

Kapitel 4

Quantenmechanik des Drehimpulses

© Copyright 2012 Friederike Schmid¹ Wir haben in den Kapiteln 2 und 3 bereits einige wesentliche Aspekte des Drehimpulses kennengelernt.

In diesem Kapitel: Systematische Gesamtdarstellung
- Wiederholung, Erweiterung, Ergänzungen (insbesondere: Spin)

4.1 Wiederholung: Bahndrehimpuls

4.1.1 Definition

Operator: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

Ortsdarstellung: $\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla}$

Kommutatorrelationen: $[L_j, L_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} L_l$; $[\vec{L}^2, L_k] = 0 \quad \forall k = x, y, z$

4.1.2 Eigenwerte und Eigenfunktionen

Gemeinsame Eigenvektoren z.B. von \vec{L}^2 und L_z : $|lm\rangle$

$$\vec{L}^2 |lm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle$$

$$L_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle$$

mit $l \geq 0$ ganzzahlig; m ganzzahlig, $m \in [-l : l]$

4.1.3 Darstellung in Polarkoordinaten

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\vec{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

¹Prof. Dr. Friederike Schmid, Vorlesung Quantenmechanik (I), Universität Mainz, SS 2012.
Letzte Änderung der PDF-Datei am 09.06.12.

$$\begin{aligned}
 |lm\rangle &\rightarrow Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad \text{Kugelflächenfunktionen} \\
 \text{mit } Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= \mathcal{N} e^{im\varphi} \sin^m \vartheta \frac{d^m}{d \cos \vartheta^m} \underbrace{P_l(\cos \vartheta)}_{\text{Legendre-P.}} \quad (m \geq 0) \\
 Y_{l-m}(\vartheta, \varphi) &= (-1)^m Y_{lm}(\vartheta, \varphi)
 \end{aligned}$$

Konkret:

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
 Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \\
 Y_{1\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}
 \end{aligned}$$

Kugelflächenfunktionen bilden ein vollständiges und orthogonales Funktionensystem

($\leadsto \vec{L}^2, L_z$ selbstadjungierte Operatoren)

4.2 Allgemeiner Drehimpuls

4.2.1 Definition

Drehimpuls \leftrightarrow Generator einer Drehung (Kapitel 3.4.2.3)
(eines Systems oder eines Teils eines Systems)

Drehung um Winkel φ , Drehachse $\vec{\varphi}/\varphi$:

$$|\psi\rangle \rightarrow |\tilde{\psi}\rangle = R(\vec{\varphi})|\psi\rangle \quad \text{mit} \quad \boxed{R(\vec{\varphi}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{J}\right)}$$

\leadsto Definiert Drehimpuls \vec{J}

Konkrete Form hängt vom Zustandsraum $\{|\psi\rangle\}$ ab.

Kommutatorrelationen: $\boxed{[J_j, J_k] = i\hbar\varepsilon_{jkl}J_l}$ (gezeigt in 3.4.2.3)

Folgerungen: Für $\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ gilt:

- $[\vec{J}^2, J_k] = 0$ für alle $k = x, y, z$
(z.B. $[\vec{J}^2, J_x] = [J_y^2, J_x] + [J_z^2, J_x] = J_y[J_y, J_x] + J_z[J_z, J_x] + [J_y, J_x]J_y + [J_z, J_x]J_z$
 $= -i\hbar(J_yJ_z + J_zJ_y) + i\hbar(J_zJ_y + J_yJ_z) = 0 \quad \checkmark$)
- \vec{J}^2 positiv $(\langle\psi|\vec{J}^2|\psi\rangle = \|J_x|\psi\rangle\|^2 + \|J_y|\psi\rangle\|^2 + \|J_z|\psi\rangle\|^2 \geq 0)$

4.2.2 Eigenwerte und Eigenvektoren

Suche gemeinsame Eigenvektoren von \vec{J}^2 und J_z

\rightarrow „Standarddarstellung“ $|jm\rangle$

Motiviert durch 4.1, schreibe Eigenwertgleichung in der Form:

$$\begin{aligned} \vec{J}^2|jm\rangle &= \hbar^2j(j+1)|jm\rangle \quad \text{mit } j > 0 && \text{(da } \vec{J}^2 \text{ positiv)} \\ J_z|jm\rangle &= \hbar m|jm\rangle \end{aligned}$$

Lösungsweg: ähnlich wie harmonischer Oszillator in 3.3, gestützt auf Kommutatoren: „Algebraische“ Lösung

Hauptergebnisse

Eigenvektoren von \vec{J}^2, J_z : $|jm\rangle$

$$\text{erfüllen} \quad \boxed{\begin{aligned} \vec{J}^2|jm\rangle &= \hbar^2j(j+1)|jm\rangle \\ J_z|jm\rangle &= \hbar m|jm\rangle \end{aligned}}$$

wobei: j ist positiv und halbzahlig oder ganzzahlig

$$m \in [-j, -j+1, \dots, j-1, j] \quad ((2j+1) \text{ mögliche Einstellungen})$$

$$\text{Es gilt:} \quad \boxed{\begin{aligned} J_+|jm\rangle &= \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}|j \ m+1\rangle \\ J_-|jm\rangle &= \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|j \ m-1\rangle \end{aligned}}$$

(modulo Phasenfaktor)

$$\text{mit} \quad \boxed{J_{\pm} = J_x \pm i J_y}$$

Weitere Ergebnisse und algebraische Herleitung im Vergleich mit Kapitel 3.3
siehe große Tabelle auf der folgenden Seite

