

Woche 6/7

2.5 Magnetmoment

Klassische Definition des Magnetmoments durch die Energie des Systems:

$$dE = -\mathbf{m}d\mathbf{B}$$

(folgt auch aus $\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [\mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r})]$ und aus den Maxwell-Gl'en). Da in Quantenmechanik $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, kann man einen Operator des Magnetmoments einführen:

$$\hat{\mu} = -\nabla_{\mathbf{B}} \hat{H}.$$

In der QM gilt für den Hamiltonian eines Atoms (z.B. in Hartree-Fock Näherung)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}_i - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2 + V(\mathbf{r}_i) \right]$$

($V(\mathbf{r}_i)$ - selbstkonsistentes Potential). In Ortsdarstellung gilt unter Coulomb-Eichung $\text{div} \mathbf{A} = 0$ für den Einteilchen-Hamiltonian

$$\hat{H}_i = \hat{H}_{i,0} + \frac{e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{p}}_i + \frac{e^2}{2m} A^2(\mathbf{r}_i).$$

Da in diesem Fall

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})$$

gilt

$$A^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2$$

(in Polarkoordinaten $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} B^2 r^2 \sin^2 \theta$) und

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2} \mathbf{B} (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \hat{\mathbf{L}}$$

(prüfen komponentenweise, keine Kommutatoren, da p_i und x_i nie in einem Produkt zusammen vorkommen), so gilt es:

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{2m} \hat{\mathbf{L}} - \left(\frac{e^2}{4m} r^2 \sin^2 \theta \right) \mathbf{B}$$

1. Glied: permanentes Moment (verantwortlich für Para-, bzw. Ferromagnetismus, großwenn nicht $\hat{\mathbf{L}} = 0$), 2. Glied - induziertes Moment, kleine nichtlineare Effekt. Für das Gesamtatom $\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i$ und $\hat{\mu} = \sum_i \hat{\mu}_i$. Vernachlässigen wir zunächst das diamagnetische Glied, so hebt in der 1. Ordnung das permanente Moment die Entartung in Magnetquantenzahl m auf: Für ein Teilchen im Zentralfeld

$$\hat{H} |n, l, m\rangle = E_{n,l,m} |n, l, m\rangle$$

mit

$$E_{n,l,m} = E_{n,l}^{(0)} + \mu_B B m$$

wobei

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = \begin{cases} 9.27 \cdot 10^{-24} & \text{A} \cdot \text{m}^2 \\ 0.579 \cdot 10^{-4} & \text{eV/T} \end{cases}$$

ist das *Bohrsches Magneton*, m -Elektronenmasse.

Für Bahndrehimpuls gilt

$$\hat{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \hat{\mathbf{L}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{L}}.$$

Für den Spin besteht ein ähnlicher Zusammenhang,

$$\hat{\mu}_s = -\frac{\mu_s}{\hbar} \hat{\mathbf{s}}$$

mit $\mu_s = g\mu_B$, g ist der Landé-Faktor; für das Elektron ist $g \simeq 2$. Insgesamt gilt also für das Elektron

$$\hat{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}).$$

Da $\hat{\mathbf{s}}$ in dem 2-dimensionalen Raum der Spinvektoren wirkt, kann man auf die Idee kommen, die Gesamtenergie als Summe der "normalen" Bahn-Hamiltonian, und entsprechendem Spin-Hamiltonian $\hat{\mu}_s \mathbf{B}$

$$\hat{H} = \left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}_i - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] \hat{I} + 2\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{s}} \mathbf{B}$$

zu formulieren, wirkend auf die 2-dimensionale WF. Diese Gl. wurde von PAULI 1927 postuliert (um die Experimente, bei denen die Spineigenschaften des Elektrons in nichtrelativistischem Limes wichtig sind, zu beschreiben):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(x, t) \\ \psi_{\downarrow}(x, t) \end{pmatrix} = \left[\left(\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}_i - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2 + V(\mathbf{r}_i) \right) \hat{I} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B} \right] \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(x, t) \\ \psi_{\downarrow}(x, t) \end{pmatrix}$$

mit $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$. Diese Gl. werden wir in Folgendem aus relativistischen DIRAC-Gleichung (1928) herleiten.

2.6 Die Dirac-Gleichung

Die nichtrelativistische QM in Ortsdarstellung wurde entlang folgender Linien gebaut: man fängt mit dem Energiesatz an,

$$E = \frac{p^2}{2m} + U$$

und "quantisiert"

$$\begin{aligned} E &\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \mathbf{p} &\rightarrow -i\hbar \nabla. \end{aligned}$$

Für das freien Teilchen in relativistischen Fall ist der Energiesatz quadratisch

$$E^2 = c^2 \mathbf{p}^2 + m^2 c^4.$$

Bemerkung: typische Schreibweise

$$p^\alpha p_\alpha = m^2 c^2$$

mit

$$p^\alpha = \left(\frac{E}{c}, \gamma m v_x, \gamma m v_y, \gamma m v_z \right)$$

kontravariante 4-Vektor, p_α - kovariante 4-Vektor

$$p_\alpha = \left(\frac{E}{c}, -\gamma m v_x, -\gamma m v_y, -\gamma m v_z \right)$$

mit

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Kontravariante 4-Gradient

$$\partial^\alpha = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} = \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, -\nabla \right)$$

$$\hat{p}^\alpha \rightarrow i\hbar \partial^\alpha$$

$$p^\alpha p_\alpha \rightarrow \hbar \partial^\alpha \partial_\alpha = \hbar^2 \square = \hbar^2 \left(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right).$$

Einfachste Relativistische Quantengl. – Klein-Gordon-Gl.

