

Kapitel 7

Relativistische Quantenmechanik

7.1 Grundlagen der Relativitätstheorie

Wir wiederholen nun kurz die allgemeinen Grundlagen der Relativitätstheorie. Die Relativitätstheorie hängt intrinsisch mit Koordinatentransformationen zusammen. Ein relativistisch korrekte Theorie muss daher per Definition invariant bezüglich Lorentztransformationen sein.

Schrödinger Gleichung und Kovarianz

Als einleitendes Beispiel betrachten wir die Schrödinger Gleichung für ein freies Teilchen,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}. \quad (7.1)$$

Transformiert man nun das Koordinatensystem auf irgendeine Art und Weise, so wird sich eine neue Wellenfunktion $\Psi'(\vec{r}',t')$ ergeben. Gilt dann nach wie vor

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{r'}\Psi'(\vec{r}',t') = i\hbar\frac{\partial\Psi'(\vec{r}',t')}{\partial t'},$$

wobei es eine eindeutige Zuordnung

$$\Psi(\vec{r},t) \iff \Psi'(\vec{r}',t')$$

geben muß, so heißt die SG — oder andere Gleichungen, auf die wir noch zu sprechen kommen — unter dieser Transformation *invariant*. In diesem Fall mißt also ein Beobachter im “gestrichenen” Koordinatensystem die gleiche Physik wie ein Beobachter im “ungestrichenen”.

Transformationen

Folgende Transformationen sind von Interesse:

- Galilei-Transformation

Die neuen (gestrichenen) Koordinaten ergeben sich aus den alten durch

$$x' = x - vt, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = t,$$

woraus

$$p'_x = p_x - mv, \quad p'_y = p_y, \quad p'_z = p_z.$$

folgt.

- Rotationen

Es gilt

$$\vec{r}' = R\vec{r},$$

wobei R eine orthogonale Matrix ist.

- Lorentz-Transformation

Vierer-Vektoren, wie $(x_\mu) = (ct, -\vec{x})$ transformieren sich wie

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad ct' = \frac{ct - vx/c}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Schon allein die Tatsache, daß in der Schrödinger-Gleichung Zeit- und Ortsableitungen nicht in der gleichen Ordnung auftreten, führt zu dem Schluß, daß sie nicht Lorentz-invariant sein kann. Zusammengefasst schreibt man die Lorentz-Transformation als

$$x'_\mu = \Lambda_\mu^\nu x_\nu, \quad (7.2)$$

wobei Λ_μ^ν die Matrix für die Lorentz-Transformation ist und die Summenkonvention gilt: Über gleiche Indizes wird summiert.

Ko- und kontravariante Vierer-Vektoren

Als *Vierer-Vektoren* bezeichnet man eine Vektor welcher sich unter einer Lorentz-Transformation wie (7.2) transformiert. Kein Vierer-Vektor ist z.B. $(ct, -x, -y, z^2)$. Typische Vierer-Vektoren sind

$$(x_\mu) = (ct, -\vec{x}), \quad (x^\mu) = (ct, \vec{x}), \quad (p_\mu) = (E/c, -\vec{p})$$

$$\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu}, \quad (\partial_\mu) = \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \vec{\nabla} \right), \quad (j^\mu) = (c\rho, \vec{j}), \quad (A^\mu) = (\Phi, \vec{A}),$$

dabei ist x_μ kovariant und x^μ kontravariant ist.

Metrischer Tensor

Der Zusammenhang zwischen ko- und kontravarianten Tensoren wird via

$$(g_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad x_\mu = g_{\mu\nu} x^\nu \quad (7.3)$$

durch den metrischen Tensor g gegeben.

Relativistische Beziehungen

Es gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\partial_\mu j^\mu = 0, \quad \dot{\rho} + \nabla \cdot \vec{j} = 0, \quad (7.4)$$

sowie die Energie-Impuls-Beziehung

$$p^\mu p_\mu = (mc)^2, \quad E^2/c^2 - \vec{p}^2 = m^2 c^2. \quad (7.5)$$

Der d'Alembert-Operator

$$\square \equiv \partial^\mu \partial_\mu = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \quad (7.6)$$

ist als Skalar Lorentz-invariant und daher von zentraler Bedeutung für die relativistische Quantenmechanik.

Relativistischen Korrespondenzprinzip

Es gilt das relativistische Korrespondenzprinzip

$$i\hbar\partial_\mu \longleftrightarrow p_\mu, \quad i\hbar\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \vec{\nabla}\right) \longleftrightarrow (E/c, -\vec{p}) \quad (7.7)$$

denn

$$E \longleftrightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} \longleftrightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}.$$

Kopplung an äußere Felder

Die Einführung elektromagnetischer Felder geschieht wegen

$$(\partial_\mu) = \left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \vec{\nabla}\right) \quad (A_\mu) = (\Phi, -\vec{A})$$

durch die Substitutionen $i\hbar\partial_\mu \rightarrow i\hbar\partial_\mu - \frac{e}{c}A_\mu$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\Phi(\vec{r}), \quad \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}) \quad (7.8)$$

über die Potentiale \vec{A} und Φ . Hierbei ist wie früher schon zu beachten, daß e die Teilchenladung mit Vorzeichen ist, d. h. für das Elektron gilt $e = -|e|$.

7.2 Die Klein-Gordon-Gleichung

7.2.1 Herleitung der Klein-Gordon-Gleichung

Der Schrödinger-Gleichung liegt die nicht-relativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

zugrunde. Um zu einer relativistisch korrekten Formulierung der Quantenmechanik zu kommen, muß man jedoch von der relativistische Energie-Impuls-Beziehung (7.5)

$$p_\mu p^\mu = m^2 c^2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{E^2 = c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4} \quad (7.9)$$

ausgehen. Unter Anwendung des relativistischen Korrespondenzprinzips (7.7), $i\hbar\partial_\mu \leftrightarrow p_\mu$, gelangt man sofort zur *Klein-Gordon-Gleichung*

$$\left(\underbrace{-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \Delta}_{=-\square} - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2}\right)\Psi(\vec{r}, t) = 0, \quad (7.10)$$

die man auch kurz als

$$\boxed{(\square + \mu^2) \psi(\vec{r}, t) = 0} \quad (7.11)$$

schreibt, mit

$$\frac{1}{\mu} = \frac{\hbar}{mc}, \quad (\text{Compton - Wellenlänge}).$$

.

Lorentz-Invarianz der Klein-Gordon Gleichung

Der große Vorteil der Klein-Gordon Gleichung (7.11) liegt in der Tatsache, daß der d'Alembert-Operator Lorentz-invariant ist. Damit ist die Klein-Gordon-Gleichung invariant unter Lorentz-Transformationen. Ebene Wellen der Form

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar}$$

sind Lösungen von (7.10), und Einsetzen liefert wieder die Impuls-Energie-Beziehung (7.9).

7.2.2 Diskussion der Klein-Gordon-Gleichung

Lösungen mit positiver und negativer Energie

Die Klein-Gordon Gleichung ist *zweiter Ordnung in der Zeit*, d. h. zur exakten Lösung müssen sowohl die Wellenfunktion zum Anfangszeitpunkt $\psi(\vec{r}, t = t_0)$ als auch ihre Zeitableitung $\partial\psi(\vec{r}, t = t_0)/\partial t$ in allen Raumpunkten bekannt sein.

In der Quantenmechanik geht man jedoch davon aus, dass die gesamte Zeitentwicklung allein aus $\psi(\vec{r}, t = t_0)$ bestimmt wird, so wie bei der Schrödinger-Gleichung. Um dieses zu erreichen, muss man mittels

$$\psi = \varphi + \chi, \quad \Phi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (7.12)$$

eine zwei-komponentige Wellenfunktion Φ einführen. Da die ursprüngliche Wellenfunktion ψ in (7.12) durch φ und χ überbestimmt ist, kann man noch eine Bedingung fordern. Mit

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = mc^2(\varphi - \chi) \quad (7.13)$$

erreicht man, dass aus der Klein-Gordon-Gleichung (7.11)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial\varphi}{\partial t} &= -\frac{\hbar}{2m} \Delta(\varphi + \chi) + mc^2\varphi \\ i\hbar \frac{\partial\chi}{\partial t} &= +\frac{\hbar}{2m} \Delta(\varphi + \chi) - mc^2\chi \end{aligned} \quad (7.14)$$

folgt. Damit erhalten wir für Φ formal Differentialgleichungen erster Ordnung. Zur Interpretation später mehr. Wir bemerken an dieser Stelle, dass φ offensichtlich Lösungen mit positiver Energie und χ Lösungen mit negativer Energie beschreiben, was man sofort einsieht wenn man Lösungen in der Form ebenere Wellen $\sim e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et/\hbar)}$ betrachtet.