	Harmon. Oszillator	Drehimpuls
<u>Ausgangspunkt:</u>	$H = \frac{\omega}{2}(\tilde{p}^2 + \tilde{x}^2)$ $[\tilde{x}, \tilde{p}] = i\hbar$ (reskalierte Einheiten)	$\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ $[J_x, J_y] = i\hbar J_z$ (J_z ist eine Zahl!)
Leiteroperatoren \Rightarrow	$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(\tilde{x} + i\tilde{p})$ $a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(\tilde{x} - i\tilde{p})$ $H = \frac{1}{2}\hbar\omega(a^\dagger a + a a^\dagger)$	$J_\pm = J_x \pm i J_y$ $\vec{J}^2 = (J_+ J_- + J_- J_+)/2 + J_z^2$
Kommutatoren	$[a, a^\dagger] = 1$ $[N, a] = -a$ $[N, a^\dagger] = a^\dagger$ mit $N = a^\dagger a$	$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z$ $[\vec{J}^2, J_\pm] = 0$ $[J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm$ (da $[J_z, J_x \pm iJ_y]$ $= [J_z, J_x] \pm i[J_z, J_y] = i\hbar J_y \pm \hbar J_x$)
Positive Operatoren	$N = a^\dagger a$ $N + 1 = a a^\dagger$	\vec{J}^2 $J_+ J_- = J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z$ $= \vec{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z$ $J_- J_+ = J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z$ $= \vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z$
<u>Lösung:</u>	Sei $ n\rangle$ Eigenvektor zu N , Eigenwert n	Sei $ jm\rangle$ Eigenvektor zu \vec{J}^2, J_z , Eigenwerte $\hbar^2 j(j+1)$ und $\hbar m$
Wirkung der Leiteroperatoren \Rightarrow	$N a n\rangle = (n-1) a n\rangle$ $N a^\dagger n\rangle = (n+1) a^\dagger n\rangle$ $a n\rangle \propto n-1\rangle$ $a^\dagger n\rangle \propto n+1\rangle$	$J_z J_\pm jm\rangle = J_\pm (J_z \pm \hbar) jm\rangle = \hbar(m \pm 1) J_\pm jm\rangle$ $\vec{J}^2 J_\pm jm\rangle = J_\pm \vec{J}^2 jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) J_\pm jm\rangle$ $J_\pm jm\rangle \propto j, m \pm 1\rangle$
Normierung \Rightarrow	$\ a n\rangle\ ^2 = \langle n a^\dagger a n\rangle = n$ $\ a^\dagger n\rangle\ ^2 = \langle n a a^\dagger n\rangle = n+1$ $a n\rangle = \sqrt{n} n-1\rangle$ $a^\dagger n\rangle = \sqrt{n+1} n+1\rangle$	$\ J_\pm jm\rangle\ ^2 = \langle jm J_\mp J_\pm jm\rangle = \langle jm \vec{J}^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z jm\rangle = \hbar^2(j(j+1) - m(m \pm 1)) = \hbar^2(j \mp m)(j \pm m + 1)$ $J_\pm jm\rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} j, m \pm 1\rangle$
Positivität \Rightarrow	N positiv $n \geq 0$	J^2 positiv $\Rightarrow j(j+1) \geq 0$ bzw. $j \geq 0$ (oBdA) $J_+ J_-$ positiv $\Rightarrow j(j+1) - m(m-1) = (j+m)(j-m+1) \geq 0$ $\Rightarrow -j \leq m \leq (j+1)$ $J_- J_+$ positiv $\Rightarrow j(j+1) - m(m+1) = (j-m)(j+m+1) \geq 0$ $\Rightarrow -j-1 \leq m \leq j$ $j \geq 0$ und $-j \leq m \leq j$
Abbruchbedingung	$n_{\min} = 0$ $\Rightarrow a 0\rangle = 0$ Übrige Zustandsvektoren: $ 1\rangle, 2\rangle, 3\rangle, \dots$	$m_{\max} = j \Rightarrow J_+ j, j\rangle = 0$ $m_{\min} = -j \Rightarrow J_- j, -j\rangle = 0$ Übrige Zustandsvektoren: $ j, j-1\rangle, j, j-2\rangle, \dots$ bzw. $ j, -j+1\rangle, j, -j+2\rangle \dots$ Damit es zusammenpasst: $j - k = -j$ für ein k $\Rightarrow 2j = k \rightsquigarrow j$ ganz- oder halbzahlig

4.3 Der Spin

Wir haben gesehen: Bahndrehimpulsquantenzahlen sind ganzzahlig, aber prinzipiell wären ganzzahlige oder halbzahlige Quantenzahlen möglich.

Frage: Treten halbzahlige Quantenzahlen in der Natur auf?

z.B. einfachster Fall $j = \frac{1}{2} \Rightarrow m = \pm \frac{1}{2}$ (zwei Einstellungen) \rightarrow gibt es das?

Antwort: Ja - Spin !

4.3.1 Experimenteller Hinweis: Der Stern-Gerlach-Versuch

Idee: Direkte Sichtbarmachung der Quantelung von J_z (Quantenzahl m).

Drehimpuls erzeugt magnetisches Moment (z.B. Bahndrehimpuls $\vec{\mu} = \frac{e}{2mc} \vec{L}$)

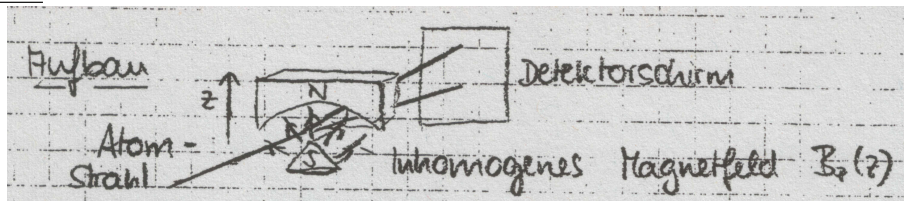
\leadsto Beitrag zum Hamiltonoperator: $H_{\text{magn}} = -\vec{\mu} \vec{B}$

Für ungeladene freie Teilchen im Magnetfeld gilt:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{p}, H] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{p}, H_{\text{magn}}] \rangle = \vec{\nabla} (\vec{\mu} \vec{B})$$

\Rightarrow Um die Quantelung von μ_z ($\leftrightarrow J_z$) sichtbar zu machen, muss man Teilchen durch ein inhomogenes Magnetfeld in z-Richtung schicken.

Aufbau



Ursprüngliche Erwartung: Aufspaltung in 1, 3, 5 Strahlen je nach Bahndrehimpuls.

Beobachtung (Stern, Gerlach 1921): Aufspaltung in zwei Strahlen !

Atome: Silber \rightarrow sollten eigentlich gar keinen Bahndrehimpuls haben.

Wiederholung mit Wasserstoff im Grundzustand (1927) \rightarrow wieder zwei Strahlen.

Folgerung: Es gibt einen intrinsischen Drehimpuls mit zwei möglichen Einstellungen: Den Spin! \rightarrow zusätzliche Eigenschaft der Elektronen.

4.3.2 Beschreibung von Teilchen mit Spin

4.3.2.1 Ein Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$

Spin: Zusätzlicher Freiheitsgrad

\leadsto Erweiterung des Zustandsraums

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}^{(0)} \otimes \mathfrak{H}^{(\text{Spin})} \quad (\text{Produkttraum})$$

mit $\mathfrak{H}^{(0)}$ = Zustandsraum eines spinlosen Teilchens
 und $\mathfrak{H}^{(Spin)}$ = Spin-Zustandsraum

Spinobservable: Operator S

Eigenwerte $\vec{S}^2|\psi\rangle = \hbar^2 s(s+1)|\psi\rangle = \hbar^2 \frac{3}{4}|\psi\rangle$ für alle $|\psi\rangle \in \mathfrak{H}$

$S_z|\psi_{\pm}\rangle = \pm\hbar\frac{1}{2}|\psi_{\pm}\rangle$ für Eigenvektoren $|\psi_{\pm}\rangle$

