

Diese vier Orbitale sind in Abb. 52 skizziert; sie zeigen in die vier Ecken eines Tetraeders.

Man beachte, daß es vom *physikalischen* Standpunkt völlig irrelevant ist, ob man nun $\{\psi_{2,0,0}, \psi_{2,1,-1}, \psi_{2,1,0}, \psi_{2,1,1}\}$ oder $\{\psi_{1s}, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}\}$ oder $\{\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}, \psi_{IV}\}$ als Basis für den Unterraum der Energie-Eigenzustände mit Eigenwert E_2 wählt. Die Wahl einer Basis kann gegenüber einer anderen lediglich vom *rechnerischen* Standpunkt Vorteile bringen: Aus der *empirischen* Tatsache, daß Methan Tetraedersymmetrie hat, *folgt*, daß die Beschreibung mit sp^3 -Hybridorbitalen rechnerisch am einfachsten ist. Es kann keine Rede davon sein, daß Methan Tetraedersymmetrie hat, *weil* die Elektronenorbitale des Kohlenstoffs sp^3 -hybridisiert sind (wie dies manche Chemie-Lehrbücher behaupten).

EXKURS: DAS H_2^+ -ION

Die einfachste Molekel ist das H_2^+ -Ion, dessen Zustand durch eine Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_0)$ beschrieben wird (vgl. Abb. 53), die von drei Ortskoordinatenvektoren abhängt. Solche quantenmechanischen Dreikörperprobleme sind nicht mehr geschlossen lösbar und sind auch numerisch äußerst schwer in den Griff zu bekommen, selbst mit heutiger Computertechnik. In der Quantenchemie werden deshalb selbst einfache Molekeln wie das H_2^+ -Ion im Rahmen der sogenannten **Born–Oppenheimer-Näherung** untersucht. Diese ist, salopp formuliert, von der Annahme inspiriert, daß sich die Elektronenhülle blitzartig den Veränderungen des Kerngerüsts anpaßt. Man geht dabei nach folgendem Rezept vor:

- Die beiden Kerne werden (vorerst) als orstfest angenommen, d. h. gleichsam an den beiden Orten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 „fixiert“. Anschließend werden die Energie-Eigenwerte E_1, E_2, \dots des Elektrons im elektrostatischen Feld der beiden Kerne bestimmt. Diese Prozedur wird nun separat für alle denkbaren Kernpositionen durchgeführt, und so erhält man die Energien $E_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), E_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \dots$ als Funktionen der Kernpositionen. Bei einer zweikernigen Molekel hängen diese Energien nur vom Kernabstand r ab; man kann also $E_1(r), E_2(r), \dots$ schreiben. Der Verlauf dieser Energiefunktionen ist in Abb. 54 skizziert.
- Die so erhaltenen Energiefunktionen $E_1(r), E_2(r), \dots$ betrachtet man anschließend als das Potential, in dem sich die beiden Kerne bewegen. Die Energie $E_1(r)$ des elektronischen Grundzustands ähnelt im Verlauf sehr dem Potential $V(r)$, welches wir bereits in Abb. 27 kennengelernt haben. Da das Potential $E_1(r)$ ein globales Minimum bei $r = 2,0 a_0$ hat, erwartet man eine stabile Molekel (man spricht von einem **bindenden Elektronenzustand**).

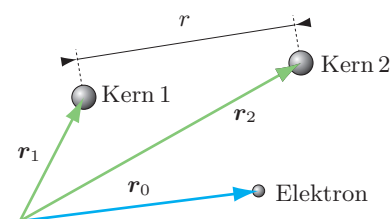


Abbildung 53: Ortskoordinaten der „Bestandteile“ eines H_2^+ -Ions

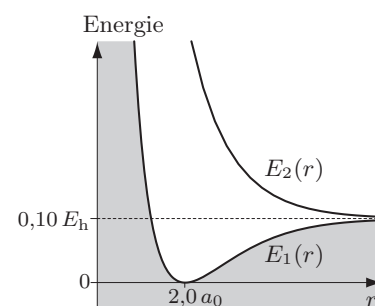


Abbildung 54: Energie des Grundzustandes und des angeregten Zustandes von H_2^+ in Abhängigkeit vom Bindungsabstand r

In der Tat zeigt es sich, daß es eine Reihe diskreter Vibrationsenergieniveaux gibt, die gebundenen vibratorischen Zuständen entsprechen. Diese Energieniveaux rücken immer näher zusammen, und oberhalb der Energie $0,10 E_h$ ist das Energiespektrum kontinuierlich, was einer gebrochenen Bindung entspricht. Beim ersten elektronisch angeregten Zustand hat die Energiefunktion $E_2(r)$ jedoch kein Minimum: je weiter die Protonen auseinander liegen, desto tiefer die Energie. Deshalb gibt es keine gebundenen Zustände für die beiden Kerne; man spricht von einem **antibindenden** Elektronenzustand.

