

LÖSUNGEN ZU EINIGEN FRAGESTELLUNGEN

Zum Tensorprodukt von Matrizen

In Aufgabe trat das Problem auf, ob der Operator $S_{z,1} \otimes S_{z,2}$ derselbe ist wie $(S_z \otimes \mathbb{1}_2)(\mathbb{1}_2 \otimes S_z)$. Dies gilt nicht für beliebige Matrizen, sondern nur für quadratische, deren Dimensionalität mit der der jeweiligen Einheitsmatrix übereinstimmt. Es gilt also allgemein

$$(A \otimes \mathbb{1}_n)(\mathbb{1}_n \otimes B) = A \otimes B, \quad (1)$$

sofern A und B als $N \times N$ -Matrizen gewählt werden. Dies lässt sich allgemein zeigen (wenn man beachtet, dass die Matrizen $A \otimes \mathbb{1}_2$ bzw. $\mathbb{1}_2 \otimes B$ in $N \times N$ -Blockmatrizen unterteilt ist:

$$(A \otimes \mathbb{1}_n)(\mathbb{1}_n \otimes B) = \begin{pmatrix} A_{11}\mathbb{1}_n & A_{12}\mathbb{1}_n & \dots \\ A_{21}\mathbb{1}_n & A_{22}\mathbb{1}_n & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B & 0 & \dots \\ 0 & B & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}B & A_{12}B & \dots \\ A_{21}B & A_{22}B & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = A \otimes B. \quad (2)$$

Zur entarteten Störungstheorie

Der ungestörte Hamiltonoperator besitzt die Eigenwerte

$$E_1 = 0, \quad E_2 = E_3 = A\hbar^2, \quad (3)$$

zu den Eigenräumen

$$\text{ER}_{E_1=0} = \left\{ s \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}, \quad \text{ER}_{E_2=E_3=A\hbar^2} = \left\{ r \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + t \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}. \quad (4)$$

Der Eigenwert $A\hbar^2$ ist also zweifach entartet und der zugehörige Zustandsraum zweidimensional. Wir führen die Bezeichnungen

$$|1\rangle^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |3\rangle^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

ein. Berechnet man mit der entarteten Störungstheorie die Energiekorrekturen erster Ordnung, so kommt man auf (siehe Musterlösung):

$$\Delta E = B\hbar^2, \quad \text{bzw.} \quad \Delta E = -B\hbar^2. \quad (6)$$

Zu zugehörigen Zustandskorrekturen nullter Ordnung folgen aus den Eigenvektoren der betrachteten Matrix (wobei diese mit einer 0 in der Mitte auf den dreidimensionalen Zustandsraum erweitert werden müssen):

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle^{(0)} + |3\rangle^{(0)}), \quad |3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle^{(0)} - |3\rangle^{(0)}). \quad (7)$$

Es handelt sich also in nullter Ordnung um feste Linearkombinationen der ungestörten Eigenvektoren (Mischung!). Da wir den entarteten Unterraum betrachtet haben, ändern sich genau die Energien E_2 und E_3 . Eine der beiden wird um $B\hbar^2$ nach oben und die andere um $B\hbar^2$ nach unten verschoben. Welche der beiden ist egal, weil sie ja vor Anlegen der Störung gleich waren. Der Zustand $|2\rangle$ gehört zur nach oben verschobenen Energie und der Zustand $|3\rangle$ zur nach unten verschobenen.

Zum Interkombinationsverbot

Die Frage ist aufgekommen, warum Übergänge mit $\Delta S = 1$ (sogenannte Spinflips) wie sie beispielsweise zwischen Ortho- und Parahelium stattfinden könnten, verboten sind (Interkombinationsverbot). Zur Wiederholung: Ein Heliumatom, dessen beide Elektronen sich in einem antisymmetrischen **Singulettzustand** mit $S = 0$ befinden, bezeichnet man als **Parahelium**. Befinden sich beide Elektronen in einem symmetrischen **Tripletzustand** mit $S = 1$, spricht man von **Orthohelium**. Die Wellenfunktion des Heliumatoms setzt sich aus Orts- und Spinanteil zusammen: $|\psi\rangle = |\varphi_{\pm}\rangle \otimes |S, M\rangle$, wobei $|\varphi_{+}\rangle$ einen symmetrischen und $|\varphi_{-}\rangle$ einen antisymmetrischen Ortsanteil (gegenüber Vertauschung beider Elektronen) darstellt. $|S, M\rangle$ ist der Spinanteil mit dem Gesamtspin S und der Gesamtspineinstellung M . Der Singulettzustand ist $|0, 0\rangle$ und es gibt drei Tripletzustände, nämlich $|1, -1\rangle$, $|1, 0\rangle$ und $|1, 1\rangle$. Elektronen sind Spin-1/2-Teilchen, also Fermionen. Nach dem Pauliprinzip muss die Gesamtwellenfunktion von identischen Fermionen antisymmetrisch bezüglich derer Vertauschung sein. Ist der Ortsanteil symmetrisch, so ist der Spinanteil antisymmetrisch und umgekehrt. (Die Symmetrie des Spinanteils legt also die Symmetrie des Ortsanteils fest und umgekehrt.) Bei Parahelium ist der Ortsanteil symmetrisch ($|\varphi_{+}\rangle$) und bei Orthohelium antisymmetrisch ($|\varphi_{-}\rangle$).

Unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen, die durch den Spin des Elektrons hervorgerufen werden (also beispielsweise Spin-Bahndrehimpuls-Wechselwirkung oder Wechselwirkungen im **B**-Feld des Kerns) ist der Hamiltonoperator des Heliumatoms spinunabhängig:

$$H = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (8)$$

Der erste Term in der Summe sind die kinetischen Energie beider Elektronen, der zweite Term ist die potentielle Energie im Coulombpotential des Atomkerns. Der dritte Term beschreibt schließlich die Selbstwechselwirkung beider Elektronen aufgrund der Coulombschen Abstoßung. Betrachten wir eine Momentaufnahme des Heliumatoms, bei der wir den Ort beider Elektronen beliebig genau bestimmen. Die Energie des Heliumatoms in diesem Zustand hängt nicht davon ab, **welches der beiden Elektronen** sich auf welchem Platz befindet. Man könnte ebenso gut beide Elektronen vertauschen, was nichts an der Energie ändern würde. (Dies folgt aus dem Prinzip der identischen Teilchen.) Der Operator, welche solche Vertauschungen des Ortes zweier identischer Teilchen (in unserem Falle Elektronen) vollzieht, ist der sogenannte Transpositionsoperator \mathcal{P} . Dieser Operator, angewendet auf einen Ortseigenzustand, ergibt die Eigenwerte ± 1 , je nachdem, ob der Zustand symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen ist. Da wir jedoch oben angemerkt haben, dass sich die Energie des Heliumatoms nicht ändern wird, wenn wir den Ort beider Elektronen vertauschen, muss der Transpositionsoperator \mathcal{P} mit dem Hamiltonoperator vertauschen:

$$[\mathcal{P}, H] = 0. \quad (9)$$

Hieraus folgt, dass auch der Zeitentwicklungsoperator

$$U = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right), \quad (10)$$

mit \mathcal{P} vertauscht:

$$[\mathcal{P}, U] = 0. \quad (11)$$

Dies wiederum hat zur Folge, dass sich die Symmetrie eines Zustands $|\varphi\rangle$ unter Vertauschung zweier Elektronen nicht mit der Zeit ändert:

$$\mathcal{P}|\varphi(t)\rangle = \mathcal{P}U|\varphi(0)\rangle = U\mathcal{P}|\varphi(0)\rangle = \pm U|\varphi(0)\rangle = \pm|\varphi(t)\rangle, \quad (12)$$

die Eigenwerte des Transpositionsoperators (also ± 1 je nach Symmetrie bzw. Antisymmetrie) hängen also nicht von der Zeit ab, sondern nur vom anfänglichen Wert! Dies ist der Grund, warum bei Parahelium kein Spinflip $\Delta S = 1$ bzw. bei Orthohelium kein Spinflip $\Delta S = -1$ auftritt. Sonst müsste sich nämlich die Symmetrie des Ortsanteils ändern, damit die Gesamtwellenfunktion, sich aus Orts- und Spinanteil zusammensetzt, weiterhin antisymmetrisch ist.

Diese gesamte Argumentation bricht dann zusammen, wenn der Operator (8) zusätzlich spinabhängige Wechselwirkungsterme enthält. Dies ist in der Natur der Fall (schon wegen der Spin-Bahn-Kopplung und dem inneren Magnetfeld des Heliumatoms). Diese Wechselwirkungen sind jedoch klein, weshalb man sie oben in erster Näherung auch vernachlässigt hat. Deshalb werden zwar im Prinzip Spinflips $\Delta S = \pm 1$ (also Übergänge zwischen Para- und Orthohelium) stattfinden, sie werden jedoch stark unterdrückt sein.