\vec{S}^2 und S_z kommutieren mit allen bisher bekannten Observablen

→ S_z vervollständigt VSKO im erweiterten Zustandsraum

Konstruktion des Raums $\mathfrak{H}^{(Spin)}$ der Spinzustandsvektoren

$\mathfrak{H}^{(Spin)}$: Raum, in dem der Operator \vec{S} wirkt

Basisvektoren: z.B. Eigenvektoren von S_z : $|+\rangle, |-\rangle$

mit $S_z|+\rangle = \frac{\hbar}{2}|+\rangle$; $S_z|-\rangle = -\frac{\hbar}{2}|-\rangle$

→ Spannen $\mathfrak{H}^{(Spin)}$ auf → $\mathfrak{H}^{(Spin)}$ hat zwei Dimensionen

Allgemeiner Vektor: $|\chi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$

Gesamter Zustandsraum: $|\psi\rangle = |\psi_+^{(0)}\rangle|+\rangle + |\psi_-^{(0)}\rangle|-\rangle$

4.3.2.2 Konkret: S_z -Darstellung von Spinzuständen und Spinoperatoren - Paulische Spinor-Schreibweise

Zustandsvektoren:

Kets: $|+\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$; $|-\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$; allgemein $|\chi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$

Bras entsprechend: $\langle\chi| \hat{=} (a^* \quad b^*)$

Spinoperatoren:

$$\vec{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \hat{1}$$

(da $\vec{S}^2|\chi\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\chi\rangle$ für alle $|\chi\rangle$)

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$$

mit $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$: Paulimatrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(Rechnung:

$$S_\alpha \hat{=} \begin{pmatrix} \langle +|S_\alpha|+\rangle & \langle +|S_\alpha|-\rangle \\ \langle -|S_\alpha|+\rangle & \langle -|S_\alpha|-\rangle \end{pmatrix} \text{ für } \alpha = x, y, z$$

$$S_z: S_z|+\rangle = \frac{\hbar}{2}|+\rangle; S_z|-\rangle = -\frac{\hbar}{2}|-\rangle; \Rightarrow S_z \hat{=} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

S_x, S_y : aus $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ mit $S_+|+\rangle = 0, S_-|-\rangle = 0$ und

$$S_+|-\rangle = \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}|+\rangle = \hbar|+\rangle \quad (\text{denn } j = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2})$$

$$S_-|+\rangle = \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|-\rangle = \hbar|-\rangle \quad (\text{denn } j = \frac{1}{2}, m = \frac{1}{2})$$

$$\Rightarrow S_x|+\rangle = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)|+\rangle = \frac{\hbar}{2}|-\rangle; S_x|-\rangle = \dots = \frac{\hbar}{2}|+\rangle$$

$$S_y|+\rangle = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)|+\rangle = i\frac{\hbar}{2}|-\rangle; S_y|-\rangle = \dots = -i\frac{\hbar}{2}|+\rangle$$

$$\Rightarrow S_x \hat{=} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ und } S_y \hat{=} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \checkmark$$

Eigenschaften der Pauli-Matrizen:

- $\vec{\sigma} \cdot \vec{a} = \sum_i \sigma_i a_i = \begin{pmatrix} a_3 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & -a_3 \end{pmatrix}$ für beliebige Vektoren $\vec{a} \in \mathbb{C}^3$
- $\sigma_i^\dagger = \sigma_i$; $\det(\sigma_i) = -1$; $Sp(\sigma_i) = 0$
- $\sigma_i^2 = 1$; $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$; $[\sigma_i, \sigma_j]_+ = \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}$
 $\Rightarrow \sigma_i\sigma_j = \delta_{ij} \cdot \hat{1} + i \cdot \varepsilon_{ijk}\sigma_k$
 $(\vec{\sigma}\vec{a})(\vec{\sigma}\vec{b}) = \vec{a}\vec{b}\hat{1} + i \vec{\sigma} (\vec{a} \times \vec{b})$

4.3.2.3 Identische Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen

Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen sind nach dem Spin-Statistik-Theorem Fermionen

\rightsquigarrow Gesamtzustandsvektor muss antisymmetrisch sein

Beachte aber: Gesamtzustandsvektor beinhaltet Bahn- und Spinanteil

Beispiel: Betrachte zwei identische Teilchen a, b

Setze Gesamtzustandsvektoren zusammen aus Einteilchen-Bahnvektoren $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ und Einteilchen-Spinvektoren $|+\rangle, |-\rangle$.

Möglichkeiten:

$ \psi\rangle \propto \psi_1\rangle_a \psi_2\rangle_b +\rangle_a -\rangle_b - \psi_2\rangle_a \psi_1\rangle_b -\rangle_a +\rangle_b$	antisymmetrischer Bahnanteil	symmetrischer Spinanteil
$ \psi\rangle \propto (\psi_1\rangle_a \psi_2\rangle_b - \psi_2\rangle_a \psi_1\rangle_b) +\rangle_a +\rangle_b$		
$ \psi\rangle \propto (\psi_1\rangle_a \psi_2\rangle_b - \psi_2\rangle_a \psi_1\rangle_b) (+\rangle_a -\rangle_b + -\rangle_a +\rangle_b)$		
oder:	symmetrischer Bahnanteil	antisymmetrischer Spinanteil
$ \psi\rangle \propto (\psi_1\rangle_a \psi_2\rangle_b + \psi_2\rangle_a \psi_1\rangle_b) (+\rangle_a -\rangle_b - -\rangle_a +\rangle_b)$		
$ \psi\rangle \propto \psi_1\rangle_a \psi_1\rangle_b (+\rangle_a -\rangle_b - -\rangle_a +\rangle_b)$		

4.3.3 Nichtrelativistischer Spin im elektromagnetischen Feld - Pauligleichung

Stern-Gerlach-Versuch:

Spin wird dann messbar, wenn Magnetfeld eingeschaltet wird.

Generell gilt für

Geladene Teilchen ohne Spin im elektromagnetischen Feld

$$\text{Hamiltonoperator: } H_0 = \frac{1}{2m} (\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A})^2 - q\phi \quad (q=\text{Ladung})$$

Teilchen mit Spin

\rightarrow magnetisches Moment: $\vec{\mu} =: -g \frac{|e|\hbar}{2mc} \vec{S} =: -\frac{g}{2} \mu_0 \vec{\sigma}$
 mit $\mu_0 = \frac{|e|\hbar}{2mc}$: Magneton
 g: gyromagnetischer Faktor

→ zusätzlicher Beitrag zum Hamiltonoperator: $-\vec{\mu}\vec{B}$

Speziell Elektronen:

Relativistische Quantenmechanik (Diracgleichung) → $g = 2$

Quantenelektrodynamik: Korrekturen wegen Wechselwirkung mit elektromagnetischem Feld → $g \approx 2$ ($g = 2.002319304718$)

Schrödingergleichung nimmt die Form an

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \left[\frac{1}{2m} (\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A})^2 + e\phi + \frac{g}{2} \mu_B \vec{\sigma} \vec{B} \right] |\psi\rangle} \quad \text{Pauligleichung}$$

