöst.

Bemerkung: Die neuen Eigenfunktionen $|j_3 \lambda_1\rangle$ sind als Linearkombination der alten Eigenfunktionen $|m_l m_s\rangle$ gegeben.

$$\vec{\varphi} = a_1 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

Teme

4.2.2. Eigenwertproblem von $\hat{\vec{j}}^2$

$$\hat{\vec{j}}^2 \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = f(\lambda_2) \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

<u>Eigenwert:</u> $\hbar^2 j(j+1)$, mit $j = \ell \pm \frac{1}{2}$

<u>Quantenzahl:</u> j wird festgelegt durch die Wahl von ℓ.

z.B. $\ell = 1 \rightarrow j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

Besonderheit $\ell = 0$, $j = \frac{1}{2}$

<u>Beweisidee:</u> $\hat{\vec{j}}^2 = \underbrace{\left(\hat{1} \vec{\ell} + \frac{\hbar}{2} \hat{\vec{\sigma}} \right)^2}_{\text{ausrechnen}}$

analoger Ansatz wie bei $\hat{j}_3$ für φ_1, φ_2

$\rightarrow$ führt auf $f(\lambda_2)$

(1 Trick: Einführg. von Drehimpulsleiteroperatoren)

$\ell_1 \pm i \ell_2$

Durch Koeffizientenvergleich können die Eigenvektoren weiter festgelegt werden:

$$\varphi_1 = \left(\frac{l + m_l + 1}{2l+1} \right)^{1/2} a(r)\, Y_{l m_l}$$

$$\varphi_2 = -\left(\frac{l - m_l}{2l+1} \right)^{1/2} a(r)\, Y_{l m_l + 1}$$

$$\varphi_1' = \left(\frac{l - m_l + 1}{2l+1} \right)^{1/2} a(r)\, Y_{l m_l - 1}$$

$$\varphi_2' = \left(\frac{l + m_l}{2l+1} \right)^{1/2} a(r)\, Y_{l m_l}$$

$a(r)$ ist durch den Radialanteil in $\underline{H}$ bestimmt

(Separationsansatz) $\quad a(r) = R_{nl}(r)$ siehe H-Atom

<u>Bemerkungen</u>:

a) Beim Übergang von $|n, l, s = \frac{1}{2}, m_l, m_s\rangle$ ohne S-B Kopplg. zum Problem mit S-B Kopplg. werden die neuen Eigenfunktionen des $\underline{H}$ $|n, l, s = \frac{1}{2}, m_j, j\rangle$

und den alten EF entwickelt:

$$\vec{\varphi} = |n, l, s=\tfrac{1}{2}, m_j, j\rangle = \sum_{\underbrace{m_l, m_s}_{m_j = m_s + m_l}} \alpha^{n,l,j}_{m_s, m_l, m_j} \, |n, l, s=\tfrac{1}{2}, m_s, m_l\rangle$$

α sind die Clebsch-Gordan Koeffizienten.

b) E. Wigner hat allgemeine Rekursionsformeln für beliebige Drehimpulse $\vec{j} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ angegeben.

4.2.3. Zusammenfassg. Gesamtdrehimpuls

- Def: $\hat{\vec{j}} = \hat{\vec{l}} + \hat{\vec{s}}$
- Bedeutg: legt QZ fest bei Anwesenheit v. $\underline{H}_{S-B}$.
- später: H-Atom: $E(n) \longrightarrow E(n,j)$

  $\longrightarrow$ Erklärg. v. Spektrallinien

– Eigenwertproblem:

$$\vec{\hat{J}}^2 \, |n, l, s=\tfrac{1}{2}, m_j, j\rangle = \hbar^2 j(j+1) \, |\text{-''-}\rangle$$

$$\hat{J}_3 \, |\quad \text{-''-} \quad\rangle = \hbar m_j \, |\text{-''-}\rangle$$

Festlegg. von j in Zustand:

an $R_{nl}(r)$ l ablesen

dann $j = l \pm \frac{1}{2}$, außer $l=0$, dort $j = \frac{1}{2}$

dann möglichen m_j-Werte festlegen: $m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2} \ldots \pm j$