8.6 Spin ½ . Pauli-Gleichung

Im Zusammenhang mit der Erklärung der Emissionsspektren von Alkalimetallen schlug Wolfgang Pauli 1924 einen neuen qm Freiheitsgrad vor, der für das e^- zwei Werte annehmen sollte.

EW von $\underline{\hat{S}}^2 : \hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4}\hbar^2$ EW von $\hat{S}_z : \pm\frac{\hbar}{2}$.

Elektronen (→ Leptonen, auch alle "fundamentalen Elementarteilchen → Quarks) besitzen Spin s = ½. Das damit verbundene magnetische Moment ist

$$\underline{\hat{\mu}}_S = \underset{\uparrow}{2}\, \frac{\mu_B}{\hbar}\underline{\hat{S}} = \mu_B\, \hat{\sigma}\,. \tag{8.22}$$

Experimentell findet man für das freie e^- ein etwa doppelt so großes gyromagnetisches Verhältnis ($g \cong 2.00232$), wie auf "der Basis des Kreisstroms" (Kap. 8.5). Die Abweichungen g – 2 sind von der Ordnung $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137}$ → Sommerfeld´sche Feinstrukturkonstante; sie kommen durch die WW des e^- mit seinem eigenen Strahlungsfeld zustande → QED, vgl. QM II).

Das Elektron besitzt infolgedessen in einem äußeren B-Feld eine zusätzliche WW-Energie, der ein zusätzlicher Term im Hamilton-Operator

$$\hat{V} = -\mu_B\, \underline{\hat{\sigma}} \cdot \underline{\hat{B}}$$

entspricht. Die halbklassische Veranschaulichung führt auf einen "Spinvektor" der Länge $\sqrt{3}/2\,\hbar$ mit zwei möglichen Projektionen $\pm\hbar/2$ für die beiden Orientierung "spin up", ↑, und "spin down", ↓, gegenüber dem äußeren B-Feld. Die Neigung des "Spinvektors" gegen die z-Achse beträgt $\vartheta = \arccos\left(1/\sqrt{3}\right) = 55°$. Während $\sqrt{3}/2\,\hbar$ eine unveränderliche Eigenschaft des e^-, vergleichbar seiner Masse und seiner Ladung, ist, besitzt s_z eine echte Dynamik $\rightarrow$ Flip-Dynamik zwischen $\pm\hbar/2$ also $\uparrow$ und $\downarrow$.

Pauli verwendete zur Beschreibung des qm Zustand des e^- eine zweizeilige WF (Spinzustandsraum für s = ½ zweidimensional)

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\underline{r},t) \\ \psi_\downarrow(\underline{r},t) \end{pmatrix} \qquad \rightarrow \textbf{Pauli-Spinor}\ .$$

Der Pauli-Spinor beschreibt das nichtrelativistische Elektron im Rahmen der QM vollständig.

Befindet sich ein Elektron (m_e , $-e$, $s = 1/2$) im elektromagnetischen Feld (Vektorpotenzial $\underline{A}(\underline{r},t)$, skalares Potenzial $\phi(\underline{r},t)$), dann finden wir auf der Basis der Hamilton-Funktion $H(\underline{p},\underline{r},t)$ (Kap. 2.2 und 2.8, Mechanik) über das Korrespondenzprinzip den Hamilton-Operator $\hat{H}$

$$H(\underline{p},\underline{r},t) = \frac{1}{2m_e}(\underline{p} + e\underline{A})^2 - e\phi - \mu_B \underline{\sigma}\,\underline{\nabla} \times \underline{A}$$

$$\Big\downarrow \ \text{Korrespondenzprinzip} \tag{8.23}$$

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{1}{2m_e}(\hat{\underline{p}} + e\hat{\underline{A}})^2 - e\hat{\phi}}_{\substack{\text{Ortsraumoperator} \rightarrow \text{diagonal im} \\ \text{Spinraum, d.h. multipliziert mit } \underline{\underline{I}}}} - \underbrace{\mu_B \hat{\underline{\sigma}}\,\underline{\nabla} \times \hat{\underline{A}}}_{\substack{\text{nichtdiagonal im Spin–} \\ \text{raum, koppelt } \psi_\uparrow \text{ und } \psi_\downarrow}} \ , \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \rightarrow \text{Pauli – Gleichung (1927)}.$$

Beachte:

- $|\psi_\uparrow(\underline{r},t)|^2 \, d^3r$ $\rightarrow$ Wahrscheinlichkeit, das e^- zur Zeit t am Ort $\underline{r}$ mit "spin up".
- $\left(|\psi_\uparrow(\underline{r},t)|^2 + |\psi_\downarrow(\underline{r},t)|^2\right) d^3r$ $\rightarrow$ Wahrscheinlichkeit, das e^- zur Zeit t am Ort $\underline{r}$.
- $\int d^3r \, |\psi_\downarrow(\underline{r},t)|^2$ $\rightarrow$ Wahrscheinlichkeit für "spin down" zur Zeit t.