4.3.4 Wirkung von Drehungen auf Spinzustände

4.3.4.1 Rotationsoperator im Spin-Zustandsraum

$$R(\vec{\varphi}) = \exp(-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \vec{S}) = \exp(-\frac{i}{2} \vec{\varphi} \vec{\sigma}) = \underbrace{\cos\left(\frac{\varphi \vec{\sigma}}{2}\right)}_{\text{gerade}} - i \underbrace{\sin\left(\frac{\varphi \vec{\sigma}}{2}\right)}_{\text{ungerade}}$$

Potenzen von $\vec{\varphi} \vec{\sigma}$

$$\begin{aligned} \text{Es gilt: } (\vec{\varphi} \vec{\sigma})^2 &= \varphi^2 \hat{1} + i\vec{\sigma}(\vec{\varphi} \times \vec{\varphi}) = \varphi^2 \hat{1} \\ \leadsto (\vec{\varphi} \vec{\sigma})^k &= \varphi^k \begin{cases} \hat{1} & k \text{ gerade} \\ \vec{\varphi}/\varphi \cdot \vec{\sigma} & k \text{ ungerade} \end{cases} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{R(\vec{\varphi}) = \cos \frac{\varphi}{2} \cdot \hat{1} - i(\vec{\sigma} \cdot \vec{\varphi}/\varphi) \sin \frac{\varphi}{2}}$$

4.3.4.2 Wirkung auf Spin-Erwartungswerte

Generell: Wirkung einer Drehung auf statistischen Operator ϱ

$$\boxed{\varrho \rightarrow \tilde{\varrho} = R(\vec{\varphi}) \varrho R(\vec{\varphi})^\dagger}$$

(da: $\varrho = \sum_{nm} |\tilde{n}\rangle \varrho_{nm} \langle m| \rightarrow \sum_{nm} |\tilde{n}\rangle \varrho_{nm} \langle \tilde{m}|$ mit $|\tilde{n}\rangle = R(\vec{\varphi})|n\rangle$)

Hier: Betrachte oBdA speziell Drehung um z-Achse: $R(\vec{\varphi}) = e^{-\frac{i}{2} \sigma_z \varphi}$

Berechne Wirkung auf $\langle S_\alpha \rangle$: $Sp(\varrho S_\alpha) \rightarrow Sp(\tilde{\varrho} S_\alpha)$

$$\Rightarrow \text{Man erhält: } \begin{pmatrix} \langle S_x \rangle \\ \langle S_y \rangle \\ \langle S_z \rangle \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \langle S_x \rangle \cos \varphi - \langle S_y \rangle \sin \varphi \\ \langle S_y \rangle \cos \varphi + \langle S_x \rangle \sin \varphi \\ \langle S_z \rangle \end{pmatrix}$$

Spin Erwartungswerte drehen sich wie gewöhnliche Vektoren

(Rechnung dazu: $Sp(\tilde{\varrho} S_\alpha) = Sp(R(\vec{\varphi}) \varrho R(\vec{\varphi})^\dagger S_\alpha) = Sp(\varrho R(\vec{\varphi})^\dagger S_\alpha R(\vec{\varphi}))$)

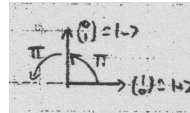
$$\begin{aligned} R(\vec{\varphi})^\dagger S_\alpha R(\vec{\varphi}) &= e^{\frac{i}{2} \sigma_z \varphi} S_k e^{-\frac{i}{2} \sigma_z \varphi} = (\cos \frac{\varphi}{2} + i \sigma_z \sin \frac{\varphi}{2}) S_k (\cos \frac{\varphi}{2} - i \sigma_z \sin \frac{\varphi}{2}) \\ &= \frac{\hbar}{2} (\cos^2 \frac{\varphi}{2} \sigma_k + \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sigma_z \sigma_k \sigma_z + i \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\varphi}{2} [\sigma_z, \sigma_k]) \\ [\sigma_z, \sigma_k] &= 2i \varepsilon_{zkl} \sigma_l; \quad \sigma_z \sigma_k = \delta_{zk} \cdot \hat{1} + i \cdot \varepsilon_{zkl} \sigma_l \\ &\Rightarrow \sigma_z \sigma_k \sigma_z = \sigma_z \delta_{zk} + i \varepsilon_{zkl} \sigma_l \sigma_z = \sigma_z \delta_{zk} - \underbrace{\varepsilon_{zkl} \varepsilon_{lzm}}_{\delta_{km}(1-\delta_{zk})} \sigma_m = 2\sigma_z \delta_{zk} - \sigma_k \\ &= \frac{\hbar}{2} (\cos^2 \frac{\varphi}{2} \sigma_k + \sin^2 \frac{\varphi}{2} (2\sigma_z \delta_{zk} - \sigma_k) - 2 \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\varphi}{2} \varepsilon_{zkl} \sigma_l) \\ 2 \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\varphi}{2} &= \sin \varphi; \quad \cos^2 \frac{\varphi}{2} - \sin^2 \frac{\varphi}{2} = \cos \varphi; \quad \sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{1}{2}(1 - \cos \varphi) \\ &= (\cos \varphi S_k + \delta_{zk} S_z (1 - \cos \varphi) - \sin \varphi \varepsilon_{zkl} S_l) \quad \checkmark \end{aligned}$$

4.3.4.3 Wirkung auf Spinzustandsvektoren

$$R(\vec{\varphi}) |\chi\rangle = \cos \frac{\varphi}{2} |\chi\rangle - i(\vec{\sigma} \cdot \vec{\varphi}/\varphi) \sin \frac{\varphi}{2} |\chi\rangle$$

Speziell: Drehung um $\varphi = 2\pi$

$$|\chi\rangle \xrightarrow{2\pi} R |\chi\rangle = -|\chi\rangle : \text{Vorzeichenwechsel !}$$



„Anschaulich“ im Spinor-Raum:

Vorzeichenwechsel hat keine Auswirkung auf Erwartungswerte, kann aber einen Effekt machen, wenn es gelingt, Interferenzen zwischen „gedrehten“ und „ungedrehten“ Zuständen herbeizuführen.