Kontinuitätsgleichung

Um die Kontinuitätsgleichung für die Klein-Gordon-Gleichung zu erhalten, multipliziert man

(7.10) von links mit ψ^* und die zu (7.10) komplex konjugierte Gleichung von links mit ψ . Durch Subtraktion ergibt sich

$$\psi^* \left(-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \Delta - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi - \psi \left(-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \Delta - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi^* = 0.$$

Hieraus folgt

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left[\psi \frac{\partial}{\partial t} \psi^* - \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi \right] + \vec{\nabla} \cdot \left[\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right] = 0. \quad (7.15)$$

Diese Gleichung können wir als Kontinuitätsgleichung für die Klein-Gordon-Gleichung interpretieren, wenn wir

- die Ladungsdichte $\rho(\vec{r}, t)$ via

$$\rho(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left[\psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right] \quad (7.16)$$

definieren (Begründung weiter unten) und

- die Stromdichte $\vec{j}(\vec{r}, t)$ via

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} \left[\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right].$$

Mit diesen Definitionen erhält (7.15) mit

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (7.17)$$

die Form einer Kontinuitätsgleichung, aus welcher der Erhaltungssatz

$$\int \rho(\vec{r}, t) d^3 r = \text{const.}, \quad (7.18)$$

folgt. Allerdings ist ρ nicht überall notwendig positiv, kann also nicht als Teilchendichte interpretiert werden.

Relativische Beschreibung geladener Bosonen

Wir verwenden die zweikomponentige Darstellung (7.12) und (7.13) und schreiben die Ladungsdichte ρ , Gl. (7.16) wie folgt um:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, t) &= \frac{1}{2mc^2} \left[(\varphi^* + \chi^*) mc^2 (\varphi - \chi) + (\varphi + \chi) mc^2 (\varphi^* - \chi^*) \right] \\ &= \varphi \varphi^* - \chi \chi^*. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Diskussion:

- Damit können wir ρ und \vec{j} als Ladungsdichte und Stromdichte von *geladenen Teilchen* interpretieren, wobei φ und χ die Wellenfunktionen für Teilchen mit positiver und negativer Ladung sind.

Der Erhaltungssatz (7.18) ist in dieser Interpretation äquivalent zur Erhaltung der Gesamtladung.

- In der Klein-Gordon-Gleichung ist der Spin nicht enthalten und kann auch für Spin-1/2 nicht relativistisch eingeführt werden.

Klein-Gordong-Gleichung können also geladene Bosonen, wie z.B. Mesonen, beschrieben werden.

Relativistische Beschreibung von Elektronen

Unser Ziel ist die relativistische Beschreibung eines *spinbehafteten* Teilchens, des Elektrons. Da der Spin nicht konsistent in die Klein-Gordon-Gleichung aufgenommen werden kann, ist sie also zu diesem Zweck ungeeignet.

7.3 Die Dirac-Gleichung

Problemstellung

Wir stellen die die Forderung, daß die Gleichung zur Beschreibung des Elektrons die Form

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (7.20)$$

haben soll, ähnlich wie die Klein-Gordon-Gleichung (7.14) in der Form von Differentialgleichung welche linear in der Zeit sind. Wir möchten Wellenfunktionen ψ und einen Hamiltonoperator H mit den folgenden Eigenschaften:

- Invarianz
Die Gleichung (7.20) soll invariant unter Lorentz-Transformationen sein.
- Spin
Die Gleichung (7.20) soll Teilchen mit Spin-1/2 beschreiben. Die Klein-Gordon-Gleichung hat Lösungen mit positiver und mit negativer Energie, die Wellenfunktion hat also 2 Komponenten. Nehmen wir den Spin hinzu dann vermuten wir, dass die Wellenfunktion ψ in (7.20) 4 Komponenten haben wird.
- Nicht-relativistischer Grenzfall
Die Gleichung (7.20) soll im nicht-relativistischen Grenzfall in die übliche Schrödinger-Gleichung übergehen.
- Teilchendichten
Wir verlangen, dass $\psi^* \psi$ die Dichte von Elektronen beschreibt, also positiv definit ist, wie im nicht-relativistischen Grenzfall.

Dirac-Gleichung

Da x^μ und $\partial/\partial x^\mu$ Vierervektoren bilden, machen wir den Ansatz das H nur *erste räumliche Ableitungen* enthält:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2) \psi, \quad \boxed{H = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2}, \quad (7.21)$$

mit

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad \text{und} \quad \vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3), \beta \text{ Matrizen.}$$

Die Wellenfunktion ψ ist ein n -Tupel von Einzelfunktionen, die in Form einer Spaltenmatrix angeordnet sind. Die Dimensionen und das genaue Aussehen der Matrizen werden später noch festgelegt. Gleichung (7.21) ist die *Dirac-Gleichung*.

Dirac-Gleichung in Komponentenschreibweise

Um Mißverständnisse bei der Interpretation von (7.21) zu vermeiden, sei hier die ausführliche Komponentenschreibweise angegeben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_\mu = \sum_\nu \left(c \sum_i (\alpha_i)_{\mu\nu} p_i + mc^2 \beta_{\mu\nu} \right) \psi_\nu$$

Die ebenen Wellen

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et/\hbar)}$$

sind Lorentz-invariant und sollen wieder Lösungen von (7.21) sein. Einsetzen liefert mit

$$\boxed{\left[(c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2) - E \right] A = 0} \quad (7.22)$$

eine Bestimmungsgleichung für die Dirac-Matrizen $\vec{\alpha}$ und β . Die Dirac-Gleichung (7.21) soll Lorentz-Form-invariant sein, die Dirac Matrizen sind daher Konstanten und nicht von Ort, Zeit oder Impuls abhängig.

Bestimmungsgleichung für die Dirac-Matrizen

Wie müssen die Matrizen α_i und β aussehen, damit (7.22) auf die relativistische Energie-Impuls Beziehung (7.9) führt?

Gleichung (7.22) ist ein lineares Eigenwertproblem für die Spaltenmatrix A . Durch Multiplikation von links mit $[H + E]$ bekommt man die Bestimmungsgleichung

$$(H^2 - E^2)A = 0,$$

da H mit E vertauscht. Dies soll für alle Eigenvektoren A gelten. Außerdem gilt die relativistische Energie-Impuls-Beziehung, so daß sich die Gleichung

$$E^2 = (c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2)^2 \stackrel{!}{=} c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4$$

ergibt, die in Komponenten ausgeschrieben so lautet:

$$\begin{aligned} E^2 &= c^2 \left(\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 (\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i) p_i p_k + mc \sum_{i=1}^3 (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i) p_i + \beta^2 m^2 c^2 \right) \\ &\stackrel{!}{=} c^2 (\vec{p}^2 + m^2 c^2) \end{aligned} \quad (7.23)$$

In der Mitte steht eine Matrix, also sind die linke und rechte Seite als Vielfache einer Einheitsmatrix zu verstehen. Bei dieser Gleichung wurde verwendet, daß $\vec{\alpha}$ und β als konstante Matrizen mit \vec{r} , \vec{p} und t kommutieren.

Anti-Kommutatoren

Die Dirac-Matrizen $\vec{\alpha}$ und β sind Konstanten. Um die relativistische Energie-Impuls-Beziehung zu erfüllen, muß laut (7.23) gelten:

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 2\delta_{ik} \quad (7.24)$$

$$\alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 0 \quad (7.25)$$

$$\beta^2 = 1 \quad (7.26)$$

Aus (7.26) und aus (7.24), für $i = k$, folgt

$$\alpha_i \alpha_i = 1, \quad \alpha_i = \alpha_i^{-1} \quad \beta = \beta^{-1} .$$

Alle vier Dirac-Matrizen sind gleich ihrem eigenen Inversen. Gl. (7.24) und (7.25) kann man auch kompakter schreiben:

$$[\alpha_i, \alpha_k]_+ = 2\delta_{ik}, \quad [\alpha_i, \beta]_+ = 0$$

Die Klammer $[\cdot, \cdot]_+$ heißt *Antikommutator*. Sie ist definiert durch

$$[A, B]_+ \equiv AB + BA .$$

Die vier gesuchten Matrizen antikommutieren also paarweise und ihre Quadrate sind gleich **1**.

