

Aufgabe 33: Permutation und Spin

Ein System zweier Elektronen werde von einem spinunabhängigen Hamiltonoperator H beschrieben.

- (a) Durch welche Eigenzustände wird das System charakterisiert? Zeigen Sie, dass diese Eigenzustände gleichzeitig Eigenzustände des Zweivertauschungsoperators P_{12} mit den Eigenwerten ± 1 sind. Es gilt $P_{12}|a\rangle^{(1)}|b\rangle^{(2)} = |b\rangle^{(1)}|a\rangle^{(2)}$.
- (b) Zeigen Sie, dass P_{12} in der Form

$$P_{12} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{4}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right)$$

durch die Spins \vec{S}_1, \vec{S}_2 der zwei Elektronen ausgedrückt werden kann.

- (c) Wie muss die Gesamtortswellenfunktion also für die verschiedenen Eigenzustände von P_{12} durch die Wellenfunktionen der Einzelelektronen ausgedrückt werden? Berechnen Sie die Energiekorrekturen ΔE durch ein Potential $U(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$ in erster Ordnung Störungstheorie.

LSG a)

Stillschweigend werden hier (nehme ich an) zwei Elektronen in einem zwei Protonen Potential (beispielsweise ein Heliumatom) angenommen. Die potentielle elektrische Energie bezüglich der Kraft ergibt sich zur Erinnerung aus dem Wegintegral über die Kraft:

$$U = \int \vec{F} d\vec{s} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{r} + C \quad F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad \text{und } C = 0$$

Potential auf ein Elektron und Z Protonen mit der Ladung $q_1 = +Ze$ -Proton und $q_2 = -e$ -Elektron, ist:

$$U_{+e,-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z \cdot e \cdot (-e)}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Es gibt dann noch ein Potential das die Elektronen aufeinander ausüben, das dann später als Störung betrachtet wird:

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|}$$

Weiterhin besteht der Gesamthamilton aus einer Summe separater Hamiltonoperatoren der einzelnen Teilchen weil Zeitunabhängigkeit von H angenommen wird.

$$H = \underbrace{H(1) + H(2)}_{H_0} + V \quad H(i) = \frac{\vec{p}^2(i)}{2m_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

Spinunabhängiger Hamiltonoperator, heißt (vermutlich) soviel wie dass die Interaktion der Elektronen untereinander (Spinbahnkopplung) und andere Effekte (screening) vernachlässigt werden. Mathematisch ausgedrückt sehe das so aus:

$$[H, S^2] = 0, \quad [H, S_z] = 0$$

Deswegen ist die Wellenfunktion als Produkt der Orts- und Spinfunktion anzusetzen:

$$|\psi\rangle \otimes |\chi\rangle = |\psi\rangle |\chi\rangle$$

Zu untersuchen ist nun einmal die Wirkung des Vertauschungsoperators P_{12} auf $|\psi\rangle$ und auf $|\chi\rangle$ (Obwohl es in der Aufgabe auf das System, also gesamte Wellenfunktion anzuwenden ist, welche dann nur noch für Fermionen den Eigenwert -1 liefert).

Wir wissen dass $|\chi\rangle$ in der Basis S, M 3 Triplet und 1 Singulet Zustände ergeben (siehe Clebschgordan-Koeffizienten):

$$|S, M\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle s_1, s_2; m_1, m_2 | S, M \rangle |s_1, s_2; m_1, m_2\rangle$$

$$|1, -1\rangle = \underbrace{\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} | 11 \rangle}_{=1} | \frac{1}{2} \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle \equiv | - - \rangle$$

$$|1, 0\rangle = \underbrace{\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | 10 \rangle}_{\frac{1}{\sqrt{2}}} | \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle + \underbrace{\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \frac{1}{2} | 10 \rangle}_{\frac{1}{\sqrt{2}}} | \frac{1}{2} \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(| + - \rangle + | - + \rangle)$$

$$|1, 1\rangle = \underbrace{\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} | 11 \rangle}_{=1} | \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \equiv | + + \rangle$$

$$|0, 0\rangle = \underbrace{\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | 00 \rangle}_{\frac{1}{\sqrt{2}}} | \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle + \underbrace{\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \frac{1}{2} | 00 \rangle}_{-\frac{1}{\sqrt{2}}} | \frac{1}{2} \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(| + - \rangle - | - + \rangle)$$

