

Dirac-Gleichung klassische Näherung

Die nicht relativistische (also klassische) Näherung der Dirac-Gleichung ergibt die uns schon bekannte **Pauli-Gleichung**. Wir starten mit der Dirac-Gleichung in kanonischer Form

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x) = c(\vec{\alpha} \vec{p} + \beta mc) \psi(x) \quad (1)$$

Nun betrachten ein Teilchen in einem elektromagnetischen Feld. Dazu führen wir den verallgemeinerten Impuls ein

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \quad (2)$$

Und das Skalarpotential $\Phi = cA^0$. Somit erhalten wir die Dirac-Gleichung in einem elektromagnetischen Potential

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x) = c \left(\vec{\alpha} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) + \frac{e}{c} \Phi + \beta mc \right) \psi(x) \quad (3)$$

Um diese Gleichung zu lösen machen wir folgenden Ansatz

$$\psi(x) = e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (4)$$

Eingesetzt in die Gleichung (3) mit dem verallgemeinerten Impuls $\vec{\pi} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$ ergibt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \right] &= c \left(\vec{\alpha} \vec{\pi} + \frac{e}{c} \Phi + \beta mc \right) e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \\ mc^2 e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix} &= c \left(\begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \vec{\pi} \\ \vec{\sigma} \vec{\pi} & 0 \end{pmatrix} + \frac{e}{c} \Phi + \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbb{1}_2 \end{pmatrix} mc \right) e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \\ mc^2 \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix} &= c \left(\begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \vec{\pi} \\ \vec{\sigma} \vec{\pi} & 0 \end{pmatrix} + \frac{e}{c} \Phi + \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbb{1}_2 \end{pmatrix} mc \right) \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \\ mc^2 \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix} &= c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \vec{\pi} \\ \vec{\sigma} \vec{\pi} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + e\Phi \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbb{1}_2 \end{pmatrix} mc^2 \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \\ mc^2 \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix} &= c \begin{pmatrix} \vec{\sigma} \vec{\pi} \chi \\ \vec{\sigma} \vec{\pi} \phi \end{pmatrix} + e\Phi \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} \phi \\ -\chi \end{pmatrix} \quad | - mc^2 \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \\ i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix} &= c \begin{pmatrix} \vec{\sigma} \vec{\pi} \chi \\ \vec{\sigma} \vec{\pi} \phi \end{pmatrix} + e\Phi \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + 2mc^2 \begin{pmatrix} 0 \\ -\chi \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5)$$

Hieraus ergeben sich zwei gekoppelte Differentialgleichungen

$$i\hbar \dot{\phi} = c\vec{\sigma} \vec{\pi} \chi + e\Phi \phi \quad (6)$$

$$i\hbar \dot{\chi} = c\vec{\sigma} \vec{\pi} \phi + e\Phi \chi - 2mc^2 \chi \quad (7)$$

Nun wollen wir die Gleichung (7) untersuchen

$$\begin{aligned} \underbrace{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}}_{E_s} \chi &= c\vec{\sigma} \vec{\pi} \phi + e\Phi \chi - 2mc^2 \chi \\ (2mc^2 + E_s - e\Phi) \chi &= c\vec{\sigma} \vec{\pi} \phi \\ \Leftrightarrow \chi &= \frac{c\vec{\sigma} \vec{\pi} \phi}{2mc^2 + E_s - e\Phi} \end{aligned} \quad (8)$$

Bei nicht relativistischen Grenzfall ist die Ruhe-Energie mc^2 die Größte Energie im Vergleich zu E_s und $-e\Phi$. Zum Beispiel für ein Elektron gilt $2mc^2 \approx 10 \text{ MeV}$ und Schrödinger-Energie $E_s \approx 13 \text{ eV}$ und für die potentielle Energie $e\Phi = \frac{e^3}{a_0} \approx 1 \cdot 10^{-27} \text{ eV}$. Also können wir die zwei Energien E_s und $e\Phi$ in Gleichung (8) vernachlässigen und erhalten folgenden Näherung

$$\chi \approx \frac{c\vec{\sigma}\vec{\pi}}{2mc^2}\phi = \frac{\vec{\sigma}\vec{\pi}}{2mc}\phi \quad (9)$$