Die potentiellen Energien, die in Abschnitt 4 und 5 bei der Diskussion von Molekülvibrationen vorkommen, sind somit nur ein Artefakt der Born–Oppenheimer-Näherung. Ebenso erlaubt es die Born–Oppenheimer-Näherung, für K -kernige Molekeln eine Potentialfunktion $E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_K)$ zu definieren. Stabile Kerngerüste entsprechen dann (lokalen oder globalen) Minima dieser Potentialfunktion. Ohne Born–Oppenheimer-Näherung wäre man nicht in der Lage, den für Chemiker so wichtigen Begriff des Kerngerüsts zu definieren!

9 Der Spin

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Mit dem Bahndrehimpuls \mathbf{l} eines geladenen Teilchens ist ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_l$ verbunden („kreisende Ladung“), das proportional zum Bahndrehimpuls ist:

$$\boldsymbol{\mu}_l = \gamma \mathbf{l}. \quad (72)$$

Für eine klassische Ladung e mit Drehimpuls $\mathbf{l} = mvr$ (wobei m die Masse, v die Geschwindigkeit und r den Bahnradius bezeichnet) gilt $|\boldsymbol{\mu}_l| = -\frac{1}{2}evr$, d. h. *klassisch* gilt für ein freies Elektron

$$\gamma_l = -\frac{e}{2m_e}.$$

Es zeigt sich aber, daß bei den meisten Elementarteilchen ein zusätzliches magnetisches Moment existiert, das nicht vom Bahndrehimpuls herkommt. Dies folgt z. B. aus dem **Stern–Gerlach-Versuch**, bei dem Silberatome durch ein inhomogenes Magnetfeld hindurchfliegen und auf eine photographische Platte aufprallen (Abb. 55).

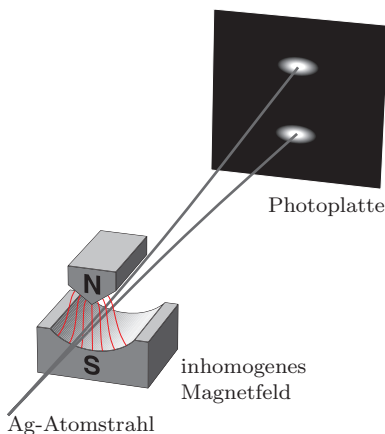


Abbildung 55: Schematische Versuchsanordnung beim Stern–Gerlach-Experiment

Elektronenstruktur eines Silberatoms. Ein Silberatom hat folgende Elektronenkonfiguration:



Wie wir später (im Abschnitt 10; dort wird auch die obige Notation genauer erörtert) sehen werden, tragen gefüllten Schalen wie $[\text{Kr}]$ und $4d^{10}$ nichts zum magnetischen Moment der Elektronenschalen bei. Nur vom **Leuchtelektron** in der 5s-Unterschale wäre ein Beitrag möglich. Da für s-Unterschalen $l = 0$ gilt, kann ein solcher Beitrag jedoch nicht von einem Bahndrehimpuls verursacht werden.

Man beobachtet, daß die Silberatome vom inhomogenen Magnetfeld *abgelenkt* werden, obwohl sie kein von einem Bahndrehimpuls verursachtes magnetisches Dipolmoment haben. Des weiteren ist die Ablenkung *quantisiert*; es kommen auf der Photoplatte nur zwei „Punkte“ vor und kein Kontinuum!