Darauf den Permutationsoperator angewandt, gibt es 3 mal Eigenwert +1 (\equiv symmetrisch) :

$$P_{12}|1, -1\rangle = P_{12}| - - \rangle = | - - \rangle \quad \rightarrow EW = +1$$

$$P_{12}|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_{12}| + - \rangle + P_{12}| - + \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(| - + \rangle + | + - \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(| + - \rangle + | - + \rangle) \quad \rightarrow EW = +1$$

$$P_{12}|1, 1\rangle = P_{12}| + + \rangle = | + + \rangle \quad \rightarrow EW = +1$$

und 1 mal den Eigenwert -1 (\equiv antisymmetrisch)

$$P_{12}|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_{12}| + - \rangle - P_{12}| - + \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(| - + \rangle - | + - \rangle) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(| + - \rangle - | - + \rangle) \quad \rightarrow EW = -1$$

Der Spinanteil $|\chi\rangle$ ändert sich nicht beim Anwenden des Permutationsoperators, deswegen sind das Eigenzustände zu den Eigenwerten ± 1 .

Die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ ist zunächst die Summe/Differenz von beiden möglichen vertauschten Zuständen:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle \pm |\psi_2\rangle|\psi_1\rangle)$$

In der Ortsdarstellung:

$$P_{12}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_{12}\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \pm P_{12}\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)) \quad (0.1)$$

$$= p \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) \pm \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)) \quad (0.2)$$

Mit den Eigenwerten des Vertauschungsoperators $p = \pm 1$. Da wir zwei Elektronen haben, muss die gesamte Wellenfunktion antisymmetrisch sein. Wir wissen dass die Spinwellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch sein kann, deshalb gibt es zwei Fälle:

$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} [\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) - \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)]\chi_{sym} & \text{Triplett} \\ [\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) + \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)]\chi_{antisym} & \text{Singulett} \end{cases}$

LSG b)

Zu zeigen dass die Eigenwerte von $P_{12} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{4}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right)$ angewandt auf das $|SM\rangle$ Zustand ± 1 sind.
Drücke die $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ durch die Operatoren S^2, S_1^2, S_2^2 mit bekanten Eigenwerten zu den $|SM\rangle$ Zustand.

$$S^2 = (S_1 + S_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1S_2$$

$$\Leftrightarrow \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(S^2 - S_1^2 - S_2^2)$$

Einsetzen in den Permutationsoperator und anwenden auf den Zustand $|SM\rangle \propto |\frac{1}{2}m_1\rangle|\frac{1}{2}m_2\rangle$:

$$P_{12}|SM\rangle = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2}{\hbar^2}(S^2 - S_1^2 - S_2^2) \right) |SM\rangle \quad (0.3)$$

$$= \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\hbar^2}S^2 - \frac{1}{\hbar^2}S_1^2 - \frac{1}{\hbar^2}S_2^2 \right) |SM\rangle \quad (0.4)$$

$$= \frac{1}{2}|SM\rangle + \frac{1}{\hbar^2}S^2|SM\rangle - \frac{1}{\hbar^2}S_1^2|\frac{1}{2}m_1\rangle|\frac{1}{2}m_2\rangle - \frac{1}{\hbar^2}S_2^2|\frac{1}{2}m_1\rangle|\frac{1}{2}m_2\rangle \quad (0.5)$$

$$= \frac{1}{2}|SM\rangle + S(S+1)|SM\rangle - \frac{3}{4}|\frac{1}{2}m_1\rangle|\frac{1}{2}m_2\rangle - \frac{3}{4}|\frac{1}{2}m_1\rangle|\frac{1}{2}m_2\rangle \quad (0.6)$$

$$= \left(\frac{1}{2} + S(S+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) |SM\rangle \quad (0.7)$$

$$= (S(S+1) - 1)|SM\rangle \quad (0.8)$$

D.h. für den Gesamtspin $S = 1$ ist der Eigenwert $+1$ und für $S = 0$ der ist der Eigenwert -1 . Was die Eigenwerte vom Vertauschungsoperator sind.