■ Spinpräzession im konstanten $\underline{B}$-Feld

Pauli-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\psi_{\uparrow}(\underline{r},t)\\ \psi_{\downarrow}(\underline{r},t)\end{pmatrix}=\hat{H}\begin{pmatrix}\psi_{\uparrow}(\underline{r},t)\\ \psi_{\downarrow}(\underline{r},t)\end{pmatrix},\quad \hat{H}=\hat{H}_0+\mu_B B\hat{\sigma}_z=\hat{H}_0\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}+\mu_B B\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

(homogenes B-Feld in z-Richtung). Sei $\hat{H}_0$ zeitunabhängig und $\hat{H}_0\Phi(\underline{r})=E\,\Phi(\underline{r})$.

Der Lösungsansatz

$$\begin{pmatrix}\psi_{\uparrow}(\underline{r},t)\\ \psi_{\downarrow}(\underline{r},t)\end{pmatrix}=\Phi(r)\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\begin{pmatrix}a(t)\\ b(t)\end{pmatrix}$$

führt auf

$$i\hbar\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix}=\mu_B B\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix}\quad\text{also}\quad \begin{array}{l} i\hbar\dfrac{da}{dt}=\mu_B B a\\ i\hbar\dfrac{db}{dt}=-\mu_B B b\end{array}\quad\text{d.h.}\quad \begin{array}{l} a(t)=a(0)e^{-i\omega_L t}\\ b(t)=b(0)e^{-i\omega_L t}\end{array}.$$

Das Elektron führt eine Präzessionsbewegung um die Feldrichtung mit der

Larmor-Frequenz $\omega_L:=\dfrac{\mu_B B}{\hbar}=\dfrac{eB}{2m_e}$

aus. Durch Einwirkung em Strahlung der Frequenz ω_L werden in Atomen Niveauübergänge des Spins angeregt, so dass mit variierender Frequenz ein Absorptionsspektrum entsteht $\rightarrow$ Kernspinresonanz, CT.

9. Bewegung im Zentralfeld

Motivation: 2-Körper-Problem mit abstandsabhängiger Wechselwirkung reduzierbar auf Bewegung im Zentralfeld → H-Atom → Atomspektren

9.1 **KM** (nichtrelativistisch), vgl. Kap. 4, Mechanik

Wähle ebene Polarkoordinaten (r, φ) mit Ursprung im Kraftzentrum. Die Erhaltungssätze

$$\text{EES: } \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + U(r) = E$$

$$\text{DIES: } m r^2 \dot{\varphi} = L \tag{9.1}$$

reduzieren die 3D Bewegung auf eine 1D Bewegung

$$\frac{m}{2}\dot{r}^2 + U_{eff}(r) = E \quad \text{im effektiven Potenzial} \quad U_{eff}(r) = U(r) + \underbrace{\frac{L^2}{2mr^2}}_{\text{Zentralfeldbarriere}} . \tag{9.2}$$

Daraus ergeben sich die Bahnkurven r(t) und $\varphi(t)$ bzw. (unter Verwendung von $d\varphi = \frac{L}{mr^2} dt$)

$$r(\varphi): \quad \varphi(r) = \varphi_0 + \int_{r_0}^{r} dr' \frac{L}{r'^2 \sqrt{2m\left[E - U_{eff}(r')\right]}} . \tag{9.3}$$

Bewegungen sind für beliebige $E_{min} < E$ möglich. Zwischen $E_{min} < E < 0$ sind die Bahnkurven Ellipsen, für E = 0 Kreise und für E > 0 Hyperbeln.

9.2 **QM** (zunächst ohne Berücksichtigung des Spins)

WF und Energieniveaus sind aus der stationären SG (Ortsdarstellung)

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\underline{\nabla}^2 + U(r) \overset{(8.15)}{=} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + U(r) + \frac{\hat{\underline{L}}^2}{2mr^2}. \tag{9.4}$$

mit der potenziellen Energie U(r) zu bestimmen.

