§4a Die Pauligleichung

Wenn der formelle DIRACoperator (siehe §3 Abschnitt 3) unter Berücksichtigung der elektromagnetischen Potentiale V und $\vec{A}$

$$\mathcal{H}_D \;=\; c\,\vec{\alpha}\cdot(\vec{p} - e\,\vec{A}/c\,) \;+\; \beta\,m\,c^2 + e\,V\ . \tag{1}$$

in Matrixnotation geschrieben wird, dann ist es leichter, physikalische Inhalte herauszufinden. Der HAMILTONoperator nimmt folgende Gestalt an

$$\mathcal{H}_D \;=\; \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A}) \\ \vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A}) & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} +m\,c^2 + e\,V & 0 \\ 0 & -m\,c^2 + e\,V \end{pmatrix}\ , \tag{1'}$$

wobei die im vorherigen Abschnitt in Gl.(10a) und (10b) notierte Form benutzt worden ist, bei der die drei α–Matrizen und β

$$\alpha_i \;=\; \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}\ ,\quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \tag{2}$$

die Standardform haben. Für kleine Impulse p und schwache elektromagnetische Felder ist das Verhältnis der nichtdiagonal Matrixelement der ersten Matrix klein, gegenüber der Differenz der Diagonalelemente der zweiten Matrix $c\,p/(2\,m\,c^2) = v/(2\,c) \ll 1$ klein. Die Idee ist, mit den Mitteln der Störunstheorie zweiter Ordnung den nichtrelativistischen Grenzfall zu untersuchen: $\vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A})$ ist das Matrixelement, das vom Zustand χ_+ mit der Energie $+m\,c^2$ zum Zustand χ_- mit $-m\,c^2$ und zurück führt. Die SCHRÖDINGERgleichung oder die PAULIgleichung, die den Spin mitberücksichtigt, ist dann die Korrektur der Ruhenergie $m\,c^2$.

Mit der Form (1′) für $\mathcal{H}_D$ erhält man zwei Gleichungen für χ_+ und χ_-, die zusammen den DIRACwellenfunktion mit $2+2$ Komponenten bilden. Es ist also

$$E\begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix} = \mathcal{H}_d \begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix} \quad\Longrightarrow\quad \begin{aligned} (E - m\,c^2 - e\,V)\,\chi_+ &= \vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A})\,\chi_- \\ (E + m\,c^2 - e\,V)\,\chi_- &= \vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A})\,\chi_+ \end{aligned} \tag{3}$$

und man findet für χ_- aus der zweiten Gleichung

$$\chi_- \;=\; \frac{1}{E + m\,c^2 - e\,V}\ \vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A})\,\chi_+\ , \tag{3'}$$

so daß χ_- in der ersten Gleichung von (3) ersetzt werden kann

$$(E - m\,c^2 - e\,V)\,\chi_+ \;=\; \vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A})\,\frac{1}{E + m\,c^2 - e\,V}\ \vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A})\,\chi_+ \tag{3''}$$

Das Ziel eine Gleichung für nur einen *Zweierspinor* χ_+ zu konstruieren ist also erreicht. Auf der linken Seite steht die kleine Energie $E' = E - m\,c^2$, während auf der rechten Seite im *Energienenner* der großen Energiebeitrag $E + mc^2 = E' + 2\,m\,c^2$ steht. Dagegen sind E' und $e\,V$ vernachlässigbar, weil sie klein verglichen mit $2\,m\,c^2$ sind. Macht man diese Näherung, dann wird (3) zu

$$(E' - e\,V)\,\chi_+ \;=\; \frac{1}{2\,m\,c^2}\ \left[\vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p} - e\,\vec{A})\right]^2\chi_+ \tag{4}$$

und damit zur PAULIgleichung, wie nach einigen Zwischenrechnungen zu sehen ist. Es ist leicht zu sehen, daß $(\vec\sigma\cdot\vec p)\,(\vec\sigma\cdot\vec p)=\vec p^{\,2}$ und $(\vec\sigma\cdot\vec A)\,(\vec\sigma\cdot\vec A)=\vec A^{2}$ ist. Bleiben die gemischten Terme*