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

Nicht sonderlich beliebt, da 2. Ordnung in der Zeit: am Anfang haben wir gefordert, dass die gültige QM Gleichungen (wie Schrödinger-Gl.) 1. Ordnung in der Zeit sein müssen. \Rightarrow "Eine Hälfte Wellengleichung": vom

$$E^2 - c^2 \mathbf{p}^2 - m^2 c^4 = 0 \quad (1)$$

zum

$$\left(E - c \sum_i \alpha_i p_i - \beta m c^2 \right) \left(E + c \sum_j \alpha_j p_j + \beta m c^2 \right) = 0. \quad (2)$$

(komponentenweise geschrieben), wobei α_i und β so gewählt sind, dass die Gl.(2) der Gl.(1) äquivalent ist. Daher

$$\sum_{i,j} \alpha_i \alpha_j p_i p_j = \sum_i p_i^2, \quad \sum_j \alpha_j p_j \beta m c^2 = 0, \quad \beta^2 = 1.$$

Wenn α_i und β Zahlen gewesen wären, könnten diese Bedingungen nicht erfüllt werden. Dirac hat angenommen, dass α_i und β Matrizen sind. Dabei

$$\begin{aligned} [\alpha_i, \alpha_j]_+ &= \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij} \mathbf{I} \\ [\alpha_i, \beta]_+ &= \alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 0 \\ \beta^2 &= I. \end{aligned}$$

Aus der 1. Gleichung $\alpha_i^{-1} = \alpha_i$, aus der letzten Gl. $\beta^{-1} = \beta$. Wenn man das spätere \hat{H} in der "hälfte" Hermitesch haben will, muss man α_i und β Hermitesch nehmen: $\alpha_i^+ = \alpha_i$, $\beta^+ = \beta \Rightarrow \alpha_i$ und β sind unitär. Aus mittlerer Gleichung, mit α_i multipliziert $\alpha_i^{-1} \beta \alpha_i = -\beta \Rightarrow$

$$\text{Sp}(\alpha_i^{-1} \beta \alpha_i) = \text{Sp} \beta = -\text{Sp} \beta = 0.$$

Betrachten wir eine Darstellung, in der β diagonal ist. Da $\text{Sp} \beta = 0$ und $\beta^2 = I$, stehen auf der Diagonale von β die Zahlen +1 und -1 in gleicher Anzahl $\Rightarrow \alpha_i$ und β sind die Matrizen gerader Ordnung. Die Komponenten von β können so numeriert werden, dass

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix}$$

(besteht aus 0-Matrizen und Einheitsmatrizen). Daher, wenn man für α_i den Ansatz macht

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \mathbf{p}_i & \mathbf{q}_i \\ \mathbf{r}_i & \mathbf{s}_i \end{pmatrix}$$

bekommt man

$$\alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 2 \begin{pmatrix} \mathbf{p}_i & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{s}_i \end{pmatrix} = 0$$

mit $\mathbf{p}_i = \mathbf{s}_i = 0 \Rightarrow \alpha_i$ sind spurlos. Aus Hermitizität

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{q}_i \\ \mathbf{r}_i & \mathbf{0} \end{pmatrix} = \alpha_i^+ = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{r}_i^+ \\ \mathbf{q}_i^+ & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

bekommt man $\mathbf{q}_i = \mathbf{r}_i^+$, so dass es nur eine Matrix, nämlich \mathbf{q}_i zur vollständigen Beschreibung nötig ist. Aus $[\alpha_i, \alpha_j]_+ = 2\delta_{ij}\mathbf{I}$ bekommt man $\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k^+ + \mathbf{q}_k \mathbf{q}_i^+ = 2\delta_{ik}$. Für $i = k$ $\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i^+ + \mathbf{q}_i \mathbf{q}_i^+ = 2\mathbf{I}$, $\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i^+ = \mathbf{I} \Rightarrow \mathbf{q}_i$ unitär.

Eigentlich kennen wir schon einen Satz solcher Matrizen: das sind die Pauli-Matrizen:

$$\sigma_i^2 = I$$

und

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 0$$

für $i \neq j$. \Rightarrow Wir haben schon ein Modell

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_i \\ \sigma_i & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_2 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I}_2 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Dieses Modell ist **minimal**:

Für $i \neq k$ gilt $\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k^+ = -\mathbf{q}_k \mathbf{q}_i^+$. Multiplizieren wir alle drei Gl'en miteinander, so erhalten wir $\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2^+ \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3^+ \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_1^+ = -\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1^+ \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_2^+ \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_3^+$. Nehmen wir die Determinante und bekommen

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2^+ \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3^+ \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_1^+) &= \det(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_1^+ \mathbf{q}_2^+ \mathbf{q}_3^+) \\ &= \det(-\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1^+ \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_2^+ \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_3^+) \\ &= (-1)^N (\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_1^+ \mathbf{q}_2^+ \mathbf{q}_3^+) \end{aligned}$$

wobei N die Dimension von Matrix $\mathbf{q}_i \Rightarrow$ ist N - gerade, α_i und β haben Rang $4K$, wir nehmen $K = 1$.

Notation: Ab hier benutzen wir die Notation $\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{e}_x \alpha_x + \mathbf{e}_y \alpha_y + \mathbf{e}_z \alpha_z$.