Dimension der Dirac-Matrizen

Die Matrizen haben *gerade Dimension*. Es gilt nämlich wegen (7.25)

$$\beta \alpha_i = -\alpha_i \beta = (-1) \alpha_i \beta . \quad (7.27)$$

Bildet man von beiden Seiten die Determinante, so ergibt sich

$$\det \beta \det \alpha_i = (-1)^N \det \alpha_i \det \beta ,$$

und da alle Matrizen ihre eigenen Inversen und somit nicht singular sind, folgt

$$(-1)^N = 1 ,$$

d. h. N , die Dimension der Matrizen, ist gerade.

Spur der Dirac-Matrizen

Die Matrizen sind *spurlos*. Aus (7.27) bekommt man durch Multiplikation mit $\alpha_i^{-1} = \alpha_i$ von links und Spurbildung

$$\text{Sp}(\alpha_i \beta \alpha_i) = \text{Sp}(\alpha_i \alpha_i \beta) = \text{Sp}(\beta) = \text{Sp}(-\beta) ,$$

Analoges für die α_i durch Multiplikation mit β von rechts.

Explizite Form der Dirac-Matrizen

Die Gleichungen (7.24) bis (7.26) sind zur eindeutigen Bestimmung nicht ausreichend, man

hat noch einige Freiheiten. Deshalb wählen wir β *diagonal*. Da die Quadrate aller vier Matrizen gleich $\mathbf{1}$ sind, müssen nach dem Determinanten-Multiplikationssatz ihre Eigenwerte ± 1 betragen. Wir wählen für β die Form

$$\beta = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & \cdots & & & \\ 0 & \ddots & & & & 0 \\ \vdots & & 1 & & & \\ \hline & & & -1 & & \vdots \\ 0 & & & & \ddots & 0 \\ & & & \cdots & 0 & -1 \end{array} \right).$$

Die Matrix β kann kein Vielfaches von $\mathbf{1}$ sein, sonst würde sie nicht mit den α_i antikommutieren. Aus der Spurlosigkeit folgt, daß die beiden diagonalen Blöcke gleiche Dimension haben. Sei diese Dimension gleich n .

- Für $N = 2n = 2$ kennt man vier linear unabhängige Matrizen, nämlich die drei Pauli-Matrizen¹ und die Einheitsmatrix. Jede 2×2 -Matrix kann als Linearkombination dieser vier Matrizen geschrieben werden. Dann läßt sich leicht zeigen, daß die einzige Matrix, die mit den Pauli-Matrizen antikommutiert, die Nullmatrix ist.
- Also müssen die α_i und β mindestens die Dimension vier haben. Matrizen, die den geforderten Relationen (7.24) bis (7.26) genügen, sind

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (7.28)$$

da $\sigma_i^2 = 1$ und $\sigma_i \sigma_k + \sigma_i \sigma_k = 2\delta_{ik}$. Die gefundenen Dirac-Matrizen sind hermitisch, $\alpha^* = \alpha^t$ und der Dirac-Hamilton-Operator (7.21) somit auch. Als 4×4 -Matrizen ausgeschrieben ist $\vec{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Wir verlangen, daß die gesuchten Matrizen möglichst niedrigen Rang haben sollen, also nimmt man die gefundene Lösung (7.28) als gegeben hin. Die Wellenfunktion ψ hat also *vier Komponenten*.

¹Die Pauli-Matrizen sind: $\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Es gilt $\sigma_1 \sigma_2 = i\sigma_3$ zyklisch.

7.3.1 Wahrscheinlichkeits-Ströme und -Dichten

Die zur Dirac-Gleichung adjungierte Gleichung lautet

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^\dagger = (H\psi)^\dagger. \quad (7.29)$$

Mit

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{bmatrix}, \quad \text{und} \quad \psi^\dagger = [\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*],$$

gilt die Identität

$$\psi^\dagger\psi = \sum_i \psi_i^*\psi_i.$$

Wahrscheinlichkeitsdichte

Wir definieren die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\vec{r}, t) \equiv \psi^\dagger\psi = \sum_i \psi_i^*\psi_i,$$

welche positive definit ist und demnach als Teilchendichte interpretiert werden kann. Nun gilt

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = \dot{\psi}^\dagger\psi + \psi^\dagger\dot{\psi} \stackrel{(7.29)}{=} \frac{1}{i\hbar} \left(-(H\psi)^\dagger\psi + \psi^\dagger H\psi \right),$$

wobei wir (7.29) benutzt haben. Wir setzen nun (7.21) für H ein:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho} &= \psi^\dagger \left(c\vec{\alpha} \cdot \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} + \beta mc^2 \right) \psi - \left(\frac{\hbar}{-i}c\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla}\psi^\dagger) + \beta mc^2\psi^\dagger \right) \psi \\ &= c\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \cdot (\psi^\dagger\vec{\alpha}\psi). \end{aligned}$$

Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Wir definieren nun die dreier- und die vierer-Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\vec{j} \equiv c\psi^\dagger\vec{\alpha}\psi, \quad (j^\mu) = (c\rho, \vec{j}), \quad (7.30)$$

und erhalten damit die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad \partial_\mu j^\mu = 0. \quad (7.31)$$

Mit der Kontinuitätsgleichung (7.31) ist die Interpretation von $\psi^\dagger\psi$ als Teilchendichte konsistent.

7.3.2 Lösung der Dirac-Gleichung für freie Teilchen

Wie bereits erwähnt, sind die ebenen Wellen ($m = 1, \dots, 4$)

$$\psi_{\vec{k}}^m(\vec{r}) = A_{\vec{k}}^m e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - Et/\hbar)}$$

Lösungen der Dirac-Gleichung (7.21). Es erweist sich als günstig, die vierkomponentige Amplitude $A_{\vec{k}}^m$ in obere und untere Komponentenpaare aufzuteilen. In Vektorschreibweise wird das

$$A_{\vec{k}} = \begin{bmatrix} a(\vec{k}) \\ b(\vec{k}) \end{bmatrix}, \quad a(\vec{k}) = \begin{bmatrix} a_1(\vec{k}) \\ a_2(\vec{k}) \end{bmatrix}, \quad b(\vec{k}) = \begin{bmatrix} b_1(\vec{k}) \\ b_2(\vec{k}) \end{bmatrix}. \quad (7.32)$$

Eigenwertproblem

Einsetzen von $\psi_{\vec{k}}^m(\vec{r})$ in die Dirac-Gleichung (7.21) ergibt das Eigenwertproblem

$$EA_{\vec{k}} = (\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{k} + \beta mc^2) A_{\vec{k}}. \quad (7.33)$$

Unter Verwendung der Darstellung (7.28) für die Dirac-Matrizen und (7.32) erhalten wir für die Komponenten damit

$$Ea(\vec{k}) = \hbar c (\vec{\sigma} \cdot \vec{k}) b(\vec{k}) + mc^2 a(\vec{k}) \quad (7.34)$$

$$Eb(\vec{k}) = \hbar c (\vec{\sigma} \cdot \vec{k}) a(\vec{k}) - mc^2 b(\vec{k}) \quad (7.35)$$

Das sind vier lineare, gekoppelte, homogene Gleichungen für die Koeffizienten $a(\vec{k})$ und $b(\vec{k})$.

Lösungen mit positiven und negativen Energien

Wir lösen (7.35) nach b auf und setzen den Ausdruck in (7.34) ein,

$$b(\vec{k}) = \frac{\hbar c (\vec{\sigma} \cdot \vec{k})}{E + mc^2} a(\vec{k}) \quad (E^2 - m^2 c^4) a = \hbar^2 c^2 (\vec{\sigma} \cdot \vec{k})^2 a = \hbar^2 c^2 \vec{k}^2 a,$$

wobei wir die allgemeine Beziehung

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{u})(\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) = \vec{u} \cdot \vec{v} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{u} \times \vec{v}) \quad (7.36)$$

mit $\vec{u} = \vec{v} = \vec{k}$ verwendet haben. Damit erhalten wir

$$E^2 = c^2 (\hbar^2 \vec{k}^2)^2 + m^2 c^4, \quad \boxed{E = \pm \sqrt{c^2 (\hbar^2 \vec{k}^2)^2 + m^2 c^4}} \quad (7.37)$$

für die Eigenenergien. Bemerkenswerterweise gibt es Lösungen mit negativen Energien, was man a priori für freie Teilchen nicht erwarten würde.