$$(\vec\sigma\cdot\vec A)\,(\vec\sigma\cdot\vec p)=\vec A\cdot\vec p+i\,\sigma\,[\vec A\times\vec p] \tag{5a}$$
$$(\vec\sigma\cdot\vec p)\,(\vec\sigma\cdot\vec A)=\vec p\cdot\vec A+i\,\sigma[\vec p\times\vec A]=\vec p\cdot\vec A+\hbar\,\vec\sigma\,\mathrm{rot}\vec A-i\,\vec\sigma\,[\vec A\times\vec p] \tag{5b}$$

wobei in der zweiten Gleichung (5b) berücksichtigt ist, daß mit $\vec p=(\hbar/i)\,\nabla$ auch das Vektorpotential $\vec A$ differentiert werden muß. Eingesetzt mit $\mathrm{rot}\vec A=\vec H$ ist (4)

$$\big(E'-e\,V\big)\,\chi_+ \;=\; \left\{\frac{1}{2\,m}\,\big(\vec p-e\,\vec A/c\big)^2\;-\;\frac{e\,\hbar}{2\,m\,c}\,\vec\sigma\cdot\vec H\right\}\,\chi_+ \tag{6}$$

schließlich eine SCHRÖDINGERgleichung mit einem zusätzlichen Term, der gleich der Energie des Elektronenspins $\vec S=\frac{\hbar}{2}\,\vec\sigma$ im Magnetfeld $\vec H$ ist. Dieser Zusatzterm ist schon von PAULI eingeführt worden und deshalb trägt diese *Spinor*gleichung seinen Namen.

Der Vorfaktor des Magnetfeldterms in (6) ist das BOHRsche Magneton

$$\mu_B=\frac{e\,\hbar}{2\,m\,c} \tag{7}$$

und $\mu_B\,H_z\,m$ ist die Energie eines elektronischen Zustandes im Magnetfeld, z.B. in z–Richtung, multipliziert mit m, der magnetischen Quantenzahl $-l\le m\le l$. Diese Aufspaltung eines $(2l{+}1)$–fach *entarteten* atomaren Multipletts ist die Ursache des ZEEMANeffekts, bei dem die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Niveaus $\mu_B\,H$ sein sollte. Meist beobachtet man aber einen anderen Wert für die Aufspaltung. Nach (6) ist er $2\,\mu_B H$, was bedeutet, daß der *gyromagnetische* Faktor $g=2.$ für einen elektronischen Spin $\vec S=\frac{\hbar}{2}\,\vec\sigma$ ist. Für ein orbitales Moment ist $g=1$.

Das läßt sich zeigen, indem man das Vektorpotential $\vec A=\frac12\,[\,\vec H\times\vec r]$ eines homogenen Magnetfelds $\vec H$ in (6) einsetzt, d.h.,

$$\frac{1}{2\,m}\,\big(\vec p-e\,\vec A/c\big)^2\;=\;\frac{\vec p^{\,2}}{2\,m}\;-\;\frac{e}{2\,m\,c}\,[\vec H\times\vec r]\,\vec p\;+\;\frac{e^2}{m\,c^2}\,[\vec H\times\vec r]^2\;,$$

wobei man benutzt, daß $\vec p\cdot\vec A+\vec A\cdot\vec p=2\,\vec A\cdot\vec p$ ist. Der zweite Term hat mit $[\vec H\times\vec r]\,\vec p=\vec H\,[\,\vec r\times\vec p]$ dieselbe Strukur wie PAULIS Zusatzterm in (6) und ist gleich

$$-\frac{e\,\hbar}{2\,m\,c}\,\vec H\cdot\vec L/\hbar\;,$$

während der dritte sogenannte *diamagnetische* Term für Atome viel kleiner ist. Im allgemeinen Fall beeinflußt das Magnetfeld sowohl die Bahn, charakterisiert durch die Quantenzahlen l, m als auch den Spin mit $s=\frac12$. Beide zusammen bilden ein Multiplett mit Gesamtdrehimpuls $\vec J=\vec L+\vec S$ und Quantenzahl $j=l\pm1/2$. Die Energie im Magnetfeld ist $-\mu_B(\vec L+2\,\vec S)\vec H$. Der gyromagnetische Faktor g_j oder besser der LANDÉfaktor** dafür ist (d.h. es gilt $-g_j\,\mu_B\vec J\cdot\vec H$)

$$g_j\;=\;1\;+\;\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2\,j(j+1)}\;. \tag{8}$$