Experimentelle Realisierung (Rauch et al. 1975, Werner et al. 1975)

Neutronen im Magnetfeld $\vec{B} || z$

$$\text{Neutronen neutral: } H = \frac{p^2}{2m} - \vec{\mu} \vec{B} := \frac{p^2}{2m} + \omega S_z$$

($\frac{p^2}{2m}$ koppelt nur an Bahn, $\vec{\mu} \vec{B}$ koppelt an Spin)

$$\text{mit } \omega = \frac{g e B}{2 m c} : \text{Larmor-Frequenz}$$

~> Zeitentwicklung der Zustandsvektoren beschrieben durch:

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \underbrace{\quad}_{\text{Spinanteil}} \hat{=} e^{-\frac{i}{\hbar} \omega t S_z}$$

~> entspricht genau einer Drehung um z-Achse, Winkel $\varphi = \omega t$

Wirkung auf Erwartungswerte:

$$\begin{pmatrix} \langle S_x \rangle \\ \langle S_y \rangle \\ \langle S_z \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle S_x \rangle \cos \omega t - \langle S_y \rangle \sin \omega t \\ \langle S_y \rangle \cos \omega t + \langle S_x \rangle \sin \omega t \\ \langle S_z \rangle \end{pmatrix} \quad \text{„Larmorpräzession“ mit Frequenz } \omega$$

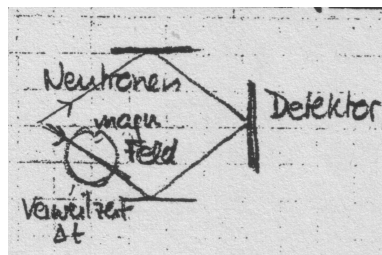


Wirkung auf Zustandsvektoren:

$$|\chi(t + \frac{2\pi}{\omega})\rangle = -|\chi(t)\rangle:$$

Periode für Zustand ist doppelt so lang wie für Präzession

Experimenteller Aufbau:



~> Konstruktive und destruktive Interferenz, abhängig vom Magnetfeld.

$$\text{konstruktiv: } \omega \Delta t = 2\pi \cdot 2n$$

$$\text{destruktiv: } \omega \Delta t = 2\pi \cdot (2n + 1)$$

4.3.5 Drehgruppe und spezielle unitäre Gruppe

4.3.5.1 Drehgruppe: Gruppe der Drehungen $\mathcal{D}(\vec{\varphi})$ im \mathbb{R}^3

Eigenschaften:

- normerhaltend: $\|\mathcal{D}a\|^2 = \|a\|^2$ für alle $a \in \mathbb{R}^3 \Rightarrow \mathcal{D}^T \mathcal{D} = \hat{1}$
- Determinante $\det(\mathcal{D}) = 1$
 $(\det(\mathcal{D}^T \mathcal{D}) = \det(\mathcal{D}^T) \det(\mathcal{D}) = \det(\mathcal{D})^2 = \hat{1} \rightarrow \det(\mathcal{D}) = \pm 1$
 Vorzeichen „+“ folgt daraus, dass Drehungen kontinuierlich ineinander überführt werden können.)

\Rightarrow Spezielle orthogonale Gruppe $SO(3)$

- 3 freie Parameter ($\vec{\varphi}$)

- Infinitesimale Erzeugende:

$$\underline{\underline{\mathcal{D}}} = e^{\underline{\underline{W}} \vec{\varphi}} \quad \text{mit } W_x = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, W_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, W_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

4.3.5.2 Darstellung in Spin $\frac{1}{2}$ -Systemen: Rotationsoperatoren im Spin-Zustandsraum

$$R = e^{-\frac{i}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\varphi}} = \cos \frac{\varphi}{2} \hat{1} - \underbrace{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\varphi} / \varphi)}_{\vec{n}} \sin \frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi}{2} - i n_z \sin \frac{\varphi}{2} & (-i n_x - n_y) \sin \frac{\varphi}{2} \\ (-i n_x + n_y) \sin \frac{\varphi}{2} & \cos \frac{\varphi}{2} + i n_z \sin \frac{\varphi}{2} \end{pmatrix}$$

$$=: \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} =: U(a, b) \quad \text{mit } |a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (= \cos^2 \frac{\varphi}{2} + \sin^2 \frac{\varphi}{2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2))$$

Eigenschaften

- komplexe 2×2 Matrizen, Untergruppe der 2×2 Matrizen
- Unitär: $U^{*T} = U^{-1}$
- Unimodular: $\det(U) = 1$ ($\det(U) = |a|^2 + |b|^2 = 1$)

\Rightarrow Spezielle unitäre Gruppe $SU(2)$

- Wieder 3 freie Parameter

- Zuordnung $SO(3) \rightarrow SU(2)$: lokal isomorph, aber nicht global:

Zu jeder Drehung $\mathcal{D} \in SO(3)$ gehören zwei Elemente der $SU(2)$
 $(U(a, b)$ und $U(-a, -b)$)

Hintergrund: Drehung um 2π dreht Vorzeichen um

- Parameter a, b heißen auch Cayley-Klein-Parameter

4.4 Addition von Drehimpulsen

4.4.1 Problemstellung

Gegeben sei ein System mit zwei Drehimpulsen $\vec{J}^{(1)}, \vec{J}^{(2)}$,

so dass $[J_i^{(1)}, J_j^{(2)}] = 0$ für alle i, j .

z.B. Elektron mit Bahndrehimpuls \vec{L} und Spin \vec{S}

Zweitteilchensystem mit je einem Spin S_i

Bei Isotropie des Raums ist der Gesamtdrehimpuls die Erhaltungsgröße, Einzeldrehimpulse nicht mehr notwendig erhalten.

Beispiel: Wasserstoffatom mit Spin-Bahn-Kopplung.

Hamiltonoperator hat Zusatzterm $\propto \vec{L} \cdot \vec{S}$.

$\Rightarrow [H, \vec{L}] \neq 0, [H, \vec{S}] \neq 0$, aber $[H, \vec{L} + \vec{S}] = 0$.

Gesamtdrehimpuls: $\vec{J} = \vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)}$

· Drehimpuls, denn: $[J_i, J_j] = [J_i^{(1)}, J_j^{(1)}] + [J_i^{(2)}, J_j^{(2)}] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k$

· Kommutatoren:

$[J_i, (\vec{J}^{(\alpha)})^2] = 0; [\vec{J}^2, (\vec{J}^{(\alpha)})^2] = 0$, aber $[\vec{J}^2, J_i^{(\alpha)}] \neq 0$

(Check: Übungsaufgabe).

Mögliche Darstellungen (Basissysteme):

(i) Naheliegend: Eigenvektoren von $((\vec{J}^{(1)})^2, (\vec{J}^{(2)})^2, J_z^{(1)}, J_z^{(2)})$

(z.B. beim Elektron: $|lm\rangle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $|lm\rangle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$)

\rightarrow Notation $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$

(ii) Andererseits Eigensystem zu $J_z^{(\alpha)}$ unbrauchbar für Lösung der Schrödingergleichung, wenn $[H, J_z^{(\alpha)}] \neq 0$.

\rightsquigarrow Günstiger wäre häufig Eigensystem zu \vec{J}^2, J_z statt $J_z^{(\alpha)}$

\rightsquigarrow Alternative Basis: Eigenvektoren von $((\vec{J}^{(1)})^2, (\vec{J}^{(2)})^2, \vec{J}^2, J_z)$

\rightarrow Notation $|j_1 j_2; j m\rangle$

Basiswechsel von (i) nach (ii)

\rightsquigarrow „Addition von Drehimpulsen“

4.4.2 Additionstheorem

Erste Frage: Welches sind die möglichen Eigenwerte von \vec{J}^2, J_z bei vorgegebenen Eigenwerten zu $(\vec{J}^{(\alpha)})^2$ (vorgegebene Quantenzahlen j_1, j_2) ?