Die Darstellung Gl.(3) heisst Standarddarstellung. Man hat:

$$\hat{H} = c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + mc^2\beta$$

wirkend auf die 4-komponentige Wellenfunktionen. Die zeitabhängige Dirac-Gl. ist dann

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = (-i\hbar c\boldsymbol{\alpha}\nabla + mc^2\beta)\psi$$

(i.e. ist eine Schrödinger-Gl.). Die stationäre Dirac-Gl. lautet daher

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

oder

$$\begin{pmatrix} mc^2 & 0 & -i\hbar c\frac{\partial}{\partial z} & -i\hbar c(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}) \\ 0 & mc^2 & -i\hbar c(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}) & i\hbar c\frac{\partial}{\partial z} \\ -i\hbar c\frac{\partial}{\partial z} & -i\hbar c(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}) & -mc^2 & 0 \\ -i\hbar c(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}) & i\hbar c\frac{\partial}{\partial z} & 0 & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

2.6.1 Stationäre Lösung der Dirac-Gl.: Freies Teilchen

Betrachten wir die Lösung mit einem vorgegebenen \mathbf{p} -Wert, $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$. Die Lsg. existiert falls

$$\det \begin{pmatrix} mc^2 - E & 0 & cp_z & c(p_x - ip_y) \\ 0 & mc^2 - E & c(p_x + ip_y) & -cp_z \\ cp_z & c(p_x - ip_y) & -mc^2 - E & 0 \\ c(p_x + ip_y) & cp_z & 0 & -mc^2 - E \end{pmatrix} = 0.$$

Die Determinante ist gleich null falls

$$\left[(mc^2)^2 - E^2 + c^2p^2 \right]^2 = 0$$

\Rightarrow Energiewerte

$$E = \lambda\sqrt{c^2p^2 + m^2c^4}$$

mit $\lambda = +1$ oder -1 (die erste Lsg. werden wir als positive (elektronische) Lsg., die zweite als negative (positronische) Lsg. bezeichnen).

Schreiben wir die 4-komponentige WF als 2 zweikomponentigen:

$$\phi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad \chi = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

Unter der Benutzung der Standarddarstellung von Matrizen α_i und β bekommt man

$$\begin{aligned} E\phi &= c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\chi + mc^2\phi \\ E\chi &= c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\phi - mc^2\chi. \end{aligned}$$

Die Wellenfunktionen mit einem vorgegebenen Impulswert \mathbf{p} genügen daher dem Gleichungssystem

$$\begin{aligned} (mc^2 - E)\phi + c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\chi &= 0 \\ c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\phi - (mc^2 + E)\chi &= 0. \end{aligned}$$

Eine der WF kann immer durch die zweite ausgedrückt werden, z.B.

$$\chi = \frac{c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}}{mc^2 + E}\phi.$$

Aus 4 Komponenten der WF können nur 2 unabhängig gewählt werden. Sei

$$\phi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \exp\left(i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right)$$

mit Konstanten a_1, a_2 . Dann ist

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}}{mc^2 + E} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \exp\left(i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right) \\ &= \frac{c}{mc^2 + E} \begin{pmatrix} p_z a_1 + (p_x - ip_y)a_2 \\ (p_x + ip_y)a_1 + p_z a_2 \end{pmatrix} \exp\left(i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right). \end{aligned}$$

In einem Bezugssystem, wo die Bewegung nichtrelativistisch ist gilt

$$E = \lambda(mc^2 + \varepsilon)$$

(ε - nichtrelativistischer Energiewert, i.e. kinetische Energie $p^2/2m$) und es ist

$$\chi \sim \frac{cp}{mc^2 + E}\phi \sim \frac{p}{2mc^2}\phi \ll \phi$$

für $\lambda = 1$ und

$$\chi \sim \frac{cp}{mc^2 + E}\phi \sim -\frac{2mc}{p}\phi \gg \phi.$$

In nichtrelativistischem Fall sind zwei aus vier Komponenten der WF immer klein.

2.6.2 Drehungen

Multiplizieren wir die beide Seiten der Dirac-Gl $\times \beta/c$:

$$\left(\frac{i\hbar}{c} \beta \frac{\partial}{\partial t} - \beta \boldsymbol{\alpha} \hat{\mathbf{p}} - mc \right) \psi = 0.$$

Betrachten wir die **räumliche** Drehung des Koordinatensystems. Benutzen wir die Darstellung, bei der $\psi = const$ und die Vektoroperatoren sich als Vektoren verhalten. mc ist ein Skalar $\Rightarrow \beta \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p}$ ist ein Skalar, und $\beta \boldsymbol{\alpha}$ ist ein Vektor. Unter Rotationen

$$\hat{\mathbf{p}}' = \hat{U}^+ \hat{\mathbf{p}} \hat{U}$$

mit $\hat{U} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{L}_z \phi\right)$. Daher: ist ein Operator $\hat{\Sigma}$ zu finden, so dass

$$\begin{aligned} e^{i\hat{\Sigma}\phi} \beta \alpha_1 e^{-i\hat{\Sigma}\phi} &= \beta \alpha_1 \cos \phi + \beta \alpha_2 \sin \phi \\ e^{i\hat{\Sigma}\phi} \beta \alpha_2 e^{-i\hat{\Sigma}\phi} &= -\beta \alpha_1 \sin \phi + \beta \alpha_2 \cos \phi \\ e^{i\hat{\Sigma}\phi} \beta \alpha_3 e^{-i\hat{\Sigma}\phi} &= \beta \alpha_3 \end{aligned}$$