* Es gilt $(\vec\sigma\cdot\vec A)(\vec\sigma\cdot\vec B)=\vec A\cdot\vec B+i\,\vec\sigma[\vec A\times\vec B\,]$

** Die Landésche Formel (8) gilt für alle möglichen Werte für j, l und s und nicht nur für $j{=}l{\pm}s$ mit $s{=}1/2$.

In der PAULIgleichung (6) noch die Kopplung zwischen $\vec{L}$ und $\vec{S}$, um Zustände mit $\vec{J}$ zu bilden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die PAULIgleichung (6)

$$\boxed{E'\,\chi_+ \;=\; \left\{\frac{1}{2\,m}\left(\vec{p}-e\,\vec{A}/c\right)^2 \;+\; e\,V \;-\; \mu_B\,\vec{\sigma}\cdot\vec{H}\right\}\,\chi_+}$$

aus der DIRACgleichung folgt, indem man die kleine Komponente χ_-, wie sie in (3') definiert ist, eliminiert, so daß eine Gleichung nur für χ_+ übrigbleibt. Die Frage ist dann, wie transformieren sich andere Operatoren, z.B. die in (14) des vorigen Abschnitt §3 definierte Geschwindigkeit $\vec{v} = c\,\vec{\alpha}$, die, wie an der Form der α–Matrizen (2) zu sehen ist, keine Matrixelemente allein zwischen den χ_+–Zuständen hat.

Zunächst gilt mit (2) für den Wert der Geschwindigkeit an der Stelle $\vec{r}$

$$\langle\,\vec{v}\,\rangle \;=\; c\,\chi_+\,\vec{\sigma}\,\chi_- \;+\; c\,\chi_-\,\vec{\sigma}\,\chi_+ \;. \tag{9}$$

Mit Gl.(3$'$) ersetzt man die zweikomponentige Wellenfunktion χ_- durch χ_+, indem man dieselbe Näherung, die zur PAULIgleichung führte, für χ_- benutzt

$$\chi_- \;\approx\; \frac{1}{2\,m\,c^2}\;\vec{\sigma}\cdot(c\,\vec{p}-e\,\vec{A})\,\chi_+ \;. \tag{3$'$}$$

Damit ist die x–Komponente der Geschwindigkeit

$$\begin{aligned}\langle\,v_x\,\rangle \;&\approx\; \frac{1}{2\,m}\;\chi_+\left\{\sigma_x\,\vec{\sigma}\cdot(\vec{p}-e\,\vec{A}/c) \;+\; \vec{\sigma}\cdot(\vec{p}-e\,\vec{A}/c)\,\sigma_x\,\right\}\chi_+ \\ &\approx\; \frac{1}{m}\;\chi_+\,(p_x-e\,A_x/c)\,\chi_+ \;.\end{aligned} \tag{9$'$}$$