Die Operatoren $\hat{H}, \hat{\underline{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ haben gemeinsame EF $\rightarrow$ VONS, denn

$$\left[\hat{H}, \hat{\underline{L}}^2\right] = \frac{1}{2mr^2}\left[\hat{\underline{L}}^2, \hat{\underline{L}}^2\right] = 0, \quad \left[\hat{H}, \hat{L}_z\right] = \frac{1}{2mr^2}\left[\hat{\underline{L}}^2, \hat{L}_z\right] = 0,$$

da $\hat{\underline{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ nicht auf Funktionen von r, $\frac{\partial}{\partial r}$ wirken. Zu lösen sind allgemein

$$\hat{H}|n\,l\,m\,s\rangle = E|n\,l\,m\,s\rangle, \quad \hat{\underline{L}}^2|n\,l\,m\,s\rangle = \hbar^2\, l(l+1)\,|n\,l\,m\,s\rangle, \; \hat{L}_z|n\,l\,m\,s\rangle = \hbar m|n\,l\,m\,s\rangle. \tag{9.5}$$

Wegen $m = -l, -l+1, ..., l-1, l$ sind die Energieniveaus bei qm Bewegung in <u>allen</u> Zentralfeldern 2l+1-fach bzgl. der Magnetquantenzahl.

- Reduktion auf 1D Bewegung in $U_{eff}(r)$

In Ortsdarstellung ist

$$\hat{H}\,\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = E\,\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) \tag{9.6}$$

zu lösen. Mit dem Ansatz

$$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \tag{9.7}$$

werden Radial- und Winkelanteil der WF separiert. Aus (9.4) folgt nach Multiplikation mit

$$\frac{r^2}{R_{nl}\,Y_{lm}}$$

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{R_{nl}(r)}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{nl}}{dr}\right)+r^2\,U(r)-r^2\,E}_{\text{unabhängig von }\vartheta\text{ und }\varphi\;\to\;=-\lambda=\text{const}}+\underbrace{\frac{1}{2m}\frac{1}{Y_{lm}(\vartheta,\varphi)}\hat{\underline{L}}^2\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi)}_{\text{unabhängig von }r\;\to\;=\lambda=\text{const}}=0\,.$$

Daraus ergeben sich die Radialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{nl}}{dr}\right)+\left[\,U(r)+\frac{\lambda}{r^2}\right]R_{nl}=E\,R_{nl} \qquad (*)$$

und die Gleichung für den Winkelanteil der WF

$$\hat{\underline{L}}^2\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi)=2m\lambda\;Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,.$$

Letztere ist das EWP für den Operator $\hat{\underline{L}}^2$ (in Ortsdarstellung). Die EW kennen wir bereits, d.h., $2m\lambda=\hbar^2\,l(l+1)$, also ist

$$\lambda=\frac{\hbar^2}{2m}l(l+1)\,. \qquad (**)$$

Die Ortsdarstellung der EF des Operators $\hat{\underline{L}}^2$ haben wir bereits in Kap. (8.4) berechnet

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi)=\underbrace{\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}}_{\text{Normierung entsprechend (8.18)}}\;\underset{\vartheta-\text{Anteil}}{\underset{\uparrow}{P_l^m(\cos\vartheta)}}\;\;\underset{\varphi-\text{Anteil}}{\underset{\uparrow}{\exp(i\,m\,\varphi)}}\;,$$

vgl. (8.17/18).

Fazit: Für <u>alle</u> zentralsymmetrischen Potenziale U(r) stellen die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ /sphärischen Harmonischen den Winkelanteil der WF. Von der expliziten Form des Potenzials hängt <u>lediglich</u> der Radialanteil $R_{nl}(r)$ ab.

Durch die Substitution $\chi(r) := r\,R(r)$ (wir unterdrücken für einen Moment die Indices $_{nl}$) also

$$R(r) = \frac{1}{r}\chi(r),\quad \frac{dR}{dr} = -\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r}\frac{d\chi}{dr},\quad \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) = \frac{d}{dr}\left(-\chi + r\frac{d\chi}{dr}\right) = -\frac{d\chi}{dr} + \frac{d\chi}{dr} + r\frac{d^2\chi}{dr^2} = r\frac{d^2\chi}{dr^2}$$

lässt sich die "Radialgleichung" (*) weiter vereinfachen. Unter Verwendung von (**) ergibt sich

$$\underline{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi_{nl}}{dr^2} + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]\chi_{nl}(r) = E\,\chi_{nl}(r)}\,,\quad \chi_{nl}(r) = r\,R_{nl}(r)\,,\quad \chi(r=0)=0\,. \tag{9.8}$$