Die Spinor-Komponente χ nennt man auch die **kleine** und ϕ als **große** Komponente des Dirac-Spinors. Zum Beweis machen wir folgende Abschätzung

$$\chi = \frac{\vec{\sigma}\vec{\pi}}{2mc}\phi \approx \frac{\vec{p}}{2mc}\phi = \frac{m\vec{v}}{2mc}\phi = \frac{\vec{v}}{2c}\phi \quad (10)$$

D.h. χ ist um den Proportionalitätsfaktor $\frac{v}{c}$ kleiner als ϕ . Mit Sicherheit ist $|\frac{v}{c}| \ll 1$.

Die Näherung (9) für die kleine Komponente setzen wir in die erste Differentialgleichung (6) ein und erhalten eine Differentialgleichung die nur noch von ϕ abhängig ist

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\phi} &= c\vec{\sigma}\vec{\pi}\frac{\vec{\sigma}\vec{\pi}}{2mc}\phi + e\Phi\phi \\ &= \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m}\phi + e\Phi\phi \end{aligned} \quad (11)$$

Wir möchten nun den Term $(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2$ berechnen

$$(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2 = \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \pi_i \pi_j \quad (12)$$

Mit der Relation der Pauli-Matrizen

$$\begin{aligned} \sigma_i \sigma_j &= \frac{1}{2}\sigma_i \sigma_j + \frac{1}{2}\sigma_i \sigma_j \\ &= \frac{1}{2}\sigma_i \sigma_j - \frac{1}{2}\sigma_j \sigma_i + \frac{1}{2}\sigma_i \sigma_j + \frac{1}{2}\sigma_j \sigma_i \\ &= \frac{1}{2} \underbrace{[\sigma_i, \sigma_j]}_{2i\epsilon_{ijk}\sigma_k} + \frac{1}{2} \underbrace{\{\sigma_i, \sigma_j\}}_{2\delta_{ij}} \end{aligned} \quad (13)$$

eingesetzt in die Gleichung (12)

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma}\vec{\pi})^2 &= \sum_{i,j} (\delta_{ij} + \frac{1}{2}[\sigma_i, \sigma_j]) \pi_i \pi_j \\ &= \sum_{i,j} \delta_{ij} \pi_i \pi_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\sigma_i, \sigma_j] \pi_i \pi_j \\ &= \vec{\pi}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\sigma_i, \sigma_j] \pi_i \pi_j \end{aligned} \quad (14)$$

Mit einer Nebenrechnung und der Bedienung fürs Vorzeichenwechseln beim antizyklischen Vertauschen des Epsilontensors $[\sigma_i, \sigma_j] \pi_i \pi_j \stackrel{i \leftrightarrow j}{=} [\sigma_j, \sigma_i] \pi_j \pi_i = -[\sigma_i, \sigma_j] \pi_j \pi_i$

$$\begin{aligned} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \pi_i \pi_j &= \frac{1}{2} ([\sigma_i, \sigma_j] \cdot \pi_i \pi_j + \underbrace{[\sigma_i, \sigma_j] \cdot \pi_i \pi_j}_{-[\sigma_i, \sigma_j] \cdot \pi_j \pi_i}) \\ &= \frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] (\pi_i \pi_j - \pi_j \pi_i) \\ &= \frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot [\pi_i, \pi_j] \\ &= \frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \left[\left(\frac{\hbar}{i} \nabla_i - \frac{e}{c} A_i \right), \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_j - \frac{e}{c} A_j \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \left(\underbrace{\left[\frac{\hbar}{i} \nabla_i, \frac{\hbar}{i} \nabla_j \right]}_{=0} - \left[\frac{\hbar}{i} \nabla_i, \frac{e}{c} A_j \right] - \left[\frac{e}{c} A_i, \frac{\hbar}{i} \nabla_j \right] + \underbrace{\left[\frac{e}{c} A_i, \frac{e}{c} A_j \right]}_{=0} \right) \\ &= -\frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \frac{\hbar e}{ic} ([\nabla_i, A_j] + [A_i, \nabla_j]) \\ &= -\frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \frac{\hbar e}{ic} (\nabla_i A_j - A_j \nabla_i + A_i \nabla_j - \nabla_j A_i) \end{aligned} \quad (15)$$