Somit verwandelt sich der Operator der Geschwindigkeit $c\,\vec{\alpha}$ in

$$\vec{v} = \frac{1}{m}\;(\vec{p}-e\,\vec{A}/c) \tag{10}$$

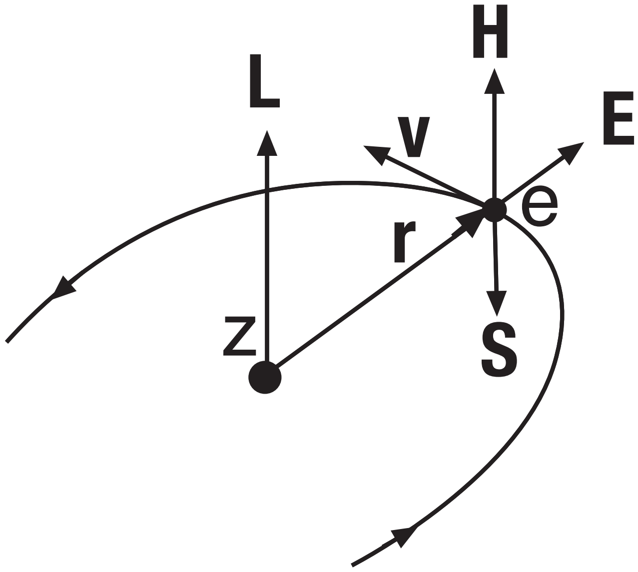
wie zu erwarten. Die Umschreibung des HAMILTONoperator hatte ein interessanteren Ergebnis, daß $g = 2$ ist, wie es für ein Elektron sein sollte. Genaugenommen ist $g \neq 2$, es ist $g = 2 + 1{,}161\cdot 10^{-3}$. Mit Hilfe der Quantenelektrodynamik lassen sich die Korrekturen berechnen, wobei $\alpha/(2\,\pi)$ die Korrektur in der niedrigste Ordnung der Feinstrukturkonstante $\alpha = e^2/(\hbar\,c)$ ist.

Die PAULIgleichung ist nicht so nützlich, weil die Spinbahn–Kopplung fehlt. Um sie zu finden, muß man noch Terme in höheren Ordnung in v/c berücksichtigen. Zunächst eine *heuristische* Herleitung der Spinbahnwechselwirkung.

§4b Spin–Bahn–Kopplung

Eine mehr oder weniger anschauliche Überlegung führt zu einer Formel für zentralsymmetrische Potentiale für Atome. Wie in der Skizze umkreist eine Elektron **e** im Abstand r den Atomkern **Z**. Das elektrische Feld $\vec{E}$ ist dort gleich $-\nabla V/e$, aber für ein zentralsymmetrisches Potential vereinfacht sich dies zu

$$\vec{E} = -\frac{\vec{r}}{r}\frac{dV}{dr} \tag{11}$$



Der Spin $\vec{S}$ des Elektrons **e** mit Geschwindigkeit v im elektrisches Feld $\vec{E}$ orientiert sich im Magnetfeld $\vec{H}$

Bewegt sich ein Elektron mit der Geschwindigkeit v durch dieses elektrische Feld, so wirkt auf sein magnetisches Moment ein Magnetfeld $\vec{H}$ der Größe

$$\vec{H} = -\frac{1}{c}\,[\,\vec{v}\times\vec{E}\,] \tag{12}$$

und damit ist die Energie zwischen Spin und Bahn des Elektrons

$$E_{SL} = -\mu_B\,\vec{\sigma}\cdot\vec{H} \qquad \text{mit} \qquad \mu_B = \frac{e\,\hbar}{2\,m\,c}\;. \tag{13}$$

In der Formel für das Bohrsche Magneton μ_B hat die Ladung des Elektrons e ein negatives Vorzeichen, so daß das Vorzeichen für die Energie E_{SL} so ist, daß sie am niedrigsten für eine antiparallele Stellung von Spin $\vec{S} = (\hbar/2)\,\vec{\sigma}$ und Magnetfeld $\vec{H}$ ist, wie in der Skizze gezeichnet.

Jetzt muß man nur noch alles einsetzen. Zuerst (11) in (12)

$$\vec{H} = -\frac{1}{c\,m\,r}\frac{dV}{dr}\,[\,\vec{r}\times\vec{p}\,]\;, \tag{12'}$$

wobei $\vec{v} = \vec{p}/m$ ersetzt worden ist, um den Drehimpuls $\vec{L} = \vec{r}\times p$ zu bekommen. Dieses effektive Magnetfeld in (13) eingesetzt, ergibt dann schließlich mit $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\,\sigma$

$$E_{SL} = \frac{e}{(m\,c)^2}\,\frac{1}{r}\,\frac{dV}{dr}\,(\vec{S}\cdot\vec{L}) \tag{14}$$

Allerdings ist der Vorfaktor zweimal so groß wie experimentell beobachtet. Die Korrektur 1/2 ist der sogenannte Thomasfaktor, den die Diracgleichung im nichtrelativistischen Grenzfall auch liefert …