Das ist die stationäre SG für eine eindimensionale Bewegung im effektiven Potenzial

$$U_{\text{eff}}^{(\text{qm})}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\,. \tag{9.9}$$

Mit (9.8) ist die Reduktion der 3D Bewegung im Zentralfeld U(r) auf eine 1D Bewegung in einem effektiven Potenzial in Analogie zur KM abgeschlossen. Formal ist der einzige Unterschied zur KM, dass in der Fliehkraftbarriere des effektiven Potenzials der radialen SG lediglich das Quadrat des Drehimpulses $\underline{L}^2$ durch die EW des Operators $\hat{\underline{L}}^2$ zu ersetzen ist. Die zusätzliche Randbedingung $\chi(r=0)=0$ verhindert, dass R(r) (und damit die WF) an der Stelle Null divergiert. Anschaulich ist die Funktion $\chi_{nl}(r)$ im Zusammenhang mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in einer Kugelschale zu interpretieren:

$$|\chi(r)|^2\,dr = |R(r)|^2\,r^2\,dr\,\underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta\,|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|^2}_{=1\,\to\,\text{Mittelung über alle Richtungen}}$$

ist die Wahrscheinlichkeit, das qm Teilchen im Abstand $r\in(r, r+dr)$ vom Kraftzentrum anzutreffen.

<u>Einschub</u>: Darstellungsunabhängige Abspaltung der Radialbewegung und Reduktion auf 1D-Fall

KM: $\underline{p} = p_r \underline{e}_r + \underline{p}_\perp$ mit $p_r = \frac{\underline{p}\cdot\underline{r}}{r}$.

Unter Berücksichtigung von $L = \left|\underline{r}\times\underline{p}\right| = r\,p_\perp$ folgt sofort $\underline{p}^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}$ (A)

QM: Wir können den Radialimpuls $p_r = \frac{\underline{p}\cdot\underline{r}}{r}$ nicht einfach auf der Basis des Korrespondenzprinzips durch den Operator $\hat{p}_r = \frac{\hat{\underline{p}}\cdot\hat{\underline{r}}}{\hat{r}}$ ersetzen. Dieser Operator wäre nicht einmal hermitesch, da $\hat{\underline{p}}$ und $\hat{\underline{r}}$ nicht kommutieren. Stattdessen ist die symmetrisierte Form

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{\underline{r}}\cdot\hat{\underline{p}}}{\hat{r}} + \frac{\hat{\underline{p}}\cdot\hat{\underline{r}}}{\hat{r}}\right) \quad \text{(B)}$$

zu verwenden. Denkbar wäre jede Kombination $\hat{p}_r = \lambda\frac{\hat{\underline{r}}\cdot\hat{\underline{p}}}{\hat{r}} + (1-\lambda)\frac{\hat{\underline{p}}\cdot\hat{\underline{r}}}{\hat{r}}$; die Forderung $\hat{p}_r = \hat{p}_r^{\,+}$ und die kanonische Vertauschungsrelation $\left[\hat{p}_r, \hat{r}\right] = i\hbar$ führen auf $\lambda = 1/2$.

Auf der Basis von (B) erhalten wir die zu (A) äquivalente Operator-Identität (→ darstellungsunabhängige Relation)

$$\hat{\underline{p}}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \quad \text{und damit die SG} \quad \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + U(\hat{r}) + \frac{\hbar^2\, l(l+1)}{2m\,\hat{r}^2}\right]\left|n\,l\,m\,s\right\rangle = E_n\left|n\,l\,m\,s\right\rangle \ .$$

In Ortsdarstellung ergibt sich wieder (9.8), denn

$$\hat{p}_r\left|n\,l\,m\,s\right\rangle \;\to\; \frac{1}{2}\left[\frac{\underline{r}}{r}(-i\hbar\underline{\nabla}) + (-i\hbar\underline{\nabla})\frac{\underline{r}}{r}\right]\psi(\underline{r}) = -\frac{i\hbar}{2}\left[\frac{\underline{r}\,\underline{\nabla}}{r} + \frac{3}{r} - \frac{1}{r} + \frac{\underline{r}}{r}\underline{\nabla}\right]\psi(\underline{r}) = i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\psi(\underline{r})$$

.