Um diesen Sachverhalt genauer zu analysieren untersuchen wir nun die Form der Eigenfunktionen und unterscheiden wir die Fälle $E > 0$ und $E < 0$.

Lösungen mit positiver Energie: Teilchen $E = +\sqrt{(c\vec{p})^2 + (mc^2)^2}$

Wir werden hier $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Man legt in (7.35) a fest und löst nach b auf. Für a wählt man geschickterweise $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ bzw. $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$. Die Lösungen für $A_{\vec{k}}$ lauten dann

$$A_{\vec{k}}^{+, \uparrow} = N \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{c\vec{\sigma}\cdot\vec{p}}{E+mc^2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}, \quad A_{\vec{k}}^{+, \downarrow} = N \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c\vec{\sigma}\cdot\vec{p}}{E+mc^2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{bmatrix}, \quad (7.38)$$

Es muß geprüft werden, inwieweit die gefundenen Lösungen normierbar sind, also N bestimmbar ist. Wir berechnen dazu

$$\begin{aligned} (A_{\vec{k}}^{+, \uparrow})^\dagger (A_{\vec{k}}^{+, \uparrow}) &= N^2 \left(1 + 0 + \frac{c^2(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})^2}{(E+mc^2)^2} + 0 \right) \\ &= \frac{N^2}{(E+mc^2)^2} \left(E^2 + 2Emc^2 + \underbrace{m^2c^4 + c^2\vec{p}^2}_{E^2} \right) \\ &= \frac{N^2}{(E+mc^2)^2} 2E(E+mc^2) = \frac{2E}{E+mc^2} N^2. \end{aligned}$$

Also setzt man

$$N = \sqrt{\frac{E+mc^2}{2E}},$$

und die Wellenfunktion ist normiert. Wegen $E > 0$ ist dieses immer möglich.

Teilchen im nicht-relativistischen Grenzfall

Im Fall $E > 0$ ist folgendes zu beachten: Die oberen beiden Komponenten von $A_{\vec{k}}$ sind viel größer als die unteren beiden, denn es gilt

$$\frac{c\vec{\sigma}\cdot\vec{p}}{E+mc^2} \approx \frac{cp}{mc^2} \approx \frac{cmv}{mc^2} = \frac{v}{c} \ll 1 \quad (7.39)$$

wobei wir $p \approx mv$ approximiert haben, für eine nicht-relativistische Geschwindigkeiten v .

Lösungen mit negativer Energie: Antiteilchen $E = -\sqrt{(c\vec{p})^2 + (mc^2)^2}$

Hier kann in (7.34) b festgelegt und a bestimmt werden. Das führt auf die Lösungen

$$A_{\vec{k}}^{-, \uparrow} = N \begin{bmatrix} \frac{c\vec{\sigma}\cdot\vec{p}}{E-mc^2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad A_{\vec{k}}^{-, \downarrow} = N \begin{bmatrix} \frac{c\vec{\sigma}\cdot\vec{p}}{E-mc^2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (7.40)$$

Jetzt sind aber die *unteren* Komponenten dominant gegenüber den oberen! Der Normierungsfaktor ist in diesem Fall gleich

$$N = \sqrt{\frac{E-mc^2}{2E}},$$

also identisch mit jenem für $E > 0$.

Vertauscht man also in den Lösungen für $E > 0$ die oberen mit den unteren Komponenten und ersetzt gleichzeitig \vec{k} durch $-\vec{k}$, dann bekommt man die Lösungen für $E < 0$ auch direkt.

Antiteilchen - Positronen

Diracs Leistung bestand vor allem darin, die Lösungen mit negativer Energie nicht als physikalisch unsinnig abzutun. Er postulierte, daß zu diesen Zuständen eine bisher nicht beobachtete Art von Teilchen gehöre, sogenannte *Antiteilchen*.

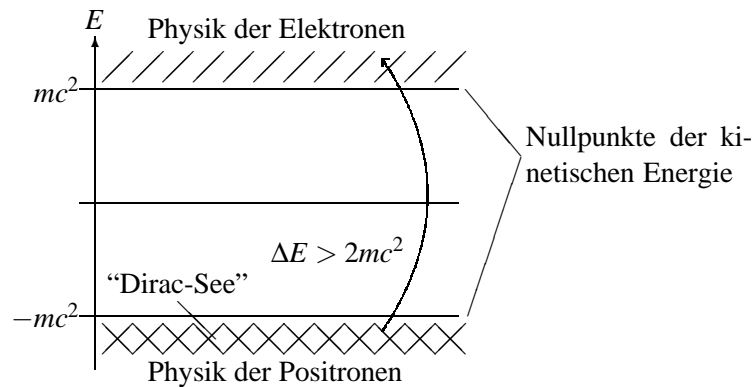


Abbildung 7.1: Zur Dirac-Theorie der Positronen.

- Dirac-See
Die Zustände negativer Energie kann man sich als aufgefüllt vorstellen ("Dirac-See"), was auch aufgrund des Fermi-Prinzips die Erklärung dafür liefert, daß nicht alle Elektronen früher oder später in den Bereich negativer Energie zurückfallen.
- Positronen
Mit *Positron* bezeichnet man das Antiteilchen des Elektrons. Es ist identisch mit einem Loch im Dirac-See, also einem nicht-besetzten Zustand negativer Energie. Damit ist die Ladung des Positrons $+|e|$.
- Paarerzeugung
Der Prozeß der Paarerzeugung kann dann so erklärt werden, daß unter Aufwendung einer Energie größer $2mc^2$ ein Teilchen aus dem Dirac-See gelöst und in die Region positiver Eigenwerte gehoben wird. Es bleibt ein "Loch" zurück, das *Positron*. Beträgt die aufgewandte Energie genau $2mc^2$, so ruhen die Teilchen nach ihrer Erzeugung, da keine Energie mehr übrig ist, die in einen Impuls gesteckt werden könnte.

7.3.3 Dirac-Gleichung im Zentralfeld

Laut (7.8) wird das Zentralpotential $\varphi(r)$ durch

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi(r) \right) \psi = \left(c\vec{\alpha} \cdot \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + \beta mc^2 \right) \psi$$

in der Dirac-Gleichung berücksichtigt. Um eine zeitfreie Gleichung zu erhalten, macht man den Separationsansatz

$$\psi = \phi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar},$$

der auf das Eigenwertproblem

$$\left(\underbrace{c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2}_{=:H_0} + e\varphi \right) \phi = E\phi$$

führt.

Dreier-Drehimpuls ist keine Erhaltungsgrösse

Wir wollen nun untersuchen, ob der Drehimpuls mit dem Dirac-Hamiltonian vertauscht, also eine Erhaltungsgrösse ist, mit

$$\vec{L} \equiv \vec{r} \times \vec{p}, \quad L_i = \varepsilon_{ijk} r_j p_k, \quad [L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k.$$

Zunächst gilt für $i = 1, 2, 3$

$$[L_i, \varphi] = 0, \quad \text{da} \quad \varphi(\vec{r}) = \varphi(r).$$

Weiterhin ist (mit Summationskonvention)

$$\begin{aligned} [L_i, H] &= [\varepsilon_{ijk} r_j p_k, c\alpha_l p_l] \\ &= \varepsilon_{ijk} c\alpha_l [r_j p_k, p_l] = \varepsilon_{ijk} c\alpha_l [r_j, p_l] p_k = \varepsilon_{ijk} c\alpha_l i\hbar \delta_{jl} p_k = i\hbar c \varepsilon_{ilk} \alpha_l p_k \\ &= i\hbar c (\vec{\alpha} \times \vec{p})_i. \end{aligned} \quad (7.41)$$

Der Dreier-Impuls \vec{L} vertauscht also nicht mit dem Dirac-Hamiltonian und ist damit keine Erhaltungsgrösse.

Gesamt-Drehimpuls

Wir betrachten nun die Vertauschungsrelation des Spin-Operators $\vec{\sigma}'$,

$$\vec{\sigma}' = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix},$$

mit dem Dirac-Hamiltonian. Mit (7.28) gelten Relationen

$$[\vec{\sigma}', \beta] = 0, \quad [\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk} \sigma_k, \quad [\sigma'_i, \alpha_j] = 2i\varepsilon_{ijk} \alpha_k.$$

Für den Kommutator mit dem Hamiltonian finden wir nun

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2} [\sigma'_i, H] &= \frac{\hbar c}{2} [\sigma'_i, \vec{\alpha} \cdot \vec{p}] = \frac{\hbar c}{2} [\sigma'_i, \alpha_l] p_l \\ &= i\hbar c \varepsilon_{ilk} \alpha_k p_l = -i\hbar c (\vec{\alpha} \times \vec{p})_i \\ &\equiv -[L_i, H], \end{aligned} \quad (7.42)$$

wobei wir mit (7.41) verglichen haben.