Nur ist das nicht so einfach! Mit einer technischen Trick, der von FOLDY und WOUTHUYSEN[1] gefunden worden ist, läßt sich der HAMILTONoperator

$$\mathcal{H}_D = c\,\vec{\alpha}\cdot(\vec{p} - e\vec{A}/c) + \beta\, m\, c^2 + e\, V\ .$$

diagonalisieren. Gemeint ist damit, daß Terme die α–Matrizen enthalten, die große und kleine Komponenten miteinander verknüpfen, durch unitäre Transformationen U eliminiert werden können

$$U^\dagger\,\mathcal{H}_d\,U = \tag{15}$$
$$= \beta\, m\, c^2 + e\, V + \frac{1}{2m}\,\beta\,(\vec{\sigma}\cdot\vec{\pi})^2 - \frac{1}{8\,(m\,c)^2}\,[\,(\vec{\sigma}\cdot\vec{\pi}),\,[\,(\vec{\sigma}\cdot\vec{\pi}),\,e\,V\,] - \frac{1}{8\,m^3\,c^2}\,\beta\,(\vec{\sigma}\cdot\vec{\pi})^4 + \dots$$

Die Abkürzung π ist $\vec{\pi} = \vec{p} - e\vec{A}/c$ und $\vec{\sigma}$ sind die Paulimatrizen, während β und $\vec{\alpha}$ 4×4–Matrizen wie in (2) am Beginn dieses Abschnitts sind. U kann nur sukzessive konstruiert werden und hier sind alle Terme $\propto (v/c)^4$ *diagonal.* Die drei ersten Terme bilden den HAMILTONoperator der PAULIgleichung, wie bereits nachgerechnet. Man muß β durch $+1$ ersetzen, für die *Anti*teilchen oder die Lösungen mit negativer Energie wäre es -1.

Der letzte Term von (15) ist leicht zu interpretieren. Wenn man die Energie als Funktion des Impulses entwickelt,

$$E = c\,\sqrt{(m\,c)^2 + p^2} = m\,c^2 + \frac{p^2}{2\,m} - \frac{p^4}{8\,m^3\,c^2} + \dots$$

dann bekommt man dieselben Koeffizienten wie in (15). Der Term selber ist nicht schwierig auszurechnen

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{\pi})^4 = \left(\vec{\pi}^{\,2} - \frac{\hbar\, e}{c}\,\vec{\sigma}\cdot\vec{H}\right)^2 \tag{16}$$

weil es nur bis auf den Faktor $1/(2m)$ gleich der rechten Seite der Gl.(6) ist, die bis auf den Potentialterm die PAULIgleichung ist.

Der vierte Term von (15) ist derjenige, der die Spinbahnkopplung liefert,

$$[\,(\vec{\sigma}\cdot\vec{\pi}),\,[\,(\vec{\sigma}\cdot\vec{\pi}),\,V\,] = \hbar^2 \mathrm{div}\,\vec{E} - 2\,\hbar\,\vec{\sigma}\,[\,\vec{\pi}\times\vec{E}\,] \tag{17}$$

was auch nicht schwierig nachzurechnen ist. Der zweite Term auf der rechten Seite sollte die Form E_{SL} der Gl.(14) annehmen

$$E_{SL} \stackrel{?}{=} \frac{e}{2\,(m\,c)^2}\,\frac{\hbar}{2}\,\left(\vec{\sigma}\cdot\vec{L}\right)\,\frac{1}{r}\,\frac{dV}{dr} \tag{18}$$

was auch der Fall ist, den THOMASfaktor 1/2 inbegriffen.

Alle Korrekturterme, die über die PAULIgleichung hinausgehen, sind ohne das Vektorpotential

$$\mathcal{H}_{korr} = \frac{\hbar^2\, e}{8\,m^2\,c^2}\,\Delta V + \frac{1}{2\,(m\,c)^2}\,\left(\vec{S}\cdot\vec{L}\right)\,\frac{e}{r}\,\frac{dV}{dr} - \frac{p^4}{8\,m^3\,c^2}\ , \tag{19}$$

wobei der erste Term der DARWINterm ist und im zweiten, dem Spinbahnterm, ist $\vec{S} = \hbar\vec{\sigma}/2$.

[1] L. L. Foldy und S. A. Wouthuysen, Phys. Rev, 78, 29 (1958), siehe A. Messiah, Mécanique quantique, Dunod 1964.