Um die Klammer zu vereinfachen wenden wir sie auf eine stetig differenzierbare Funktion ψ an

$$\begin{aligned}
& \nabla_i(A_j\psi) - A_j\nabla_i(\psi) + A_i\nabla_j(\psi) - \nabla_j(A_i\psi) = \\
& = \nabla_i(A_j)\psi + \cancel{A_j\nabla_i(\psi)} - \cancel{A_j\nabla_i(\psi)} + \cancel{A_i\nabla_j(\psi)} - \nabla_j(A_i)\psi - \cancel{A_i\nabla_j(\psi)} \\
& = \nabla_i(A_j)\psi - \nabla_j(A_i)\psi
\end{aligned} \tag{16}$$

Eingesetzt in (15)

$$\begin{aligned}
[\sigma_i, \sigma_j] \cdot \pi_i \pi_j &= -\frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \frac{\hbar e}{ic} \left(\underbrace{\nabla_i A_j - A_j \nabla_i + A_i \nabla_j - \nabla_j A_i}_{\nabla_i A_j - \nabla_j A_i} \right) \\
[\sigma_i, \sigma_j] \cdot \pi_i \pi_j &= -\frac{1}{2} \frac{\hbar e}{ic} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot (\nabla_i A_j - \nabla_j A_i)
\end{aligned} \tag{17}$$

Setzen wir die Gleichung aus der Nebenrechnung (17) in die Gleichung (14) nun ein

$$\begin{aligned}
(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2 &= \vec{\pi}^2 - \frac{1}{2} \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{i,j} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot (\nabla_i A_j - \nabla_j A_i) \\
&= \vec{\pi}^2 - \frac{1}{2} \frac{\hbar e}{2ic} \left(\sum_{i,j} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \nabla_i A_j - \sum_{i,j} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \nabla_j A_i \right) \quad \text{mit } [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \nabla_j A_i = -[\sigma_i, \sigma_j] \cdot \nabla_i A_j \\
&= \vec{\pi}^2 - \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{i,j} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \nabla_i A_j
\end{aligned} \tag{18}$$

Mit einer weiteren Nebenrechnung für die Summe

$$\begin{aligned}
\sum_{i,j} [\sigma_i, \sigma_j] \cdot \nabla_i A_j &= \sum_i ([\sigma_i, \sigma_1] \cdot \nabla_i A_1 + [\sigma_i, \sigma_2] \cdot \nabla_i A_2 + [\sigma_i, \sigma_3] \cdot \nabla_i A_3) \\
&= \cancel{[\sigma_1, \sigma_1]} \cdot \nabla_1 A_1 + [\sigma_1, \sigma_2] \cdot \nabla_1 A_2 + [\sigma_1, \sigma_3] \cdot \nabla_1 A_3 \\
&\quad + [\sigma_2, \sigma_1] \cdot \nabla_2 A_1 + \cancel{[\sigma_2, \sigma_2]} \cdot \nabla_2 A_2 + [\sigma_2, \sigma_3] \cdot \nabla_2 A_3 \\
&\quad + [\sigma_3, \sigma_1] \cdot \nabla_3 A_1 + [\sigma_3, \sigma_2] \cdot \nabla_3 A_2 + \cancel{[\sigma_3, \sigma_3]} \cdot \nabla_3 A_3 \quad \text{mit } [\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k \\
&= 2i(\sigma_3 \cdot \nabla_1 A_2 - \sigma_2 \nabla_1 A_3 - \sigma_3 \cdot \nabla_2 A_1 + \sigma_1 \cdot \nabla_2 A_3 + \sigma_2 \cdot \nabla_3 A_1 - \sigma_1 \cdot \nabla_3 A_2) \\
&= 2i \left(\underbrace{\sigma_1 (\nabla_2 A_3 - \nabla_3 A_2)}_{B_1} + \underbrace{\sigma_2 (\nabla_3 A_1 - \nabla_1 A_3)}_{B_2} + \underbrace{\sigma_3 (\nabla_1 A_2 - \nabla_2 A_1)}_{B_3} \right) \\
&= 2i\vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \\
&= 2i\vec{\sigma} \cdot \vec{B}
\end{aligned} \tag{19}$$