Vorbemerkung: Zustandsvektoren $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$ sind Eigenvektoren zu J_z .

$(J_z |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle = (J_z^{(1)} + J_z^{(2)}) |\dots\rangle = \hbar(m_1 + m_2) |\dots\rangle =: \hbar m |\dots\rangle)$

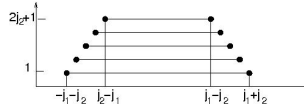
Also können sie zur Bestimmung möglicher m -Werte genutzt werden.

OBdA sei $j_1 > j_2$. Mit $m_\alpha \in [-j_\alpha, j_\alpha]$ folgt für die Werte von m :

	$-j_1$				j_1
$-j_2$	$-j_1 - j_2$	\cdots			$j_1 - j_2$
	\vdots				\vdots
				$j_1 + j_2 - 2$	$j_1 + j_2 - 1$
j_2	$j_2 - j_1$	\cdots	$j_1 + j_2 - 2$	$j_1 + j_2 - 1$	$j_1 + j_2$

Folgerung:

- (i) $m_{\max} = j_1 + j_2 \Rightarrow j_{\max} = m_{\max} = j_1 + j_2$.
- (ii) Übrige Werte von m unterscheiden sich von m_{\max} ganzzahlig.
 $\Rightarrow j \in [j_{\min}, j_{\min} + 1, \dots, j_{\max} - 1, j_{\max}]$
 mit $j_{\max} = j_1 + j_2 \rightsquigarrow$ Was ist die Untergrenze j_{\min} ?
- (iii) Gesamtzahl der möglichen Kombinationen von m : $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, wobei viele entartet sind.



Entartungsgrad:

Diese Entartungsstruktur wird reproduziert für $j_{\min} = j_1 - j_2$.

\Rightarrow Additionstheorem: $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$

Anschaulich: Dreiecksungleichung.

NB: Damit ist auch gezeigt, dass der Satz Operatoren $(\{\vec{J}^{(1)2}, (\vec{J}^{(2)})^2, \vec{J}^2, J_z\})$ tatsächlich ein VSKO ist (gleiche Anzahl Basisvektoren wie im ursprünglichen System).

4.4.3 Lösung des Problems: Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Formal: $|j_1 j_2; j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \underbrace{\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan-Koeffizienten}}$

NB: Notation in jedem Buch anders; hier: Sakurai

Eigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten

- (i) $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle = 0$ für $m \neq m_1 + m_2$
 (denn: $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | \underbrace{J_z - J_z^{(1)} - J_z^{(2)}}_0 | j_1 j_2; j m \rangle = \hbar(m - m_1 - m_2) \langle \dots | \dots \rangle = 0$)
- (ii) $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle = 0$, falls nicht gilt: $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$
 (wegen Additionstheorem)
- (iii) Clebsch-Gordan-Koeffizienten können reell gewählt werden.
 (Wegen (v,vi): Konstruktion aus Rekursionsrelationen mit reellen Koeffizienten)

- (iv) Definieren unitäre Matrix (da Basistransformation)
da sie noch dazu reell sind: orthogonale Matrix $(C^T C = \hat{1})$
- $$\Rightarrow \begin{cases} \sum_{jm} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; jm \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \\ \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \end{cases}$$
- Speziell $j = j', m = m'$
- $$\rightarrow \left[\sum_{m_1 m_2} |\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle|^2 = 1 \right] : \quad \underline{\text{Normierung}}$$

Beziehungen zwischen Clebsch-Gordan-Koeffizienten

- (v) Rekursionsrelationen

Aus $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | J_{\pm} - J_{\pm}^{(1)} - J_{\pm}^{(2)} | j_1 j_2; j m \rangle = 0$
und $J_{\pm} | j m \rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} | j m \pm 1 \rangle$ folgt:

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \pm 1 \rangle \\ &= \sqrt{(j_1 \pm m_1)(j_1 \mp m_1 + 1)} \langle j_1 j_2; m_1 \mp 1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle \\ &+ \sqrt{(j_2 \pm m_2)(j_2 \mp m_2 + 1)} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 \mp 1 | j_1 j_2; j m \rangle \end{aligned}$$

\leadsto Daraus können Koeffizienten rekursiv bestimmt werden.

- (vii) Beziehungen zwischen Koeffizienten für gleiches m

Es gilt: $\vec{J}^2 = (\vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)})^2 = (\vec{J}^{(1)})^2 + (\vec{J}^{(2)})^2 + J_+^{(1)} J_-^{(2)} + J_-^{(1)} J_+^{(2)} + 2J_z^{(1)} J_z^{(2)}$

$$(J_{\pm}^{(\alpha)} = J_x^{(\alpha)} \pm J_y^{(\alpha)})$$

Sei $\Gamma = \vec{J}^2 - (\vec{J}^{(1)})^2 - (\vec{J}^{(2)})^2 - J_+^{(1)} J_-^{(2)} - J_-^{(1)} J_+^{(2)} - 2J_z^{(1)} J_z^{(2)}$

Aus $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | \Gamma | j_1 j_2; j m \rangle = 0$ folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= \{j(j+1) - j_1(j_1+1) - 2m_1(m-m_1)\} \cdot \\ & \quad \frac{\langle j_1 j_2; m_1 (m-m_1) | j_1 j_2; j m \rangle}{\sqrt{(j_1+m_1)(j_1-m_1+1)(j_2-m+m_1)(j_2+m-m_1+1)}} \cdot \\ & \quad \frac{\langle j_1 j_2; (m_1-1)(m-m_1+1) | j_1 j_2; j m \rangle}{\sqrt{(j_1+m_1+1)(j_1-m_1)(j_2-m+m_1+1)(j_2+m-m_1)}} \cdot \\ & \quad \frac{\langle j_1 j_2; (m_1+1)(m-m_1-1) | j_1 j_2; j m \rangle}{\sqrt{(j_1+m_1+1)(j_1-m_1)(j_2-m+m_1+1)(j_2+m-m_1)}} \cdot \end{aligned}$$

\leadsto Homogenes Gleichungssystem für $\langle j_1 j_2; m_1 (m-m_1) | j_1 j_2; j m \rangle$
bestimmt Koeffizienten bis auf konstanten Faktor

Dieser ergibt sich dann aus der Normierungsbedingung (v)

4.4.4 Beispiele

4.4.4.1 Elektronen mit Bahndrehimpuls (und Spin)

$$\vec{J}^{(1)} = \vec{S}, \vec{J}^{(2)} = \vec{L}$$

$$\text{Gesamtdrehimpuls: } \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Für die Quantenzahl j muss gelten: $j = l \pm \frac{1}{2}$ (wegen (iii))