Gesamt-Drehimpuls

Wir können das Ergebnis (7.42) als

$$\left[\frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}' + \vec{L}, H \right] = 0$$

umschreiben. Es gibt also eine neue Erhaltungsgröße, die einer Drehimpulsalgebra gehorcht. Man definiert den *Gesamt-Drehimpuls*

$$\vec{J} \equiv \vec{L} + \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}' = \vec{L} + \vec{S}' . \quad (7.43)$$

Für \vec{J} gilt

$$[\vec{J}, H] = 0, \quad [J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k . \quad (7.44)$$

Somit lassen sich die Eigenzustände von H nach J^2 und J_z klassifizieren, und es gibt eine neue gute Drehimpuls-Quantenzahl j .

Relativistische Fermionen und das Spin-Statistik-Theorem

Aus (7.44) lassen sich einige Schlüsse ziehen.

- Der Gesamtdrehimpuls (7.43) ist die relativistische Verallgemeinerung des nicht-relativistischen Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ für Spinoren. Die Dirac Gleichung beschreibt also Teilchen mit Spin-1/2, also Fermionen.
- Die beiden Lösungen mit positiver Energie (7.38), und ebenso die für die Antiteilchen Zustände (7.40) entsprechen somit den \uparrow, \downarrow Spin-Zuständen, was wir notations-mäßig schon vorweggenommen hatten.
- Man kann das Ergebnis auch so interpretieren: Aus (7.41) folgt, dass sich keine relativisch-invariante Quantenmechanik für spinlose Fermionen formulieren läßt. Fermionen müssen also notwendigerweise eine Spin haben, im Einklang mit dem *Spin-Statistik-Theorem*.

Als Korollar folgt zudem, dass die Spin-Bahn-Kopplung in der Dirac-Gleichung enthalten ist, was wir noch näher untersuchen werden.

Energieniveaus

Die Energieniveaus für ein Elektron im Coulomb-Potential

$$e\varphi(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r}$$

ergeben sich aus der Lösung der Dirac-Gleichung zu

$$E_{nj} = mc^2 \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n - (j + \frac{1}{2}) + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - Z^2\alpha^2}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (7.45)$$

mit

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad j = l \pm 1/2, \quad 0 \leq l < n, \quad n \in \mathcal{N},$$

wobei wir für die Rechnung auf die Literatur verweisen. Die Energie ist über der Magnet-Quantenzahl j vollständig entartet, die Entartung beträgt $2j + 1$.

Nicht-relativistischen Grenzfall

Um den nicht-relativistischen Limes zu erhalten, entwickelt man E_{nj} nach $(Z\alpha)^2$:

$$E_{nj} \approx mc^2 \left(1 - \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} \left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \right) \quad (7.46)$$

In erster Ordnung in $(Z\alpha)^2$ bekommt man also die Eigenwerte aus der Schrödinger-Gleichung zurück (verziert mit der Ruheenergie mc^2).

Fall hoher Kernladungszahlen

Wir bemerken: Für $j = 1/2$, d. h. $l = 0$, und $Z > 137$ wird das Argument der Wurzel in (7.45) negativ. In diesem Fall kann es also keine elektronischen Zustände in der S-Schale ($j = 1/2$) geben.

7.3.4 Nicht-relativistischer Grenzfall der Dirac-Gleichung

Wir wollen nun untersuchen ob die Dirac-Gleichung im nicht-relativistischem Grenzfall mit der uns bekannten Schrödinger-Gleichung übereinstimmt und welche Form die Korrekturen haben.

Zweier-Spinoren

Zunächst gilt es, die sog. nicht-relativistische Pauli-Gleichung herzuleiten. Die Dirac-Gleichung fordert vierkomponentige Spinoren, die Pauli-Gleichung kommt jedoch mit zwei Komponenten aus. Da, wie früher schon gezeigt, im nicht-relativistischen Limes immer zwei Komponenten des Dirac-Spinors die anderen beiden dominieren (s. S. 112), versuchen wir, die Dirac-Gleichung in eine Gleichung für Zweier-Spinoren überzuführen. Dazu schreibt man zunächst den Dirac-Spinor als

$$\Psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix}, \quad (7.47)$$

wobei ϕ und χ Zweier-Spinoren sind, analog zu der Aufteilung der Amplituden ebener Wellen (7.32).

Pauli-Gleichung

Die Dirac-Gleichung (7.21) zerfällt mit (7.47) in zwei gekoppelte Gleichungen wie schon früher (7.33), allerdings lassen wir nun beliebige elektromagnetische Potentiale zu:

$$E\phi = c\vec{\sigma} \cdot \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \chi + (V + mc^2)\phi \quad (7.48)$$

$$E\chi = c\vec{\sigma} \cdot \underbrace{\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A} \right)}_{\equiv \vec{\pi}} \phi + (V - mc^2)\chi \quad (7.49)$$

Dabei ist $V = e\phi$ und $\vec{\pi} = \vec{p} - e\vec{A}/c$ der kanonische Impuls.

²In der QED wird gezeigt, daß α ein Maß für die Kopplungsstärke des elektromagnetischen Feldes an elektrisch geladene Materie ist. Deswegen ist $Z\alpha$ hier der geeignete Entwicklungsparameter. Die Kleinheit von α macht eine störungstheoretische Behandlung von elektromagnetischen Wechselwirkungen erst praktikabel [14].

Relativistische Korrekturen für Teilchen

Betrachtet man den Fall $E > 0$, so dominieren die oberen Komponenten, d. h.

$$\chi \sim \frac{v}{c} \phi,$$

siehe (7.39). Das Ziel ist also die Herleitung einer Gleichung für ϕ . Das χ klein ist, können wir die unteren Komponenten ϕ störungstheoretische eliminieren und somit einen effektiven Hamiltonian für die Wellefunktion ϕ der Elektronen erhalten.

Entwicklung von χ in v/c

Wir suchen nun zunächst einen Ausdruck für die unteren Komponenten χ in erster Näherung in v/c , welchen wir dann in einem zweiten Schritt in (7.48) einsetzen lässt. Dazu addieren wir in (7.49) links wie rechts $2mc^2\chi$,

$$(E + 2mc^2)\chi = c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}\phi + (V + mc^2)\chi, \quad 2mc^2\chi = c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}\phi + (V + mc^2 - E)\chi,$$

was

$$\chi = \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc} \phi - \frac{1}{2mc^2} (E - mc^2 - V)\chi \approx \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc} \phi + O(v/c)^3 \quad (7.50)$$

ergibt, da der Ausdruck

$$\frac{1}{2mc^2} (E - mc^2 - V) \approx \frac{p^2/2m}{2mc^2} = \frac{v^2}{4c^2}$$

in führender Ordnung wie $(v/c)^2$ im nicht-relativistischem Grenzfall verschwindet.

Pauli-Gleichung für Teilchen

Wir konzentrieren uns zunächst auf die führende Approximation und setzen $\chi \approx \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}\phi/(2mc)$ in die Pauli-Gleichung für die obere Komponenten (7.48) ein,

$$E\phi = c\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc}(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})\phi + (V + mc^2)\phi = \left(\frac{1}{2m}(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 + V + mc^2 \right)\phi. \quad (7.51)$$

Die Identität (7.36), $(\vec{\sigma} \cdot \vec{u})(\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) = \vec{u} \cdot \vec{v} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{u} \times \vec{v})$ gilt nur für Operatoren \vec{u} und \vec{v} die vertauschen, wir können diese also nicht direkt verwenden. Dagegen kann man leicht zeigen, dass

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 = \vec{\pi}^2 + \sum_{l < m} \sigma_l \sigma_m [\pi_l, \pi_m]$$

gilt. Mit

$$\begin{aligned} [\pi_l, \pi_m] &= \left(\frac{\hbar}{i} \partial_l - \frac{e}{c} A_l \right) \left(\frac{\hbar}{i} \partial_m - \frac{e}{c} A_m \right) - \left(\frac{\hbar}{i} \partial_m - \frac{e}{c} A_m \right) \left(\frac{\hbar}{i} \partial_l - \frac{e}{c} A_l \right) \\ &= -\frac{e\hbar}{ic} (\partial_l A_m - \partial_m A_l) = -\frac{e\hbar}{ic} B_n, \end{aligned}$$

und der ebenfalls zyklischen Beziehung $\sigma_l \sigma_m = i\sigma_n$ für die Paulimatrizen erhalten wir

$$\sum_{l < m} \sigma_l \sigma_m [\pi_l, \pi_m] = -\frac{e\hbar}{c} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} = -\frac{g_s e}{c} \vec{S} \cdot \vec{B}, \quad g_s = 2.$$

Damit können wir (7.51) als

$$E\phi = \left(\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + (V + mc^2) - \frac{g_s e}{2mc} \vec{S} \cdot \vec{B} \right) \phi \quad (7.52)$$

schreiben. Das ist die nicht-relativistische *Pauli-Gleichung*, die schon aus QM I bekannt ist.