Die Nebenrechnung (19) in (18)

$$\begin{aligned}
(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2 &= \vec{\pi}^2 - \frac{\hbar e}{2ic} 2i\vec{\sigma} \cdot \vec{B} \\
&= \vec{\pi}^2 - \frac{\hbar e}{c} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}
\end{aligned} \tag{20}$$

Die Gleichung (18) setzen wir in unsere ursprüngliche erste Differetialgleichung (11) ein

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi &= \left(\frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m} + e\Phi \right) \phi \\
&= \left(\frac{\vec{\pi}^2}{2m} - \frac{\hbar e}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + e\Phi \right) \phi
\end{aligned} \tag{21}$$

Setzen wir für $\vec{\pi} = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$ in die Gleichung (21) ein so erhalten wir die schon aus der nicht relativistischen Quantenmechanik bekannte **Pauli-Gleichung**

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{\hbar e}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + e\Phi \right] \phi} \quad (22)$$

Zitat wiki: Die Pauli-Gleichung geht auf den österreichischen Physiker Wolfgang Pauli zurück. Sie beschreibt die zeitliche Entwicklung eines geladenen Spin-1/2-Teilchens, etwa eines Elektrons, das sich so langsam im elektromagnetischen Feld bewegt, dass die Feldenergie und die kinetische Energie klein gegen die Ruheenergie ist.

Aus diesem Grund ist es gerechtfertigt dass wir in der Näherung (9) die Terme E_s und $-e\Phi$ vernachlässigt haben.

In der Gleichung ist der gyromagnetisches Verhältniss $g = 2$ für das Elektron automatisch richtig herausgekommen. Um dies zu sehen betrachte folgende Rechnung. Mit folgenden Relationen

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad \vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{x}, \quad L = \vec{x} \times \vec{p}, \quad \vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (23)$$

Quadriere den ersten Term in der Pauli-Gleichung (23)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} - \frac{\hbar e}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + e\Phi \right] \phi \quad (24)$$

Mit einer kleinen Nebenrechnung

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \frac{1}{2} \vec{p} (\vec{B} \times \vec{x}) = \frac{1}{2} \vec{B} \underbrace{(\vec{x} \times \vec{p})}_{\vec{L}} = \frac{1}{2} \vec{B} \cdot \vec{L} \quad (25)$$

Wieder eingesetzt in Gleichung (24)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi &= \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot \vec{L} - \frac{\hbar e}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + e\Phi \right] \phi \quad \text{mit } \vec{\sigma} = \frac{2}{\hbar} \vec{S} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi &= \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot \vec{L} - \frac{2e}{2mc} \vec{S} \cdot \vec{B} + e\Phi \right] \phi \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi &= \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - \frac{e}{2mc} \left(\vec{L} + \underbrace{2}_{g} \vec{S} \right) \cdot \vec{B} + e\Phi \right] \phi \end{aligned} \quad (26)$$

Man sieht hier deutlich dass der Spin 2-mal stärker an das Magnetfeld koppelt als das gleichgroßer Bahndrehimpuls, was dem richtigen gyromagnetischen Faktor g für ein Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen entspricht.