Rechnung (z.B. über (vii)) (Übungsaufgabe).

$$\rightarrow \left\langle \frac{1}{2} \ l; \pm \frac{1}{2} \ m \mp \frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \ l; l \pm \frac{1}{2} \ m \right\rangle = \sqrt{\frac{l \pm m + \frac{1}{2}}{2l+1}}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} \ l; \pm \frac{1}{2} \ m \mp \frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \ l; l - \frac{1}{2} \ m \right\rangle = \mp \sqrt{\frac{l \mp m + \frac{1}{2}}{2l+1}}$$

z.B. sind Eigenfunktionen zu $j = l + \frac{1}{2}$ gegeben durch:

$$\left| \frac{1}{2} \ l; l + \frac{1}{2} \ m \right\rangle = \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \underbrace{|\psi_{l,m-\frac{1}{2}}\rangle}_{(*)} |+\rangle + \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \underbrace{|\psi_{l,m+\frac{1}{2}}\rangle}_{(*)} |-\rangle$$

(*) = Bahndrehimpuls-Eigenfunktion

4.4.4.2 Zwei Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen

$$\vec{J}^{(1)} = \vec{S}_1, \vec{J}^{(2)} = \vec{S}_2$$

$$\text{Gesamtspin: } \vec{J} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

Gesamtspinquantenzahl: $j = 0$ oder $j = 1$

Lösung kann von (a) übernommen werden.

$$j=1: \left\langle \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; 1 \ 1 \right\rangle = 1 \rightarrow |1 \ 1\rangle = |+\rangle |+\rangle$$

$$\left\langle \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; 1 \ 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow |1 \ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \ -\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; 1 \ -1 \right\rangle = 1 \rightarrow |1 \ -1\rangle = |-\rangle |-\rangle$$

$$j=0: \left\langle \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; 0 \ 0 \right\rangle = \frac{\mp 1}{\sqrt{2}} \rightarrow |0 \ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-\rangle |+\rangle - |+\rangle |-\rangle)$$

↪ Zustandsvektoren zum Gesamtspin $j = 1$ („parallele Spins“)

bilden Triplet: $|1 \ 1\rangle, |1 \ 0\rangle, |1 \ -1\rangle$

Tripletzustandsvektoren sind symmetrisch

↪ Zustandsvektor zum Gesamtspin $j = 0$ („antiparallele Spins“)

bildet Singulett $|0 \ 0\rangle$

Singulettzustandsvektor ist antisymmetrisch!

4.5 Anwendungsbeispiele

4.5.1 Helium-Atom

System: Kern (zweifach geladen) und zwei Elektronen 1,2.

(Annahme: Kern sehr viel schwerer als Elektronen
 \leadsto effektiv zwei Teilchen im Zentralpotential).

Hamiltonoperator $H = H_1 + H_2 + H_{12}$
 mit $H_i = \vec{p}_i^2/2m - 2e^2/r$, $H_{12} = e^2/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

Suche Grundzustand.

Wegen $[H, \vec{S}] = 0$ (Gesamtspin) gilt: Eigenzustand zu \vec{S}^2 .

\leadsto Strategie: Suche Zustand niedrigster Energie zu vorgegebenem Gesamtspin, optimiere dann den Gesamtspin.

(i) Vorab: Einteilchen-Bahnzustandsvektoren für System mit Hamiltonoperator H_i :

\rightarrow im Prinzip wie Wasserstoffatom, reskalierte Ladung ($e^2 \rightarrow 2e^2$).

\rightarrow gebundene Zustände mit Energie-Eigenwerten $E_n = -\frac{(2e^2)^2 m}{2\hbar^2 n^2}$ (vgl. 2.3)
 und zugehörigen Eigenvektoren $|\Phi_n\rangle$

(ii) Zweiteilchensystem ohne Elektronen-Wechselwirkung: $H_{12} = 0$.

Gesamtspin $S = 0$ (Singulett)

\rightarrow Spinanteil des Gesamtzustands antisymmetrisch.

\rightarrow Bahnanteil symmetrisch:

Niedrigste Energie: $|\psi_0\rangle = |\Phi_1\rangle|\Phi_1\rangle$ mit $E = 2E_1$.

Gesamtspin $S = 1$ (Triplet)

\rightarrow Spinanteil des Gesamtzustands symmetrisch.

\rightarrow Bahnanteil antisymmetrisch.

\leadsto Kombination $|\psi_0\rangle = |\Phi_1\rangle|\Phi_1\rangle$ nicht erlaubt.

\leadsto Zustand niedrigster Energie: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_1\rangle|\Phi_2\rangle - |\Phi_2\rangle|\Phi_1\rangle)$
 mit Energie $E = E_1 + E_2$.

\Rightarrow Singulettzustand günstiger!

(iii) Beitrag der Elektronen-Wechselwirkung

Abschätzung: Eigenzustände bleiben ungefähr gleich.

Energie $\langle H \rangle = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = 2E_0 + \langle \psi_0 | H_{12} | \psi_0 \rangle$

Konkrete Berechnung:

Einteilchen-Wellenfunktion $\Phi_1(\vec{r}) = \mathcal{N} e^{-2r/a_0}$ ($a_0 = \hbar^2/me$).

Zwei Teilchen: $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_1(\vec{r}_1)\Phi_2(\vec{r}_2) = \mathcal{N}^2 e^{-2(r_1+r_2)/a_0}$

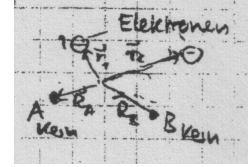
$\Rightarrow \Delta E \approx \langle \psi_0 | H_{12} | \psi_0 \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 H_{12} \psi_0^2 = \dots = \frac{5}{4} m e^4 / \hbar^2$.

Vergleiche mit $E = 2E_1 \Rightarrow \Delta E/E = 5/16 = 0.31$

(experimentell $\Delta E/E = 0.274$).

4.5.2 Wasserstoffmolekül und Austauschwechselwirkung in Heitler-London-Näherung

System: Zwei Kerne A,B und 2 Elektronen 1,2



Hamiltonoperator $H = H_A(\vec{r}_1, \vec{p}_1) + H_B(\vec{r}_2, \vec{p}_2) + H_{AB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

mit $H_{A,B}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_{A,B}|}$

$$H_{AB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

(Zuordnung Kern A ↔ Elektron 1; Kern B ↔ Elektron 2 willkürlich, beliebig)

Suche wieder Zustände niedrigster Energie zu H und Gesamtspin \vec{S} .

Heitler-London-Ansatz

(i) Betrachte zuerst den Fall $|\vec{R}_A - \vec{R}_B| \rightarrow \infty$

Zustandsvektoren zu Zuständen niedrigster Energie:

- Setzen sich aus Einteilchen-Grundzustandsvektoren $|\varphi_A\rangle, |\varphi_B\rangle$ zu H_A, H_B und aus Einteilchen-Spinzustandsvektoren zusammen
- Nur ein Elektron pro Kern (wg Elektronenabstoßung)
- Gesamtzustandsvektor muss bzgl. Vertauschung antisymmetrisch sein.