- In der Pauli-Gleichung (7.52) enthalten ist sowohl die Kopplung der Bahn wie auch des Spins an die elektromagnetischen Felder in niedrigster Ordnung in v/c .
- Der Spin- g -Faktor wird als $g_s = 2$ vorhergesagt. Der korrekte Wert für g_s liegt nur leicht über 2, was durch die Quantenelektrodynamik erklärt werden kann.

Lösungen der Pauli-Gleichung

Der Pauli-Spinor, der (7.52) löst, besteht aber nicht einfach nur aus den oberen beiden Komponenten des Dirac-Spinors, denn man hat ja Näherungen vorgenommen. Um einen Ausdruck für die korrekte Wellenfunktion zu bekommen, fordert man die Normierbarkeit des "genäher-ten" Dirac-Spinors:

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \int \psi^\dagger \psi d^3r = \int (\phi^\dagger \phi + \chi^\dagger \chi) d^3r \approx \int \left(\phi^\dagger \phi + \left(\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc} \phi \right)^\dagger \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc} \phi \right) d^3r \\ &= \int \left(\phi^\dagger \phi + \phi^\dagger \frac{\vec{\pi}^2}{4m^2 c^2} \phi \right), \end{aligned} \quad (7.53)$$

denn in dieser Gleichung gilt

$$\int (\hat{a}\phi)^\dagger (\hat{a}\phi) d^3r = \langle \hat{a}\phi | \hat{a}\phi \rangle = \langle \phi | \hat{a}^2 \phi \rangle,$$

mit dem selbstadjungierten Operator $\hat{a} = \hat{a}^\dagger = \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} / (2mc)$. Wir können daher die Normierungsbedingung (7.53) als

$$1 \stackrel{!}{\approx} \int \bar{\phi}^\dagger \bar{\phi} d^3r$$

schreiben, mit

$$\bar{\phi} = \underbrace{\left(1 + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}^2}{8m^2 c^2} \right)}_{=: \Omega} \phi + O\left(\frac{v}{c}\right)^4. \quad (7.54)$$

Die Wellenfunktion $\bar{\phi}$ ist bis zur Ordnung $(v/c)^3$ der korrekte, *nicht-relativistische Limes* der Dirac-Wellenfunktion. Man erhält sie durch Anwendung des Operators Ω aus der alten Wellenfunktion ϕ .

7.3.5 Relativistische Korrekturen

Wir untersuchen jetzt weiteren, relativistischen Korrekturen die eventuell der Pauli-Gleichung (7.52) hinzuzufügen sind. Wir gehen dazu folgendermaßen vor:

- In (7.48) wird χ nun mit Hilfe von (7.50) bis zur Ordnung $(v/c)^3$ in ϕ eliminiert.
- Die entstehende Differentialgleichung für ϕ wird in eine solche für $\bar{\phi}$, Gleichung (7.54), umgeschrieben, denn nur $\bar{\phi}$ ist im nicht-relativistischem Grenzfall asymptotisch korrekt normalisiert.

Der Einfachheit halber beschränken wir uns zunächst auf den Fall $\vec{A} = 0$.

Elimination von χ

Wir setzen für χ auf der rechten Seite von (7.50) wieder die niedrigste Approximation $\chi \approx (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) \phi / (2mc)$ ein und erhalten

$$\chi = \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} \phi - \frac{1}{2mc^2} (E - mc^2 - V) \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} \phi + O\left(\frac{v}{c}\right)^4.$$

Dieses χ in (7.48) eingesetzt ergibt

$$\begin{aligned} E\phi &= \left(\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2m} \left(1 - \frac{E - V - mc^2}{2mc^2} \right) (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + V + mc^2 \right) \phi \\ &= \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V + mc^2 - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} \frac{(E - V - mc^2)}{2mc^2} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \right) \phi \equiv H_2 \phi, \end{aligned} \quad (7.55)$$

womit wir einen intermediären Hamiltonian H_2 definiert haben.

Umschreiben auf $\bar{\phi}$

Nun gilt es (7.55) auf $\bar{\phi}$ umzuschreiben³ Dazu setzt man

$$\phi = \Omega^{-1} \bar{\phi} = \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right)^{-1} \phi \approx \left(1 - \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \bar{\phi}$$

in (7.55) ein. Die Umformung wird erleichtert wenn man (7.55) noch einmal von links mit Ω^{-1} multipliziert, was

$$\Omega^{-1} H_2 \Omega^{-1} \bar{\phi} = \Omega^{-2} E \bar{\phi}$$

ergibt. Bis zur dritten Ordnung in (v/c) finden wir

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2m} \frac{(E - V)}{2mc^2} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) - \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V, \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right]_+ \right) \bar{\phi} = E \left(1 - \frac{\vec{p}^2}{4m^2 c^2} \right) \bar{\phi},$$

wobei die Energie mit $E \rightarrow E + mc^2$ nun relativ zur Ruhe-Energie gemessen wird. Durch den Trick

$$E \vec{p}^2 = \frac{1}{2} [E, \vec{p}^2]_+$$

³ Systematisch lässt sich die nicht-relativistische Näherung mittels der *Foldy-Wouthuysen-Transformation*

$$\psi' = e^{iS} \psi, \quad H' = e^{iS} H e^{-iS}$$

herleiten, die die Dirac-Gleichung Ordnung für Ordnung (in v/c) relative zu den oberen und unteren Komponenten mittels einer unitären Transformation e^{iS} auf eine Block-diagonale Form bringt. Dies entspricht hier der Herleitung eines effektiven Hamilton-Operators für $\bar{\phi}$.

kann man schließlich schreiben:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{[\vec{p}^2, (E-V)]_+}{8m^2c^2} - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2m} \frac{(E-V)}{2mc^2} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \right) \bar{\phi} = E\bar{\phi} \quad (7.56)$$

Umformungen und Vereinfachungen

Diese Gleichung verlangt eine genauere Betrachtung. Zunächst gilt die allgemeine Operatorbeziehung

$$[A^2, B]_+ - 2ABA = [A, [A, B]] .$$

Setzt man $A = \vec{\sigma} \cdot \vec{p}$ und $B = E - V$, so kann man die letzten beiden Terme im Hamiltonian (7.56) mit $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 = \vec{p}^2$ vereinfachen:

$$\left[\left(\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2m} \right)^2, \frac{(E-V)}{2c^2} \right]_+ - 2 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2m} \frac{(E-V)}{2c^2} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2m} = \frac{1}{8m^2c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, E - V]]$$

Wegen $e\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ gilt

$$[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, (E - V)] = -ie\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{E} .$$

Mit $\sigma_l\sigma_m = i\sigma_n$ (zyklisch) und der Zwischenrechnung

$$\begin{aligned} \sum_{l,m} \sigma_l\sigma_m [p_l, E_m] &= \sum_l [p_l, E_l] + i \sum_{l \neq m} \sigma_n [p_l, E_m] \\ &= \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} \times \vec{E}) - 2i\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \end{aligned}$$

und sowie mit $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$ erhalten wir

$$[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, -ie\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{E}] = -e\hbar^2\vec{\nabla} \cdot \vec{E} - 2e\hbar\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) .$$

Relativische korrigierte Pauli-Gleichung

Die neue, relativistisch "korrigierte" Pauli-Gleichung lautet somit

$$E\bar{\phi} = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \underbrace{\frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2}}_{\vec{p}^4\text{-Term}} - \underbrace{\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p})}_{\text{LS-Kopplung}} - \underbrace{\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E})}_{\text{Darwin-Term}} \right) \bar{\phi} . \quad (7.57)$$

Bei nicht verschwindendem Vektorpotential \vec{A} ist wieder die Substitution

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$$

vorzunehmen, außerdem tritt im Hamiltonian ein Zusatzterm der Form

$$-\vec{M}_s \vec{B} \quad \text{mit} \quad \vec{M}_s = \frac{g_s e}{2mc} \vec{S}$$

auf, der die Kopplung des magnetischen Spinmomentes \vec{M}_s des Elektrons an ein äußeres Magnetfeld beschreibt (siehe (7.52)).