($\hat{\Sigma}$ ist der gesuchte Erzeugende infinitesimaler Drehungen um die z -Achse). Wie üblich betrachten wir infinitesimale Drehung um $d\phi$ und benutzen die expliziten Formen von α_i , so dass

$$\beta \alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ -\sigma_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ -\sigma_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ -\sigma_3 & 0 \end{pmatrix},$$

und bekommen:

$$\hat{\Sigma} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \equiv -\frac{\hat{S}_z}{\hbar}.$$

Die Operatoren \hat{S}_z und \hat{L}_z wirken in verschiedenen Räumen und kommutieren daher. Das gibt uns den gesamten Operator der Drehung

$$\hat{V}_z = \exp \left[-i \left(\frac{\hat{L}_z}{\hbar} + \frac{\hat{S}_z}{\hbar} \right) \phi \right],$$

und der ähnliche Operatoren für Drehungen um die anderen Achsen. Man überzeuge sich durch explizite Rechnung, dass \hat{V}_i kommutiert mit \hat{H} . \Rightarrow

$$\hat{\mathbf{V}}^+ \beta \hat{H} \hat{\mathbf{V}} = \beta \hat{H} = \beta \hat{\mathbf{V}}^+ \hat{H} \hat{\mathbf{V}}.$$

D.h. im Falle freier Bewegung ist

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

ein Bewegungsintegral; $\hat{\mathbf{S}}$ ist ein Spinoperator. Betrachten wir die Projektion von $\hat{\mathbf{S}}$ auf $\hat{\mathbf{p}}$:

$$\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = p\hat{h}$$

mit $\boldsymbol{\sigma} = e_x\sigma_x + e_y\sigma_y + e_z\sigma_z$ (p wird als Betrag des Impulses betrachtet, für freie Bewegung bleibt das konstant). Da

$$\hat{H} = c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix},$$

kommutiert dieses mit \hat{H} . Daher $[\hat{h}, \hat{H}] = 0 \Rightarrow \hat{h}$ ist ein Bewegungsintegral, und kann 2 Werte annehmen,

$$h = \pm \frac{\hbar}{2}.$$

Hilfsmittel: die Identität

$$\boxed{(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{A}})(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} + i\boldsymbol{\sigma}(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}})} \quad (4)$$

(komponentenweise prüfen!).

Bemerkung: Die 3 Matrizen

$$\begin{aligned} S_x &= S_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ S_y &= S_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_2 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \\ S_z &= S_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

sind tatsächlich die 3 Komponenten des Drehimpulses: Es gilt

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

2.6.3 Kovariante Form der Dirac-Gl.

Der metrische Tensor ist

$$g_{\mu\nu} = g^{\mu\nu} = \delta_{\mu,\nu} (-1 + 2\delta_{\mu,0})$$

(d.h.

$$g = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

der Regel für Indexmanipulation $x_\mu = g_{\mu\nu}x^\nu$, $x^\mu = g^{\mu\nu}x_\nu$. $x^\mu = (ct, \mathbf{r})$, $p^\mu = i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\mu}$. Führen wir die *Dirac-Matrizen* γ^i (mit $i = 0, 1, 2, 3$) ein, mit

$$\begin{aligned} \gamma^0 &= \beta \\ \gamma^k &= \beta\alpha_k. \end{aligned}$$

Diese Matrizen haben die folgenden Eigenschaften:

$$\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu = 2g^{\mu,\nu}.$$

Die Indexmanipulation erfolgt wie üblich:

$$\gamma^\mu = g^{\mu\nu}\gamma_\nu.$$

Die Dirac-Gl. lautet dann:

$$(\gamma^\mu p_\mu - mc)\psi = 0.$$

Bemerkung: Oft führt man zu den 4 Dirac-Matrizen noch

$$\gamma^5 = -i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & I_2 \\ I_2 & 0 \end{pmatrix}$$

und der Einheitsmatrix $\gamma^4 = I_4$ hinzu.

2.7 Zurück zur Pauli-Gleichung.

Betrachten wir die Dirac-Gl. in äußerem EM-Feld. Die relativistische Lagrange-Fkt. im Feld lautet

$$\mathcal{L} = -mc^2\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} + e\mathbf{A}\mathbf{v} - e\Phi$$

(Gauss-System, in MKS $e\mathbf{A}\mathbf{v}$). Der Impuls ist daher

$$\begin{aligned} p_0 &= p_0^f + e\Phi/c \\ \mathbf{p} &= \nabla_{\mathbf{v}}\mathcal{L} = \mathbf{p}^f + e\mathbf{A}. \end{aligned}$$

(p^f - die Impulskomponenten eines freien Teilchens). Die Dirac-Gl. lautet daher

$$[\gamma^\mu (p_\mu - eA_\mu) - mc] \psi = 0.$$

Betrachten wir nun den nicht-relativistischen Limes dieser Dirac-Gleichung, und konzentrieren uns auf die Ls'gen mit scharfen Energiewerten. Zerlegen wir die 4-komponentigen ψ in 2 zweikomponentigen Funktionen:

$$\begin{aligned} (E - e\Phi - mc^2) \phi &= c\boldsymbol{\sigma} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) \chi \\ (E - e\Phi + mc^2) \chi &= c\boldsymbol{\sigma} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) \phi. \end{aligned}$$