Taylorentwicklung des kleinen Komponente des Spinors

In der Dirac-Gleichung steckt noch mehr Information als in der Pauli-Gleichung. Dadurch ist es möglich weitere Korrektur-Terme für das Spektrum zu bestimmen. Wir entwickeln dazu die kleine Komponente des Dirac-Spinors (8) nach Taylor

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{c\vec{\sigma}\vec{\pi}\phi}{2mc^2 + E_s - e\Phi} \\ &= \frac{1}{2mc^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{E_s - e\Phi}{2mc^2}} \right) c\vec{\sigma}\vec{\pi}\phi \\ &= \frac{1}{2mc} \left(1 - \frac{E_s - e\Phi}{2mc^2} + \dots \right) \vec{\sigma}\vec{\pi}\phi \end{aligned} \quad (27)$$

Setzen wir die Gleichung (27) in die große Komponente des Dirac-Spinors (6)

$$\begin{aligned} \underbrace{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}}_{E_s} \phi &= c\vec{\sigma}\vec{\pi}\chi + e\Phi\phi \\ E_s\phi &= \frac{c\vec{\sigma}\vec{\pi}}{2mc} \left(1 - \frac{E_s - e\Phi}{2mc^2} \right) \vec{\sigma}\vec{\pi}\phi + e\Phi\phi \quad | - e\Phi\phi \\ (E_s - e\Phi)\phi &= \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m} \phi - \frac{\vec{\sigma}^2 \vec{\pi}^2}{4m^2 c^2} (E_s - e\Phi) \vec{\pi}\phi \end{aligned} \quad (28)$$

Es geht nun darum die Gleichung (28) zu vereinfachen. Dazu muss beachtet werden dass $\vec{\pi}$ nicht dem Potential $e\Phi(x)$ vertauscht. Wir machen folgende Nebenrechnung

$$\begin{aligned}
(E_s - e\Phi)\vec{\pi} &= (E_s - e\Phi)\vec{\pi} + \vec{\pi}(E_s - e\Phi) - \vec{\pi}(E_s - e\Phi) \\
&= \vec{\pi}(E_s - e\Phi) + [(E_s - e\Phi), \vec{\pi}] \\
&= \vec{\pi}(E_s - e\Phi) + \underbrace{[E_s, \vec{\pi}] - [e\Phi, \vec{\pi}]}_{=0} \\
&= \vec{\pi}(E_s - e\Phi) - [e\Phi, (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})] \\
&= \vec{\pi}(E_s - e\Phi) - [e\Phi, \vec{p}] + \underbrace{[e\Phi, \frac{e}{c}\vec{A}]}_{=0} \\
&= \vec{\pi}(E_s - e\Phi) - [e\Phi, \vec{p}]
\end{aligned} \tag{29}$$

Als weitere Nebenrechnung wollen wir den Kommutator $[e\Phi, \vec{p}]$ noch bestimmen

$$\begin{aligned}
[e\Phi, \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}]\phi &= \frac{\hbar e}{i} \left(\Phi\vec{\nabla}\phi - \vec{\nabla}(\Phi\phi) \right) \\
&= \frac{\hbar e}{i} \left(\cancel{\Phi\vec{\nabla}\phi} - \vec{\nabla}(\Phi)\phi - \cancel{\Phi\vec{\nabla}\phi} \right) \\
&= -\frac{\hbar e}{i} \vec{\nabla}(\Phi)\phi
\end{aligned} \tag{30}$$

Eingesetzt in (29)

$$(E_s - e\Phi)\vec{\pi} = \vec{\pi}(E_s - e\Phi) + \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e\Phi) \tag{31}$$

Fahren wir fort indem wir diese Gleichung (31) nun in die Master-Gleichung (28) einsetzen

$$\begin{aligned}
\underline{(E_s - e\Phi)\phi} &= \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m}\phi - \frac{\vec{\sigma}^2\vec{\pi}}{4m^2c^2} \left(\vec{\pi}(E_s - e\Phi) + \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e\Phi) \right) \phi \\
&= \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m}\phi - \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{4m^2c^2}\underline{(E_s - e\Phi)\phi} - \frac{\vec{\sigma}^2\vec{\pi}}{4m^2c^2} \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e\Phi)\phi
\end{aligned} \tag{32}$$