Analyse

Die Zusatzterme in (7.57) verdienen eine Analyse:

- Darwin-Term

Diese Korrektur schlägt im Coulomb-Potential lediglich bei den s-Zuständen zu, da nur dort $|\psi(\vec{r}=0)|^2$ endlich ist. Es gilt nämlich

$$e\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\Delta V = -4\pi e^2 \delta(\vec{r}),$$

und das ist nur am Kernort wirksam.

- \vec{p}^4 -Term

Diesen gewinnt man direkt aus der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung (7.9) durch Taylor-Entwicklung nach $(\vec{p}/mc)^2$:

$$E = mc^2 \sqrt{1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2}} \approx mc^2 \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{2m^2 c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \right)^2 \right) = mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2}$$

- LS-Kopplung

Der Term sieht zwar nicht so aus, beschreibt aber doch die Kopplung des Elektronenspins an den Bahndrehimpuls. Für Zentralpotentiale gilt nämlich

$$e\vec{E} = -\vec{\nabla}V = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{dV(r)}{dr},$$

und damit ist

$$-\frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) = -\frac{\hbar}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\sigma} \cdot (-\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{L}.$$

Das Auftreten dieser Korrektur hatten wir schon erwartet, da ja nur der Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}'$, siehe (7.43) ein Erhaltungsgrösse ist. schon zu erwarten.

Wie bemerken, dass das Zentralpotential $V(r)$ proportional zur Kernladungszahl Z ist. Zudem werden die Orbitale für schwere Elemente zum Kern gezogen, womit sich auch der mittlere Abstand r verringert.

Es folgt hieraus, dass relativistische Effekte für Materie und Chemie wichtig sind.

Physik der Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn Kopplung ist ein relativistischer Effekt und von Bedeutung wenn sich die Elektronen in der Materie mit einer hohen Geschwindigkeit bewegen, wie dieses für schwere Elemente der Fall ist.

Plausibilitäts-Betrachtungen

Man kann die Spin-Bahn-Kopplung auch mittels der klassischen Elektrodynamik, welche ja die Grundlage der Relativitätstheorie darstellt, plausibel machen. Das Elektron, das sich im \vec{E} -Feld des Kerns bewegt, sieht in seinem Ruhesystem das Magnetfeld

$$\vec{B} = \vec{v}_K \times \frac{1}{c} \vec{E},$$

wobei \vec{v}_K die Geschwindigkeit des Kerns ist. Da $\vec{v}_K = -\vec{p}/m$, gilt

$$\vec{v}_K \times \frac{1}{c} \vec{E} = \left(\frac{\vec{E}}{c} \times \frac{\vec{p}}{m} \right).$$

Die Energieverschiebung durch das Kernfeld beträgt dann

$$\delta E = -\vec{M}_s \left(\vec{v}_K \times \frac{1}{c} \vec{E} \right) = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{E} \times \vec{p} \right). \quad (7.58)$$

Bei dieser klassischen Betrachtung fehlt also ein Faktor $1/2$, der durch die sogenannte *Thomas-Korrektur* abgeleitet werden kann, welche noch die Transformation auf die Ruhezeit des Elektrons berücksichtigt.

7.4 Das reale Wasserstoff-Atom

7.4.1 Relativistische Korrekturen

Im Folgenden werden Korrekturen zu den Energieniveaus des H-Atoms untersucht, die aus der relativistisch korrigierten Pauli-Gleichung(7.57) erwachsen. Wir beschränken uns dabei auf die LS-Kopplung, den \vec{p}^4 -Term und die Aufspaltung durch ein äußeres Magnetfeld.

Quantenzahlen für die Spin-Bahn-Kopplung

Wir betrachten zunächst nur die LS-Kopplung. Es ist also die Gleichung

$$E\phi = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) \phi + \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} (\vec{S} \cdot \vec{L}) \phi \quad (7.59)$$

zu lösen. Wie in Abschnitt 7.3.3 auf Seite 115 gezeigt, ist der gesamte Drehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

eine Erhaltungsgröße. Nun gilt

$$\vec{J}^2 = \vec{S}^2 + \vec{L}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2).$$

Gute Quantenzahlen mit ihren zugeordneten Observablen sind dann

$$\begin{aligned} j &\leftrightarrow \vec{J}^2 \\ m_j &\leftrightarrow J_z \\ l &\leftrightarrow \vec{L}^2 \\ s &\leftrightarrow \vec{S}^2 \end{aligned}$$

Eigenzustände bei Spin-Bahn-Kopplung

Das führt zu folgendem Ansatz für den Pauli-Spinor ϕ :

$$\phi = \frac{f(r)}{r} |j, m_j, l, s\rangle \quad (7.60)$$

Dabei gilt

$$\begin{aligned} \vec{S}^2 |j, m_j, l, s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |j, m_j, l, s\rangle \\ \vec{L}^2 |j, m_j, l, s\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |j, m_j, l, s\rangle \\ \vec{J}^2 |j, m_j, l, s\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j, m_j, l, s\rangle \\ J_z |j, m_j, l, s\rangle &= \hbar m_j |j, m_j, l, s\rangle . \end{aligned}$$

Die Eigenvektoren $|j, m_j, l, s\rangle$ gewinnt man aus den Eigenzuständen von \vec{L} und \vec{S} durch Berechnung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten,. Beispielsweise ist

$$|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = Y_{11}(\vartheta, \phi) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} .$$

Einsetzen von (7.60) in (7.59) ergibt die Radialgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \frac{1}{r^3} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \right) f(r) = E_{njls} f(r) . \quad (7.61)$$

Die Indizierung des Energie-Eigenwertes deutet schon an, daß die Einbeziehung der LS-Kopplung sicher Auswirkungen auf die Energieniveaus hat. In diesem Sinne führt man eine *Nomenklatur* für diese Niveaus ein:⁴

$$n^{2s+1} l_j$$

Beispiel: Für $n = 2$, $l = 1$ (p-Zustand), $j = \frac{3}{2}$ und $s = 1/2$ heißt das Niveau

$$2^2 p_{3/2} .$$

Abschätzung der Größenordnung der LS-Kopplung

Wir verwenden im folgenden die Abkürzungen

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{e^2 m} = \frac{\hbar}{mc\alpha} \quad (\text{Bohrscher Radius})$$

⁴Da es sich hier um ein einzelnes Elektron handelt, werden kleine Buchstaben verwendet. Bei Mehrteilchensystemen bezeichnet man mit großen Buchstaben jeweils gesamte Drehimpulse bzw. Spins.

und

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \quad (\text{Feinstruktur-Konstante}).$$

Wie schreiben die LS-Kopplungsenergie als

$$V_{ls} = \frac{a}{2} \underbrace{(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))}_{=:q_{jls}}, \quad a = \frac{\hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2 r^3} = \frac{Z e^2}{r} \frac{(a_0 \alpha)^2}{2r^2}.$$

Die Konstante a hängt noch von r ab, also setzt man für r in a als grobe Näherung den Radius der n -ten Bohrschen Bahn

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{Z e^2 m} = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

ein,

$$a \approx \frac{Z e^2}{r} \frac{Z^2}{2n^2} \alpha^2$$

Da $\alpha^{-1} \approx 137$, sind die Korrekturen zum Eigenwert von der Größenordnung $(1/137)^2$ des Potentials, also recht klein (daher die Bezeichnung *Feinstruktur*).

Beispiele für LS-Aufspaltungen

Für ein Niveau mit $s = j$, d. h. $l = 0$, ergibt sich keine Verschiebung der Energie, denn es gibt ja keinen Bahndrehimpuls, an den der Spin koppeln könnte. Anders bei $l = 1$.

Die resultierende Aufspaltung ist in in Abb. 7.2 links für $n = 2$ und einem 2^2p -Niveau dargestellt, welches in ein $2^2p_{3/2}$ - und ein $2^2p_{1/2}$ -Niveau aufspaltet. Die Zahl q_{jls} beträgt für den $2^2p_{3/2}$ Zustand 1 und -2 für den $2^2p_{1/2}$ Zustand.