Gesamtspin $S = 0$

→ Spinanteil: Singulett $|\chi_{\text{sing}}\rangle$, antisymmetrisch

↷ Bahnanteil muss symmetrisch sein

$$\rightarrow |\psi_s\rangle = |\chi_{\text{sing}}\rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A\rangle_1 |\varphi_B\rangle_2 + |\varphi_B\rangle_1 |\varphi_A\rangle_2)$$

Gesamtspin $S = 1$

→ Spinanteil: Im Triplett $|\chi_{\text{trip}}\rangle$, symmetrisch

↷ Bahnanteil muss antisymmetrisch sein

$$\rightarrow |\psi_t\rangle = |\chi_{\text{trip}}\rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A\rangle_1 |\varphi_B\rangle_2 - |\varphi_B\rangle_1 |\varphi_A\rangle_2)$$

Zustandsvektoren $|\psi_s\rangle, |\psi_t\rangle$ sind entartet bzgl. $H \rightarrow$ haben alle Energie $2E_1$ mit $E_1 =$ Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms

(ii) Bringe nun Kerne näher aneinander: $|\vec{R}_A - \vec{R}_B| < \infty$

Näherung: $|\psi_s\rangle$ und $|\psi_t\rangle$ beschreiben die Zustände niedrigster Energie nach wie vor in guter Näherung.

Ab schätzung der Energie: $E_{t,s} = \frac{\langle \psi_{t,s} | H | \psi_{t,s} \rangle}{\langle \psi_{t,s} | \psi_{t,s} \rangle}$

(Normierung nötig, da $|\varphi_A\rangle, |\varphi_B\rangle$ nicht mehr orthogonal)

Konkret in Ortsdarstellung:

Einteilchenwellenfunktion: $\varphi_{A,B}(\vec{r}) = \mathcal{N} \exp(-\frac{2}{a_0} |\vec{r} - \vec{R}_{A,B}|)$

Zweiteilchenwellenfunktion (Bahnanteil):

$$\varphi_{t,s}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A(\vec{r}_1)\varphi_B(\vec{r}_2) \pm \varphi_A(\vec{r}_2)\varphi_B(\vec{r}_1))$$

(... Zwischenrechnung ...)

$$\langle \psi_{t,s} | \psi_{t,s} \rangle = 1 \pm S^2 \text{ mit } S = \int d\vec{r} \varphi_A(\vec{r}) \varphi_B(\vec{r})$$

$$\langle \psi_{t,s} | H | \psi_{t,s} \rangle = \underbrace{\langle \psi_{t,s} | H_A + H_B | \psi_{t,s} \rangle}_{2E_0(1 \pm S^2)} + \underbrace{\langle \psi_{t,s} | H_{AB} | \psi_{t,s} \rangle}_{Q \pm A}$$

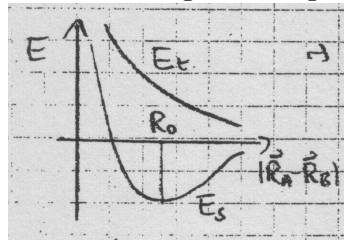
mit Q : „Coulombenergie“ und A : „Austauschenergie“

$$Q = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_A(\vec{r}_1)^2 \varphi_B(\vec{r}_2)^2 H_{AB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$A = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_A(\vec{r}_1) \varphi_B(\vec{r}_1) \varphi_A(\vec{r}_2) \varphi_B(\vec{r}_2) H_{AB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

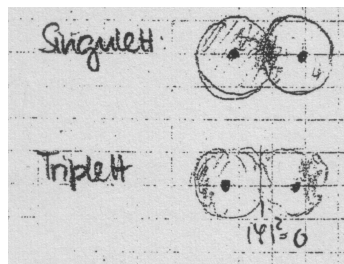
$$\Rightarrow E_{t,s} = 2E_1 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2}$$

Nach Auswertung der Integrale erhält man netto:



~ Singulettzustand ist immer günstiger als Triplettzustand!

Anschaulich:



Singulett: Elektronendichte hat Maximum zwischen Kernen

~ Elektronen profitieren von beiden Kernen.

Triplett: Elektronendichte hat Minimum zwischen Kernen

~ Elektronen sehen je nur einen Kern.

Fazit

- (1) Austauschwechselwirkung $E_t - E_s > 0$

begünstigt Singulettzustand (Spins $\uparrow\downarrow$)

\Rightarrow Effektive Wechselwirkung zwischen Spins, erzeugt von

- Pauli-Prinzip (Symmetrisierungspostulat)
- Coulomb-Wechselwirkung

hat nichts mit magnetischer Wechselwirkung (über magnetische Momente) zu tun.

Nach diesem Prinzip funktionieren alle ferromagnetischen Wechselwirkungen in Materie (Mechanismen im Detail unterschiedlich, im Prinzip gleich).

- (2) Für Singulettzustand wird E_s negativ und nimmt bei einem Abstand R_0 ein Minimum an.

\Rightarrow Elektronen binden Kerne aneinander: Molekülbindung

4.6 Wissensfragen

110. Wodurch ist ein Drehimpulsoperator \vec{J} definiert?
111. Welche Bedeutung haben die Drehimpulsquantenzahlen j und m ? Welche Werte können sie annehmen?
112. Was versteht man unter einem Spin?
113. Erklären Sie den Stern-Gerlach Versuch.
114. Was ist die Spinorschreibweise? Welche Form hat der Spinoperator zum Spin 1/2 in der Spinorschreibweise?
115. Welche Form haben die Pauli-Matrizen?
116. Wie lautet die Pauli-Gleichung?
117. Wie verhält sich der Erwartungswert $\langle \vec{S} \rangle$ eines Spins unter Drehung?
118. Wie verhält sich ein Spinzustandsvektor unter Drehung, z.B. unter einer Drehung um 180 Grad? 360 Grad?
119. Was versteht man unter "Addition von Drehimpulsen"? Wozu braucht man sie?
120. Was sind Clebsch-Gordan-Koeffizienten?
121. Welche Werte kann die Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses in einem System aus zwei gekoppelten Drehimpulsen mit Quantenzahlen j_1 und j_2 annehmen? Wie kann man die Antwort anschaulich interpretieren?
122. Wie sehen die Eigenzustände zum Gesamtspin in einem System zweier gekoppelter Spin 1/2 aus?
123. Erklären Sie die Begriffe Singulett und Triplett und diskutieren Sie die Symmetrieeigenschaften.
124. Erklären Sie Ursprung und Wirkung der Austauschwechselwirkung im Wasserstoffmolekül.
125. Erklären Sie Ursprung und Wirkungsweise der chemischen Bindung im Wasserstoffmolekül.