Betrachten wir nur schwache Felder: $E - e\Phi - mc^2 \ll mc^2$ und nur die positive (elektronische) Lösung. Unter Einführung der nichtrelativistischen Energie $\varepsilon = E - mc^2$ bekommen wir

$$\begin{aligned} \varepsilon\phi &= c\boldsymbol{\sigma} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) \chi + e\Phi\phi \\ \chi &= \frac{c\boldsymbol{\sigma} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})}{E - e\Phi + mc^2} \phi. \end{aligned}$$

Da $\varepsilon \ll mc^2$ und $e\Phi \ll mc^2$ sind, bekommen wir in der niedrigsten Ordnung für χ :

$$\chi \simeq \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) \phi.$$

Einsetzen in die Gl. für ϕ ergibt:

$$\varepsilon\phi = \frac{1}{2m} [\boldsymbol{\sigma} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})] [\boldsymbol{\sigma} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})] \phi + e\Phi\phi.$$

Benutzen wir die Identität (4) so bekommen wir

$$\varepsilon\phi = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 \phi + \frac{i\boldsymbol{\sigma}}{2m} [(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) \times (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})] \phi + e\Phi\phi.$$

Das Vektorprodukt zweier gleicher Operatoren verschwindet nicht, weil die Impulse mit den Funktionen der Koordinaten nicht kommutieren! Schreiben

wir das Vektorprodukt komponentenweise aus und benutzen wir die Identität $[\hat{p}_i, f(\mathbf{r})] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} f(\mathbf{r})$, so bekommen wir

$$i\boldsymbol{\sigma} [(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) \times (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})] = -\frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \operatorname{rot} \mathbf{A} = -\frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}.$$

So erhalten wir die stationäre Pauli-Gl.

$$\varepsilon\phi = \left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B} \right] \phi + e\Phi\phi.$$

Das ist die stationäre Pauli-Gleichung; der Pauli-Hamiltonian stellt eine 2×2 -Matrix dar:

$$\hat{H}_p = \left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 + e\Phi \right] \mathbf{I}_2 - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}$$

Bemerkung: Überall ist die *negative* Elektronenladung als e bezeichnet, $e = -1.602 \dots \cdot 10^{-19} \text{C}$.

Es ist ein Hamilton-Operator des Teilchens mit der Masse m , Ladung e und magnetischen Moment

$$\mu_s = \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma}.$$

Fazit:

- Spin $\mathbf{s} = (\hbar/2) \boldsymbol{\sigma}$ existiert als fundamentale relativistische Eigenschaft der Elektrons. \mathbf{s} ist ein Drehimpuls.
- Mit dem Spin ist ein magnetischen Moment verbunden, $\mu_s = \mu_s \mathbf{s}$, das sich im Hamiltonian linear an \mathbf{B} koppelt.
- Der Landé-Faktor g des Elektrons, $\mu_s = -g(\mu_B/\hbar)$ ist exact gleich zwei.

2.8 Relativistische Effekten in einem Atom

Bei der Herleitung von Pauli-Gl. haben wir alle relativistischen Korrekturen (von der Größenordnung $(E - e\Phi)/mc^2$) vernachlässigt. Pauli-Gl. beinhaltet daher keine relativistische Effekten (ausser der bloßen Existenz des Spins).

Die relativistischen Korrekturen sind allerdings spektroskopisch bemerkbar. Sei $\mathbf{A} = 0$, $e\Phi = U(\mathbf{r})$. Dann:

$$\begin{aligned}(\varepsilon - U(\mathbf{r}))\phi &= c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\chi \\(\varepsilon + mc^2 - U(\mathbf{r}))\chi &= c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\phi.\end{aligned}$$

Berücksichtigen wir nun die nächsten Glieder der Entwicklung von χ :

$$\chi \approx \left[1 - \frac{\varepsilon - U(\mathbf{r})}{2mc^2}\right] \frac{\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{2mc}\phi.$$

Für die Funktion ϕ bekommen wir dann

$$(\varepsilon - U(\mathbf{r}))\phi = \frac{1}{2m}\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\left[1 - \frac{\varepsilon - U(\mathbf{r})}{2mc^2}\right]\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\phi.$$

Es ist möglich, diese Gleichung zu vereinfachen: Man verifiziere zunächst die Kommutationsbeziehung

$$[\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}, f\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar(\boldsymbol{\sigma}\text{grad}f)(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}})$$

(komponentenweise, mit der Hilfe von $[\hat{p}_i, f(\mathbf{r})] = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}f(\mathbf{r})$), schreibe

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}f(\mathbf{r})\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} &= f(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2 + [\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}, f(\mathbf{r})\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}] \\ &= fp^2 - i\hbar(\boldsymbol{\sigma}\text{grad}f(\mathbf{r}))(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}) \\ &= fp^2 - i\hbar(\nabla f(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + i\boldsymbol{\sigma}[\nabla f(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{p}}]).\end{aligned}$$

In der letzten Zeile benutzen wir wieder unsere Lieblingsidentität Gl.(4) ¹. Die Gleichung für ϕ nimmt jetzt folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}\varepsilon\phi &= \left[1 - \frac{\varepsilon - U(\mathbf{r})}{2mc^2}\right] \frac{\hat{p}^2}{2m}\phi \\ &\quad + U(\mathbf{r})\phi + \frac{\hbar\boldsymbol{\sigma}}{4m^2c^4}[(\nabla U) \times \mathbf{p}]\phi - \frac{i\hbar}{4m^2c^4}(\nabla U)\mathbf{p}\phi.\end{aligned}$$

In dem 1. Glied auf der rechten Seite der Gl. kann man mit guter Genauigkeit annehmen

$$\varepsilon - U(\mathbf{r}) \approx \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

¹Nolting fängt hier mit dem symmetrisierten Ausdruck an, was zunächst unmotiviert scheinen kann. Wir bekommen am Ende ein nicht-hermite'sches Glied und werden nachträglich symmetrisieren müssen.