LSG c)

$$H = \underbrace{H(1) + H(2)}_{H_0} + V \quad H(i) = \frac{\vec{p}^2(i)}{2m_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|}$$

$$|1\rangle : \quad \Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) + \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)] \chi_{\text{Singulett}}$$

$$|2\rangle : \quad \Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) - \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)] \chi_{\text{Triplet}}$$

Für die Zustände \pm der Wellenfunktion gibt es eine Entartung der Energie, d.h. es ergibt sich für beide Zustände die gleiche Energie.

$$H_0\Psi_a = (E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)})\Psi_a$$

Es lässt sich eine 2x2 Matrix für H_0 aufstellen, wo man die Entartung besser erkennen kann:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)} & 0 \\ 0 & E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)} \end{pmatrix}$$

Die Entartung kann durch die Berechnung der Energieterme in erster Ordnung mit Hilfe der Störungsmatrix V (teilweise) aufgehoben werden.

$$V = \begin{pmatrix} \langle 1|V|1\rangle & \langle 1|V|2\rangle \\ \langle 2|V|1\rangle & \langle 2|V|2\rangle \end{pmatrix}$$

Die gemischten Elemente der Matrix $\langle 1|V|2\rangle, \langle 2|V|1\rangle$ verschwinden, da die Spinzustände jeweils unterschiedlich sind, also ist die Matrix diagonalisiert und die Diagonalelemente sind die gesuchten Eigenwerte, die die Energiekorrektur in 1 Ordnung ergeben.

Allgemein für ein Elektron im Grundzustand $n_1 = 1$ und das zweite Elektron im Zustand $n_2 \geq 1$.

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) + \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)]\chi$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) - \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)]\chi$$

$$\langle 1|V|1\rangle = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) + \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_1 - r_2|} \quad (0.9)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) + \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} \quad (0.10)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 (\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) + \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2))^* \cdot \quad (0.11)$$

$$\cdot (\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) + \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \quad (0.12)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 (|\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 + \quad (0.13)$$

$$+ \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) + \psi_{nlm}^*(\vec{r}_1)\psi_{100}^*(\vec{r}_2)\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2)) \quad (0.14)$$

Mit der Eigenschaft der ununterscheidbaren Teilchen $|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2$ ist $|\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 = |\psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2$.
 ?? Weiterhin mit der Ausnutzung des Permutationsoperators ($P^2 = 1$) gilt: $\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) = P_{12}^2 \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)$. Versuche bessere Umformung durch Vektorgleichung (aus wiki-Dreiecksungleichung):
 $|\vec{a} + \vec{b}|^2 = |\vec{a}|^2 + |\vec{b}|^2 + 2\langle \vec{a}|\vec{b} \rangle$ vereinfacht sich das Matrixelement weiter zu:

$$\langle 1|V|1\rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int d^3r_1 d^3r_2 (|\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 + \quad (0.15)$$

$$+ \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)] \quad (0.16)$$

$$= I + J \quad (0.17)$$

Alalog ergibt sich für das zweite Diagonalelement $\langle 2|V|2\rangle = I - J$, so dass die Störungsmatrix folgende Form annimmt:

$$V = \begin{pmatrix} I + J & 0 \\ 0 & I - J \end{pmatrix}$$

Die Entartung hebt sich komplett auf durch die Anwendung der Störungsrechnung (bis zur 1. Ordnung):

$$E_{n_1, n_2, +} = E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)} + I + J$$

$$E_{n_1, n_2, -} = E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)} + I - J$$