Aufgrund dieser experimentellen Befunde haben Goudsmit und Uhlenbeck 1925 postuliert, daß es einen weiteren Drehimpuls gibt, den **Spindrehimpuls** \mathbf{s} , eine Art Eigendrehung, der nicht von Bahnbewegungen herrührt, und der ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_s$ erzeugt:

$$\boldsymbol{\mu}_s = \gamma_s \mathbf{s} \quad \text{mit} \quad \gamma_s = -g \frac{e}{2m}. \quad (73)$$

Die Größe g heißt **Landé-Faktor** und hat für Elektronen, Protonen bzw. Neutronen die Werte

$$\begin{aligned} g_e &= 2,002319 \\ g_p &= 2,792 \\ g_n &= -1,913. \end{aligned}$$

DIE ZUSTÄNDE EINES SPIN-SYSTEMS

Die Einbettung des Spins in den Formalismus der Quantenmechanik stammt von Pauli und lautet folgendermaßen: Der Spin-Zustand eines Teilchens wird durch eine „Wellenfunktion“ $\chi(m)$ beschrieben, die jedoch nicht vom Ort, sondern von einer diskreten **Spinvariablen** m abhängt. Im Falle eines Elektrons, Protons oder Neutrons etwa kann diese Spinvariable nur die beiden Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen. Die beiden komplexen Zahlen $\chi(+\frac{1}{2})$ und $\chi(-\frac{1}{2})$ werden oft zu einem zweidimensionalen Vektor angeordnet, d. h. man schreibt

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi(+\frac{1}{2}) \\ \chi(-\frac{1}{2}) \end{pmatrix}.$$

Der dem Spindrehimpuls $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$ eines Elektrons, Neutrons oder Protons entsprechende Operator $\hat{\mathbf{s}} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z)$ hat – im Rahmen dieser Vektor-Schreibweise – als Komponenten die folgenden 2×2 -Matrizen:

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (74)$$

Eine Basis des Vektorraums der Zustände ist z. B. $\{\alpha, \beta\}$ mit $\alpha := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\beta := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Wie man leicht nachprüfen kann, sind dies Eigenzustände von \hat{s}_z :

$$\hat{s}_z \alpha = +\frac{\hbar}{2} \alpha \quad \text{und} \quad \hat{s}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta. \quad (75)$$

Die z -Komponente s_z des Spindrehimpulses hat demgemäß den Wert $\frac{\hbar}{2}$, wenn sich der Spin im Zustand α befindet, und den Wert $-\frac{\hbar}{2}$, wenn sich der Spin im Zustand β befindet. Man nennt daher die Zustände α und β auch **spin-up-** und **spin-down-Zustand**. Im allgemeinen ist das Spin-System in keinem der Zustände α oder β , sondern in einer Superposition $\chi = a\alpha + b\beta = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$. Falls $a \neq 0$ und $b \neq 0$ gilt, so ist χ kein Eigenzustand von \hat{s}_z , d. h. die z -Komponente des Spins hat im Zustand χ keinen Wert.

Wie wirken nun die anderen Spinoperatoren \hat{s}_x und \hat{s}_y auf α und β ? Die Antwort ist

$$\begin{aligned} \hat{s}_x \alpha &= +\frac{\hbar}{2} \beta & \hat{s}_y \alpha &= +i\frac{\hbar}{2} \beta \\ \hat{s}_x \beta &= +\frac{\hbar}{2} \alpha & \hat{s}_y \beta &= -i\frac{\hbar}{2} \alpha. \end{aligned}$$

Man sieht, daß die Eigenzustände von \hat{s}_z keine Eigenzustände von \hat{s}_x und \hat{s}_y sind. In der Tat gibt es keine gemeinsamen Eigenvektoren von \hat{s}_x , \hat{s}_y und \hat{s}_z , denn die Spinmatrizen (74) vertauschen nicht! Es gilt nämlich

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z, \quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar\hat{s}_x \quad \text{und} \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar\hat{s}_y. \quad (76)$$

Das *Betragsquadrat* des Spindrehimpulsvektors $|\mathbf{s}|^2$ hingegen entspricht der Matrix

$$\hat{\mathbf{s}}^2 = \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (77)$$

und vertauscht mit allen Komponenten des Spindrehimpulsvektors. Der Operator $\hat{\mathbf{s}}^2$ hat den Eigenwert $\frac{3}{4}\hbar^2$. In Analogie zum Bahndrehimpuls, $\mathbf{l}^2 = l(l+1)\hbar^2$, kann man schreiben

$$s^2 = s(s + 1)\hbar^2 \quad \text{mit} \quad s = \frac{1}{2}.$$

Man sagt, das Elektron habe die **Spinquantenzahl** $s = \frac{1}{2}$, oder kurz, das Elektron habe den Spin $\frac{1}{2}$ und meint damit, der Spindrehimpulsvektor habe die „Länge“ $|s| = \hbar\sqrt{s(s + 1)}$ mit $s = \frac{1}{2}$. Eine graphische Darstellung des Spindrehimpulsvektors für die gemeinsamen Eigenzustände von \hat{s}^2 und \hat{s}_z findet man in Abb. 56 (vgl. die analoge Abb. 41).