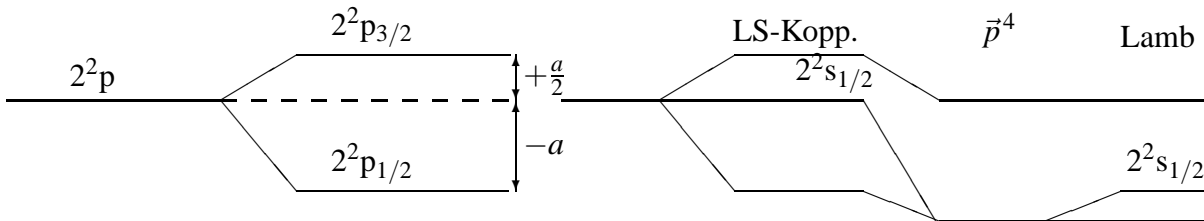


Abbildung 7.2: Aufspaltung verschiedener Wasserstoff-Niveaus aufgrund der LS-Kopplung (links) und zusätzlich des \vec{p}^4 -Terms und des Lamb-Shift.

Nach der exakten Lösung hängen die Eigenwerte (7.45) nur von der Hauptquantenzahl n und vom Gesamtdrehimpuls j ab, nicht jedoch vom Bahndrehimpuls l , die beiden Zustände $n^{2s+1}l_j$

$$2^2p_{1/2} \quad \text{und} \quad 2^2s_{1/2}$$

sind also nach der Dirac-Theorie entartet, nicht aber wenn man nur die Spin-Bahn Kopplung mitnimmt. In der Tat haben wir ja bisher die weiteren relativistischen Korrekturen zum Spektrum noch nicht betrachtet.

Der \vec{p}^4 -Term

Wir schätzen diesen Beitrag für die erste Bohrsche Bahn ab. Mit $p \approx \hbar/a_0$ gilt

$$\frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2} = \frac{1}{4} \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \approx \frac{1}{4} \frac{\vec{p}^2}{2m} \underbrace{\frac{\hbar^2}{a_0^2}}_{=\alpha^2} \frac{1}{m^2 c^2} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\alpha^2}{4}. \quad (7.62)$$

Die Korrektur beträgt also einen kleinen Bruchteil der kinetischen Energie des Elektrons und ist vergleichbar mit der LS-Wechselwirkung. Da der \vec{p}^4 -Term in der Pauli-Gleichung ein negatives Vorzeichen hat, ergibt sich eine Absenkung der Niveaus.

Die Abschätzung (7.62) ist sehr grob. Wenn man den Erwartungswert $\langle p^4 \rangle$ in den Wasserstoff-Eigenzuständen richtig berechnet, so findet man eine Abhängigkeit vom Bahndrehimpuls l . Zusammen mit der LS-Korrektur sind dann die Niveaus zu gleichem j weiterhin entartet siehe Abb. 7.2 rechts, im Einklang mit dem exakten Resultat (7.45).

Lamb-Verschiebung

Wir bemerken dass es noch den "Lamb-Shift" gibt, welcher allerdings nicht aus der Dirac-Gleichung abgeleitet werden kann, da er durch die virtuelle Emission und Absorption von Photonen herrührt.

7.4.2 Der Einfluß eines Magnetfeldes

Was passiert, wenn man zusätzlich zur LS-Kopplung noch ein externes Magnetfeld in Betracht zieht? Der Hamiltonian lautet dann

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{Ze^2}{r} + H_{ls} - \frac{g_s e}{2mc} \vec{S} \cdot \vec{B}. \quad (7.63)$$

Unter Verwendung des Vektorpotentials $\vec{A} = (\vec{B} \times \vec{r})/2$ und Vernachlässigung des Terms quadratisch in \vec{A} ergibt sich schließlich

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}}_{=:H_0} - \underbrace{\frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_s \vec{S})}_{A} + H_{ls}. \quad (7.64)$$

Der Term A ist gegen H_{ls} abzuwägen. Wir unterscheiden zwei Fälle, sei im folgenden o. E. $\vec{B} = B\vec{e}_z$.

1. Sehr starkes Magnetfeld: $A \gg H_{ls}$

Im Falle extrem starker externer Magnetfelder gehen wir zunächst von den Eigenfunktionen

$$\frac{f(r)}{r} |l, m_l, s, m_s\rangle,$$

aus, bei welchen der Spin und der Bahndrehimpuls *einzel*n an das externe Feld koppeln, welche dann in einem zweiten Schritt in Störungstheorie mitgenommen werden kann.

Durch das Fehlen der LS-Wechselwirkung vertauschen $\vec{L}^2, \vec{S}^2, L_z$ und S_z mit ihm. Wegen

$$\langle l', m'_l, s', m'_s | \frac{e}{2mc} B (L_z + g_s S_z) | l, m_l, s, m_s \rangle = \frac{e\hbar}{2mc} (m_l + g_s m_s) B \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s}$$

ergeben sich die neuen Energieniveaus zu

$$E = E_n^0 - \frac{e\hbar}{2mc} (m_l + g_s m_s) B. \quad (7.65)$$

Die Entartung bezüglich der Magnetquantenzahlen ist also teilweise aufgehoben (teilweise deswegen, weil es immer noch Fälle gibt, wo trotz verschiedener m_l und m_s die Energieverschiebung gleich ist, z. B. bei $m_l = 0$ und $m_s = 1/2$ bzw. $m_l = 2$ und $m_s = -1/2$). Da E_n^0 nur von der Hauptquantenzahl abhängt, ist die Entartung sogar noch stärker, da Niveaus zu verschiedenen l zusammenfallen.

- Paschen-Back-Effekt
Die Aufspaltung der Niveaus im Magnetfeld ohne Berücksichtigung der LS-Kopplung heißt *Paschen-Back-Effekt*.
- Zeeman-Effekt
Vernachlässigt man auch noch die Aufspaltung durch den Spin, dann spricht man vom (normalen) *Zeeman-Effekt*.

2. Schwaches Magnetfeld: $A \ll H_{ls}$

Hier handelt es sich um ein Atom mit Spin und Magnetfeld und LS-Kopplung, wobei das externe Feld als Störung behandelt wird. Der Hamiltonian lautet also

$$H = \underbrace{H_0 + H_{ls}}_{=:H'_0} - \underbrace{\frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_s \vec{S})}_{\text{Störung}}. \quad (7.66)$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung ergibt sich aus der zeitunabhängigen Störungstheorie zu

$$\Delta E = -\langle j, m_j, l, s | \frac{e}{2mc} B \overbrace{(L_z + 2S_z)}{=:J_z + S_z} | j, m_j, l, s \rangle. \quad (7.67)$$

Hier wurde $g_s = 2$ gesetzt. Durch die unterschiedlichen Landé-Faktoren von Bahndrehimpuls und Spin gibt es hier ein Problem: Der Erwartungswert von S_z bezüglich der neuen Drehimpuls-Eigenzustände ist zu berechnen. Allerdings sind die CG-Koeffizienten für die Kopplung von $s = 1/2$ und beliebigen l bekannt. Durch Einsetzen dieser Formeln erhält man als Energiekorrektur

$$\Delta E = \frac{e\hbar B}{2mc} m_j \underbrace{\left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right)}_{=:g_j} \quad (7.68)$$

für $j = l \pm 1/2$.

Anormaler Zeeman-Effekt

Man kann sich dieses Ergebnis (7.68) auf eine einfache Art plausibel machen. Geht man davon aus, daß die Energieverschiebung nur von m_j abhängen darf (wegen der LS-Kopplung), so kann man unter Einführung des neuen Landé-Faktors g_j für den Gesamt-Drehimpuls \vec{J} schreiben (für die Erwartungswerte):

$$\vec{J} + \vec{S} \hat{=} g_j \vec{J} \quad \Rightarrow \quad \vec{J}^2 + \vec{J} \cdot \vec{S} = g_j \vec{J}^2$$

Außerdem gilt

$$\vec{J} \cdot \vec{S} = (\vec{L} + \vec{S}) \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2).$$

Hier stehen nur noch Operatoren, zu denen die $|j, m_j, l, s\rangle$ Eigenvektoren sind. Also kann man den Operator $L_z + 2S_z = J_z + S_z$ in (7.67) als $g_j \hbar m_j$ herausziehen, mit

$$g_j = \frac{\vec{J}^2 + \vec{J} \cdot \vec{S}}{\vec{J}^2} = 1 + \frac{\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2}{2\vec{J}^2} = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (7.69)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit (7.68) überein, wie man leicht nachrechnet. Die berechnete Aufspaltung heißt *anomaler Zeeman-Effekt*.