Die Gleichung (32) stellt eine Rekursive Gleichung dar. Setzt man für den Term $(E_s - e\Phi)\phi$ wieder die Gleichung (32) ein, so kann man den Wert für $(E_s - e\Phi)\phi$ beliebig genau bestimmen. Da aber die Nachfolgenden Terme nur eine kleine Korrektur darstellen setzen wir $(E_s - e\Phi)\phi = \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m}\phi$ ein

$$\begin{aligned}
(E_s - e\Phi)\phi &= \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m}\phi - \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{4m^2c^2} \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m}\phi - \frac{\vec{\sigma}^2\vec{\pi}}{4m^2c^2} \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e\Phi)\phi \\
&= \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m}\phi - \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^4}{8m^3c^2}\phi - \frac{\vec{\sigma}^2\vec{\pi}}{4m^2c^2} \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e\Phi)\phi
\end{aligned} \tag{33}$$

Aus dieser Gleichung folgt die erweiterte Pauligleichung

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi &= \left[\frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2}{2m} - \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^4}{8m^3c^2} - \frac{\vec{\sigma}^2\vec{\pi}}{4m^2c^2} \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e\Phi) + e\Phi \right] \phi \quad \text{mit } (\vec{\sigma}\vec{\pi})^2 = \vec{\pi}^2 - \frac{\hbar e}{c}\vec{\sigma} \cdot \vec{B} \\
&= \left[\frac{\vec{\pi}^2}{2m} - \frac{\hbar e}{c} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{B}}{2m} - \frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^4}{8m^3c^2} - \frac{\vec{\sigma}^2\vec{\pi}}{4m^2c^2} \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e\Phi) + e\Phi \right] \phi
\end{aligned} \tag{34}$$

Vergleiche mit der Pauligleichung (22)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi = \left[\frac{\vec{\pi}^2}{2m} - \frac{\hbar e}{c} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{B}}{2m} + e\Phi \right] \phi \tag{35}$$

so sieht man, dass die beiden Terme $-\frac{(\vec{\sigma}\vec{\pi})^4}{8m^3c^2} - \frac{\vec{\sigma}^2\vec{\pi}}{4m^2c^2} \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e\Phi)$ hinzugekommen sind.

Mit Hilfe der erweiterten Pauli-Gleichung kann man alle Korrekturterme für ein Wasserstoff-Spektrum bestimmen. Dazu betrachten wir den Spezialfall.

- das Potential $e\Phi = V(r)$ ist sphärisch symmetrisch $\Rightarrow \vec{\nabla}(e\Phi) = \vec{\nabla}V = \frac{\vec{r}}{r} \frac{d}{dr}V$
- $\vec{A} = 0 \Rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ und mit Gleichung (20) $(\vec{\sigma}\vec{\pi})^2 = (\vec{p})^2$

Mit diesen Bedingungen lautet die erweiterte Pauligleichung (33) wie folgt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left[\underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + e\Phi}_{H_0} - \frac{(\vec{p})^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar}{i} \frac{\vec{\sigma}^2 \vec{p}}{4m^2c^2} \frac{\vec{r}}{r} \frac{d}{dr} V \right] \phi \quad (36)$$

Mit einer kleinen Nebenrechnung für $\sigma^2 \vec{p} \cdot \vec{r}$

$$\begin{aligned} \sigma^2 \vec{p} \cdot \vec{r} &= \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j p_i r_j \quad \text{mit (13)} \\ &= \sum_{i,j} \left(\frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] + \frac{1}{2} \{ \sigma_i, \sigma_j \} \right) p_i r_j \\ &= \sum_{i,j} \delta_{ij} p_i r_j + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} [\sigma_i, \sigma_j] p_i r_j}_{2i\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} \times \vec{r})} \quad \text{vergleiche Nebenrechnung (19)} \\ &= \vec{p} \cdot \vec{r} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} \times \vec{r}) \\ &= \vec{p} \cdot \vec{r} - i\vec{\sigma} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \end{aligned} \quad (37)$$