Alle quantenmechanischen Teilchen haben einen Spin (der ausnahmsweise gleich Null sein kann). Elektronen, Protonen und Neutronen haben Spin $\frac{1}{2}$; ein Photon hat Spin 1; ein ${}^7\text{Li}$ -Kern etwa hat Spin $\frac{3}{2}$ und ein ${}^{27}\text{Al}$ -Kern Spin $\frac{5}{2}$. Für gegebenes s wird der Spinzustand durch eine Wellenfunktion $\chi(m)$ beschrieben, mit

$$m = \underbrace{-s, -s+1, \dots, s-1, s}_{2s + 1 \text{ verschiedene Werte}}. \quad (78)$$

Die möglichen Eigenwerte von \hat{s}_z – ganz analog zum Bahndrehimpuls – sind von der Form

$$s_z = m_s \hbar \quad \text{mit} \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s. \quad (79)$$

Wir werden später sehen, daß es wichtig ist, ob die Spinquantenzahl s ganzzahlig oder halbganzzahlig ist. Teilchen mit halbganzzahligem Spin ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) nennt man **Fermionen**, und Teilchen mit ganzzahligem Spin ($s = 0, 1, 2, \dots$) nennt man **Bosonen**.

Anwendung: Magnetische Resonanz

Die wichtigsten magnetischen Spektroskopien sind die Kernresonanz (NMR), die Elektronenspinresonanz (ESR) und die Kernquadrupolresonanz. Insbesondere die Kernresonanz hat heute erhebliche praktische Bedeutung, etwa bei der Strukturaufklärung und dem analytischen Nachweis organischer Molekeln, bei der Untersuchung von Reaktionen und ihren Gleichgewichten, als bildgebendes Verfahren bei der Untersuchung biologischer Systeme, usw.

Bei der magnetischen Resonanz werden Kerne (vor allem Kerne mit Spin $\frac{1}{2}$; die relevanten gyromagnetischen Verhältnisse findet man in Tabelle 2) oder Elektronen einem konstanten Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ in z -Richtung ausgesetzt. Da die Energie eines magnetischen Dipols $\boldsymbol{\mu}$ in einem Magnetfeld \mathbf{B} gegeben ist durch $E = \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}$, lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_s = \gamma_s \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \gamma_s B \hat{s}_z.$$

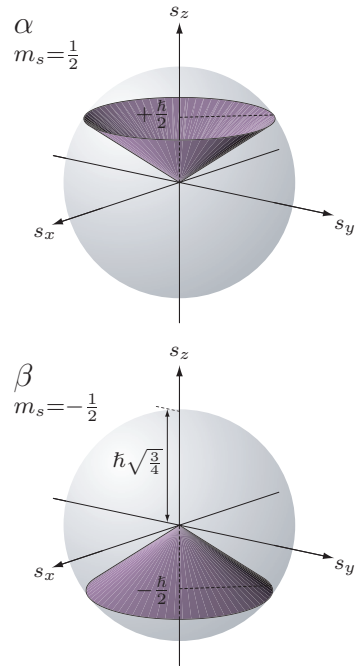


Abbildung 56: Graphische Darstellung des Sachverhalts, daß bei den Zuständen α (oben) und β (unten) die z -Komponente und die Länge des Drehimpulsvektors \mathbf{s} einen definierten Wert haben

Tabelle 2: Numerische Werte der gyromagnetischen Verhältnisse verschiedener Kerne

Kern	$\frac{-\gamma_s/2\pi}{\text{Hz T}^{-1}}$
${}^1\text{H}$	$42,57 \cdot 10^6$
${}^{13}\text{C}$	$10,71 \cdot 10^6$
${}^{15}\text{N}$	$4,31 \cdot 10^6$
${}^{19}\text{F}$	$40,06 \cdot 10^6$
${}^{31}\text{P}$	$17,24 \cdot 10^6$

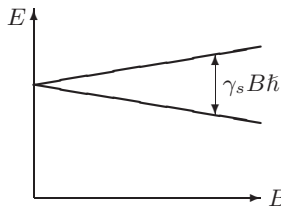


Abbildung 57: Energie-Eigenwerte eines freien Kerns oder Elektrons im Magnetfeld B

Tabelle 3: Diamagnetische Abschirmung des Kerns bei verschiedenen Atomen. Wegen des Faktors 10^{-6} mißt man σ in Millionstel, d. h. ppm.