Schließlich bekommt man:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3,$$

mit

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r})$$

(nichtrelativistischer "Grundhamiltonian")

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}$$

ist die relativistische Korrektur zur kinetischen Energie

$$\hat{H}_2 = \frac{\hbar\boldsymbol{\sigma}}{4m^2c^4} [(\nabla U) \times \mathbf{p}],$$

was die *Spin-Bahn-Wechselwirkung* beschreibt. Diese können wir interpretieren als Wechselwirkung zwischen dem bewegenden Magnetmoment und dem elektrischen Feld. Das letzte Glied ist

$$\hat{H}_3 = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\nabla U) \nabla.$$

Mit diesem Glied haben wir ein Problem, da dieser Operator nicht Hermitesch ist

$$\hat{H}_3^+ = -\hat{H}_3 + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \Delta U.$$

(bei Nolting taucht dieses Problem nicht auf, da er vorher symmetrisiert, allerdings bleibt dann unklar, wozu man überhaupt symmetrisieren muss). Wir ersetzen Operator durch seinen hermite'schen Teil:

$$\hat{H}_3 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta U.$$

Dieses 3. Korrekturglied (DARWIN-Term, oder Kontaktwechselwirkung) hat keine klassische Interpretation.

In einem kugelsymmetrischen Potential wirken \hat{H}_1 und \hat{H}_3 nur auf die radialen Teile der WF. Den Operator \hat{H}_2 kann man folgendermassen schreiben:

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \right) (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{s}}).$$

Jetzt sind der Bahndrehimpuls $\hat{\mathbf{L}}$ und Spin $\hat{\mathbf{s}}$ nicht mehr mit dem Hamiltonian vertauschbar, ihre Summe $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}}$ aber doch: Der Gesamtdrehimpuls ist ein Bewegungsintegral.

2.8.1 Relativistische Korrekturen für wasserstoffähnliche Ionen

Betrachten wir die relativistischen Korrekturen zu Energieniveaus wasserstoffähnlicher Ionen. Am besten benutzen wir die Atomeinheiten der Energie, Länge und Zeit.

Die Längeneinheit (wir benutzen das **Gaußsystem**, da in diesen Einheiten sehen die Naturkonstanten etwas fundamentaler!)

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.520 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

ist das Bohr'sche Radius, die Zeiteinheit ist

$$t_0 = \frac{\hbar^3}{me^4} = 0.242 \cdot 10^{-16} \text{ s}$$

und die Energieeinheit ist

$$2\text{Ry} = \frac{me^4}{\hbar^2},$$

i.e. die doppelte Rydbergzahl. In üblichen Einheiten ist

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}, \quad t_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^3}{me^4} \quad \text{und} \quad 2\text{Ry} = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}.$$

Die Energieniveaus der Ionen sind dann

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^3}.$$

Die charakteristische Geschwindigkeit in einem Atom ist daher

$$v_0 = \frac{a_0}{t_0} = \frac{e^2}{\hbar}.$$

Für die Größenordnung der relativistischen Korrekturen ist vor allem der Wert von

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{e^2}{\hbar c}$$

charakteristisch (die *Feinstrukturkonstante*, eine Naturkonstante!) mit

$$\alpha \approx \frac{1}{137}.$$

Die Korrekturen sind alle von der Größenordnung von α^2 , da sie von der Richtung der Geschwindigkeit unabhängig sind. Die Feinstrukturkonstante α charakterisiert auch die Stärke der WW in der Quantenelektrodynamik. In üblichen Einheiten

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}.$$

Die relativistischen Korrekturen sind klein, es reicht die 1. Ordnung der Störungstheorie. In diesen Einheiten ist

$$\hat{V}_1 = -\frac{\alpha^2}{8}\hat{p}^4, \quad \hat{V}_2 = -\frac{\alpha^2}{2}\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}, \quad \hat{V}_3 = \frac{\alpha^2}{8}\Delta U.$$

Das Ausrechnen der Korrekturen von \hat{V}_1 und \hat{V}_3 ist ganz einfach, da diese Operatoren nur auf die radialen Anteil der WF einwirken. In einem Coulomb-Feld

$$\hat{V}_3 = \frac{\alpha^2 Z}{8}4\pi\delta(\mathbf{r});$$

ist daher die Korrektur

$$\Delta E_3 = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3}\delta_{l,0}$$

(da nur s -Zustände die nichtverschwindende Elektronendichte am Kern haben). Der Operator \hat{V}_1 kann folgendermassen umgeschrieben werden:

$$\hat{V}_1 = -\frac{\alpha^2}{2}\left(E + \frac{Z}{r}\right)^2.$$

Daher:

$$\Delta E_1 = -\frac{\alpha^2}{2}\left(E_n^2 + 2ZE_n\overline{r^{-1}} + Z^2\overline{r^{-2}}\right).$$