Eingesetzt in (36) ergibt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi &= \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + e\Phi - \frac{(\vec{p})^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar}{i4m^2c^2r} (\vec{p} \cdot \vec{r} - i\vec{\sigma} \cdot (\vec{r} \times \vec{p})) \frac{d}{dr} V \right] \phi \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi &= \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + e\Phi - \frac{(\vec{p})^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar}{i4m^2c^2} \underbrace{\vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \frac{d}{dr} V}_{\vec{\nabla} V} + \frac{1}{2m^2c^2r} \underbrace{\frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{r} \times \vec{p})}_{\vec{S} \cdot \vec{L}} \frac{d}{dr} V \right] \phi \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi &= \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + e\Phi - \frac{(\vec{p})^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V - \frac{\hbar}{i4m^2c^2} \vec{p} \cdot \vec{\nabla} V \right] \phi \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi &= \left[\underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + e\Phi}_{H_0} - \underbrace{\frac{(\vec{p})^4}{8m^3c^2}}_{H_r} + \underbrace{\frac{1}{2m^2c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V}_{H_{LS}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} V)}_{\tilde{H}_D} \right] \phi \end{aligned} \quad (38)$$

In der Gleichung (38) sehen wir die schon gewohnten Korrekturterme

- H_r relativistische Beitrag zur Kinetischer Energie
- H_{LS} Spin-Bahn-Kopplung inklusive den korrekten Faktor für die Thomas-Präzession $\frac{1}{2}$
- \tilde{H}_D Soll den Darvinterm darstellen. Allerdings er nicht hermitesch, was man durch Anwenden der Produktregel ersieht.

$$\begin{aligned} \tilde{H}_D \phi &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \vec{\nabla} \cdot [(\vec{\nabla} V) \phi] = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left[(\vec{\nabla}^2 V) \phi + (\vec{\nabla} V) (\vec{\nabla} \phi) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left[(\vec{\nabla}^2 V) + \underbrace{(\vec{\nabla} V) \vec{\nabla}}_{\text{nicht Selbst adjungierend}} \right] \phi \end{aligned} \quad (39)$$

Da der letzte Term $(\vec{\nabla} V) \vec{\nabla}$ nicht hermitesch ist gibt es Probleme mit der Wahrscheinlichkeitsdichte. Denn es gilt

$$\rho = \psi^\dagger \psi = |\phi|^2 + |\chi|^2 \quad (40)$$

Mit χ aus der Näherung (9) und $\vec{A} = 0$

$$\chi \approx \frac{\vec{p}}{2mc} \phi \quad (41)$$

in die Gleichung (40) eingesetzt

$$\begin{aligned} \rho &= |\phi|^2 + |\chi|^2 = \phi^\dagger \phi + \chi^\dagger \chi = \phi^\dagger \phi + \phi^\dagger \frac{\vec{p}^2}{4m^2 c^2} \phi = \phi^\dagger \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{4m^2 c^2} \right) \phi \\ &= \phi^\dagger \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{4m^2 c^2} + \left(\frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right)^2 - \left(\frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right)^2 \right) \phi \\ &= \phi^\dagger \left(\left(1 + \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right)^2 - \underbrace{\left(\frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right)^2}_{\approx 0 \text{ wegen } ??} \right) \phi \\ &\approx \phi^\dagger \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right)^2 \phi \\ &= \left| \underbrace{\left(1 + \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \phi}_{\varphi} \right|^2 \end{aligned} \quad (42)$$

Wir führen ein neues Spinor φ ein für den gilt

$$\varphi = \Omega \phi = \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} + \dots \right) \phi \quad \text{mit } \rho = |\varphi|^2 \quad (43)$$

Nun wollen wir den Hamilton-Operator so transformieren damit φ die Lösung darstellt. Dies bezeichnet man als **Foldy-Wouthuysen** Transformation. Dabei ist unser gesamt Hamilton-Operator

$$H_\phi = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m}}_{H_0} + \underbrace{V}_{H_r} - \underbrace{\frac{(\vec{p})^4}{8m^3 c^2}}_{H_{LS}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2 c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V}_{H_{LS}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} V)}_{\tilde{H}_D} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \Omega \cdot | \quad & E_S \phi = H_\phi \phi \\ & \Omega E_S \phi = \Omega H_\phi \mathbb{1} \phi \\ E_S \underbrace{\Omega \phi}_{\varphi} &= \underbrace{\Omega H_\phi}_{H} \underbrace{\Omega^\dagger}_{\varphi} \Omega \phi \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi &= H \varphi \end{aligned} \quad (45)$$