Die Ausdrücke für die entsprechenden Mittelwerte wurden in QM1 (Vorlesung über das Atom) angegeben:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle &= \frac{Z}{n^2} \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{Z^2}{n^3(l+1/2)}, \end{aligned}$$

so dass

$$\Delta E_1 = \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2}\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2}\right).$$

Das Ausrechnen des Betrags der Spin-Orbitalen WW ist etwas mühsamer. In 0. Näherung hängt die Energie nicht vom Spin ab. Daher nimmt man als Ausgangswf das VONS der Operatoren \hat{J}^2 , \hat{J}_z und \hat{L}^2 . Es gilt:

$$2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}} = \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - s^2,$$

so dass

$$\hat{V}_2 = -\frac{\alpha^2}{2}\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr} = \frac{\alpha^2 Z}{4}\frac{1}{r^3}\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - s^2\right)$$

und

$$\Delta E_2 = \begin{cases} \frac{\alpha^2 Z}{4}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle\left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right) & (l \neq 0) \\ 0 & (l = 0) \end{cases}.$$

Unter Benutzung der KRAMERS-Relation (Vorlesung aus QM1 "Atom") bekommt man

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \frac{Z^3}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

und

$$\Delta E_2 = \frac{\alpha^2 Z}{4n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)}$$

für $l \neq 0$. Da $j = l \pm 1/2$ (für $l = 0$) bekommt man für $l \neq 0$

$$\Delta E_2 = \begin{cases} \frac{\alpha^2 Z}{4n^3} \frac{1}{(l+1/2)(l+1)} & (j = l + 1/2) \\ -\frac{\alpha^2 Z}{4n^3} \frac{1}{(l+1/2)l} & (j = l - 1/2) \end{cases}.$$

Die Summe von 2 ersten Korrekturen $\Delta E_1 + \Delta E_2$ nimmt bei jedem l und j die folgende Form an ($l \neq 0$)

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 = -\frac{\alpha^2 Z}{2n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (5)$$

Für $l = 0$ ist $\Delta E_2 = 0$ daher $\Delta E_3 \neq 0$, die Berechnung zeigt, dass die Gl.(5) auch in diesem Fall gültig ist. Die Gl.(5) beschreibt die *feine Struktur* des Atomspektren und wurde zuerst von Sommerfeld in Rahmen der "Älteren" Quantentheorie berechnet. Die relativistischen Korrekturen führen zu einer teilweisen Aufhebung der Entartung: Die Energien hängen nicht nur von n sondern auch von j ab. Jedes solches Niveau ist zweifach entartet, $j =$

$l \pm 1/2$. Diese Entartung ist nicht die Folge der Näherungen (und wird nicht in höheren Ordnungen aufgehoben)².

Die 2. Ordnung Störungstheorie wird die Korrekturen von der Größenordnung v^4/c^4 (das heisst α^4) geben. Die sind physikalisch unhaltbar, da unsere Lagrange-Fkt. nur bis zur Ordnung v^2/c^2 stimmt: in der Ordnung v^3/c^3 muss man schon die Strahlung (WW mit Photonenfeld) berücksichtigen!

2.8.2 Die Hyperfeinstruktur

Die Pauli-Gl. beschreibt zwar nicht die Feinstruktur der Atomniveaus, aber ihre Hyperfeinstruktur. Die entsteht in Atomen mit nichtverschwindendem magnetischen Moment des Kerns. Der WW-Operator ist daher (1. Ordnung in \mathbf{A})

$$\hat{V} = 2\mu_B \left[\frac{1}{\hbar} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{s}} \mathbf{B} \right].$$

Das Kern wird als klassisches punktförmiges Magnetmoment $\boldsymbol{\mu}$ aufgefasst, so dass im Gaußsystem

$$\mathbf{A} = - \left[\boldsymbol{\mu} \times \nabla \frac{1}{r} \right]$$

und

$$\mathbf{B} = \frac{3(\mathbf{r}\boldsymbol{\mu})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}}{r^3}.$$

(In üblichen Einheiten $\times \mu_0/4\pi$ multiplizieren!). Insgesamt bekommen wir:

$$\hat{V} = \mu_B \left[4\pi \boldsymbol{\mu} \hat{\mathbf{s}} \delta(r) - \frac{\boldsymbol{\mu} \hat{\mathbf{s}}}{r^3} + \frac{3(\boldsymbol{\mu} \mathbf{r})(\hat{\mathbf{s}} \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\hat{\mathbf{L}} \boldsymbol{\mu}}{r^3} \right].$$

Die Berechnung der Mittelwerte erfolgt wie in vorherigen Beispiel den relativistischen Korrekturen. Bei dem Ausrechnen der Korrekturen in 1. Ordnung der Störungstheorie muss man bedenken, dass in s -Zuständen ($l = 0$) die Mittelwerte von r^{-3} und r^{-5} divergieren. Dabei ist aber der Mittelwert des letzten Störungsoperators 0, und die 2 anderen summieren sich zu $-(\boldsymbol{\mu} \nabla)(\hat{\mathbf{s}} \nabla) \frac{1}{r}$.

²Es existiert nämlich ein zusätzliches Bewegungsintegral, das mit $\hat{\mathbf{J}}$ nicht kommutiert, das Analog von Runge-Lenz-Vektor

$$\hat{R} = \frac{e^2 \mathbf{r}}{r} \hat{\mathbf{S}} + \frac{i\hbar}{mc} (\hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}} + \mathbf{1}) \gamma^0 \gamma^5 \left(\hat{H} - mc^2 \gamma^0 \right).$$

Die Integrale vereinfachen dann stark, wenn man zuerst über die Winkelvariablen integriert: Nach der Mittlung über die relative Orientierung von $\boldsymbol{\mu}$ und $\hat{\mathbf{s}}$ geht dieser Operator in $\frac{1}{3}(\boldsymbol{\mu}\hat{\mathbf{s}})\Delta 1/r = \frac{1}{3}(\boldsymbol{\mu}\hat{\mathbf{s}})4\pi\delta(\mathbf{r})$ über. Das Kernmoment ist mit dem Kernspin $\hat{\mathbf{i}}$ verbunden: $\boldsymbol{\mu} = \mu_N\hat{\mathbf{i}}$, μ_N – das Kernmagneton.

Insgesamt ist für s -Zustand eines Wasserstoffatoms (wichtigste Anwendung!)

$$\hat{V} = \frac{16}{3}\mu_B\mu_N\frac{\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{i}}}{n^3a_0}.$$

Die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{i}}$ lassen sich wie vorher ausrechnen und sind: $f(f+1) - i(i+1) - s(s+1)$, wobei f der Gesamtdrehimpuls des Atoms ist, $f = i \pm 1/2$. Das $1s$ Niveau von H spaltet sich in 2 Niveaus mit dem Abstand $\Delta E = \frac{32}{3}\mu_B\mu_Na_0^{-3}$ ($5.9 \cdot 10^{-6}$ eV, Wellenlänge 21 cm).

2.9 Noch eine Anwendung der Pauli-Gl.: Der Stern-Gerlach-Versuch

Betrachten wir die Bewegung eines geladenen Teilchens mit Spin im inhomogenen Magnetfeld. In einem Stern-Gerlach-Versuch kann dieses inhomogene Feld durch

$$B_x = kx, \quad B_y = 0, \quad B_z = B_0 - kz$$

formuliert werden (y -Achse parallel zur Richtung der Teilchenbewegung). Wir betrachten Teilchen mit Magnetmoment μ und Spin $1/2$ (Neutronen, und unter Einschränkung, Wasserstoffatome (noch besser Deuteriumatome mit Kernspin 0)). Wir geben hier nur die qualitative Beschreibung und einfache Abschätzungen. Das Wellenpaket, das unser Teilchen beschreibt wird bei $t = 0$ durch die Mittelwerte $\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0$ charakterisiert, die mittlere Geschwindigkeiten (d.h. die Komponenten von $\bar{v}_i = \bar{x}_i \simeq \bar{p}_i/m$ sind $\bar{v}_x = \bar{v}_z = 0$, $\bar{v}_y = v$. Diese Geschwindigkeit entspricht solchen der Wärmebewegung, $v \sim 10^3$ m/s. Die Verbreiterung (Zerfließen) des Wellenpakets während des Teilchenflügs durch das Magnet wird vernachlässigt. Die Abmessungen des Pakets sind klein verglichen mit dem Abstand zwischen der Polen des Magnets.

Die zeitabhängige Pauli-Gl. lautet:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + \mu_s\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}B_x + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}B_z\right\}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},$$

oder, komponentenweise,

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\psi}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_1 + \mu_s kx\psi_2 + \mu_s(B_0 - kz)\psi_1 \\ i\hbar\dot{\psi}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_2 + \mu_s kx\psi_1 + \mu_s(B_0 - kz)\psi_2. \end{aligned}$$

Wir suchen nach der Lsg. des Systems in Form

$$\begin{aligned} \psi_1(\mathbf{r}) &= u_1(\mathbf{r}) \exp\left(-i\frac{\mu_s B_0}{\hbar}t\right), \\ \psi_2(\mathbf{r}) &= u_2(\mathbf{r}) \exp\left(i\frac{\mu_s B_0}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

und erhalten für $u_1(\mathbf{r})$ und $u_2(\mathbf{r})$ die Gl'en

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{u}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u_1 + \mu_s kx u_2 \exp\left(2i\frac{\mu_s B_0}{\hbar}t\right) - \mu_s kzu_1 \\ i\hbar\dot{u}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u_2 + \mu_s kx u_1 \exp\left(-2i\frac{\mu_s B_0}{\hbar}t\right) + \mu_s kzu_2. \end{aligned}$$

Exponentielle Fkt. in den rechten Teilen der Gl'en oszillieren mit der Periode

$$T = 2\pi \frac{\hbar}{\mu_s B_0}$$

(für die Magnetfelder in Stern-Gerlach Versuch ist $T \sim 10^{-10}$ s). T ist klein verglichen mit der Flugzeit durchs Magnet $\tau = L/v \sim 10^{-5}$ s. Man kann deswegen über die Oszillationen während der Flugzeit mitteln und diese vergessen. Daher:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\bar{u}}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\bar{u}_1 - \mu_s kz\bar{u}_1 \\ i\hbar\dot{\bar{u}}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\bar{u}_2 + \mu_s kz\bar{u}_2. \end{aligned}$$

Jeder von diesen Gl'en hat eine Form von nichtstationären SGL für ein Teilchen in einem homogenen Kraftfeld, das von der Spinrichtung (\uparrow oder \downarrow) abhängt. Da die Evolution der Mittelwerte der Koordinate z (durch EHRENFEST-Gleichungen beschrieben) der klassischen Hamilton'schen Evolution ähnelt, kann man sagen, dass die Mittelwerte von z anwachsen werden für \uparrow -Komponente, und abfallen für die \downarrow -Komponente.