Um den neuen Hamilton-Operator zu bestimmen, folgt eine kleine Nebenrechnung (?betrachte? Ω als eine infinitesimale unitäre Matrix mit $\Omega = e^{iS}$ und $S = \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2}$)

$$\begin{aligned} H &= \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right) H_\phi \left(1 - \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \\ &= \left(H_\phi + \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} H_\phi \right) \left(1 - \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \\ &= H_\phi - H_\phi \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} + \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} H_\phi - \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} H_\phi \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \\ &= H_\phi + \frac{1}{8m^2 c^2} [p^2, H_\phi] - \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} H_\phi \frac{\vec{p}^2}{8m^2 c^2} \\ &\approx H_\phi + \frac{1}{8m^2 c^2} \frac{\hbar^2}{i^2} [\nabla^2, H_\phi] \end{aligned} \quad (46)$$

Berechnen wir nun den Kommutator

$$\begin{aligned}
[\nabla^2, H_\phi] &= [\nabla^2, V] = [\nabla\nabla, V] \\
&= \nabla[\nabla, V] + [\nabla, V]\nabla
\end{aligned} \tag{47}$$

Nebenrechnung

$$\begin{aligned}
[\nabla, V]\phi &= \nabla(V\phi) - V\nabla(\phi) \\
&= \nabla(V)\phi + \cancel{V\nabla(\phi)} - \cancel{V\nabla(\phi)} \\
&= \nabla(V)\phi
\end{aligned} \tag{48}$$

Diese Nebenrechnung eingesetzt in die Kommutator-Beziehung (47)

$$\begin{aligned}
[\nabla^2, H_\phi]\phi &= \nabla(\nabla V\phi) + \nabla V\nabla\phi \\
&= \nabla^2(V)\phi + \nabla V\nabla\phi + \nabla V\nabla\phi \\
&= \nabla^2(V)\phi + 2\nabla V\nabla\phi
\end{aligned} \tag{49}$$

Den Kommutator $[\nabla^2, H_\phi]$ wieder in die Hamilton-Operator Gleichung (46) eingesetzt

$$\begin{aligned}
H &= H_\phi + \frac{1}{8m^2c^2} \frac{\hbar^2}{i^2} (\nabla^2 V + 2\nabla V\nabla) \\
&= H_\phi - \frac{1}{8m^2c^2} \hbar^2 \nabla^2 V - \frac{1}{4m^2c^2} \hbar^2 \nabla V\nabla
\end{aligned} \tag{50}$$

Nun setzen wir H_ϕ (44) in die Gleichung (50) ein

$$\begin{aligned}
H &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{(\vec{p})^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} V)}_{(\vec{\nabla}^2 V) + (\vec{\nabla} V) \cdot \vec{\nabla}} - \frac{1}{8m^2c^2} \hbar^2 \nabla^2 V - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \nabla V \nabla \\
&= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{(\vec{p})^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \vec{\nabla}^2 V - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V \\
&= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{(\vec{p})^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \vec{\nabla}^2 V}_{H_D}
\end{aligned} \tag{51}$$

Somit haben wir einen hermiteschen Darwinterm H_D bekommen, damit ist auch der gesamte Foldy-Wouthuysen transformierte Hamilton-Operator H ebenfalls hermitesch.

Um weitere (höhere) relativistische Korrekturen zu erhalten, wendet man die allgemeine Foldy-Wouthuysen Transformation auf die Dirac-Gleichung an. Im Grunde ist das Verfahren ein Versuch den Hamiltonoperator zu diagonalisieren und nicht-diagonale Terme höherer Ordnung zu vernachlässigen.

Referenzen

- Schwabl