Atom	σ
H	$18 \cdot 10^{-6}$
He	$60 \cdot 10^{-6}$
Li	$101 \cdot 10^{-6}$
U	$11\,600 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4: Diamagnetische Abschirmung des Protons bei verschiedenen Halogenwasserstoff-Molekeln in der Gasphase

Molekel	$\sigma_{\text{H}}/\text{ppm}$
HF	27,9
HCl	30,8
HBr	34,8
HI	43,7

Für $B = 0$ gibt es nur den zweifach entarteten Energie-Eigenwert 0. Für $B \neq 0$ gibt es eine Aufspaltung; die Energie-Eigenzustände α und β haben die Eigenwerte $\pm \gamma_s B \frac{\hbar}{2}$ (Abb. 57):

$$\hat{H} \alpha = \gamma_s B \frac{\hbar}{2} \alpha \quad \text{und} \quad \hat{H} \beta = -\gamma_s B \frac{\hbar}{2} \beta.$$

Das ESR-Spektrum eines freien Elektrons bzw. das NMR-Spektrum eines freien Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerns besteht demnach aus einem einzigen Peak, der dem Übergang $\alpha \leftrightarrow \beta$ entspricht. Die Absorptionskreisfrequenz $\omega = \gamma_s B$ ist abhängig von der Stärke des angelegten Magnetfelds.

Innerhalb einer Molekel sehen die Kernspins wegen des Einflusses der Elektronen ein lokal geringfügig abgeändertes Magnetfeld $B_{\text{loc}} = B - B_{\text{d}} = (1 - \sigma)B$, wobei B_{d} ein von der induzierten Bewegung der Elektronen herrührendes Gegenfeld und $\sigma = |B_{\text{d}}|/|B|$ die sogenannte (diamagnetische) Abschirmung ist. Je größer die Elektronendichte am Ort des Kerns, desto größer ist diese Abschirmung (Tabelle 3). Wird nun ein Atom in eine Molekel eingebaut, so ändert sich die Elektronendichte am Ort des Kerns, allerdings nur ganz geringfügig. Dies bewirkt eine Änderung der Abschirmung σ , und das ist in der Strukturanalyse der springende Punkt. Diese Abweichung hängt nämlich davon ab, in welcher „Umgebung“ sich der untersuchte Kern befindet (Tabelle 4). Um diese Abweichung zu charakterisieren, bezieht man sich nicht auf das freie H-Atom oder das „nackte“ Proton, sondern wählt als Standard Tetramethylsilan (TMS), sowohl für ^1H als auch für ^{13}C . Die Resonanzlinie wird dann in δ/ppm angegeben:

$$\delta_{\text{X}}/\text{ppm} = (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{X}})10^6.$$

Diese sogenannte **chemische Verschiebung** δ_{X} hängt von der chemischen Umgebung eines Kerns X ab, dessen Position innerhalb einer Molekel mit Hilfe der Verschiebung identifiziert werden kann.

SINGULETT- UND TRIPLETT-ZUSTÄNDE ZWEIER SPIN- $\frac{1}{2}$ -SYSTEME

Die Zustandsfunktion $\chi(m_1, m_2)$ eines aus zwei Spins bestehenden Systems hängt von zwei Spinvariablen ab (die wir der besseren Übersicht wegen hier farblich kennzeichnen). Befindet sich das erste Teilsystem im Zustand $\chi_1(m_1)$ und das zweite Teilsystem im Zustand $\chi_2(m_2)$, so ist die Zustandsfunktion des Gesamtsystems das Produkt der Zustandsfunktionen der Teilsysteme:

$$\chi(m_1, m_2) = \chi_1(m_1) \chi_2(m_2).$$

Derartige Zustände nennt man **Produktzustände**. Man beachte, daß sich nicht jede Funktion von zwei Spinvariablen in Form eines Produktes schreiben läßt. Physikalisch bedeutet das, daß es Zustände des Gesamtsystems gibt, bei denen man den Teilsystemen keine Zustandsfunktion zuordnen kann. Allerdings läßt sich jeder Zustand des Gesamtsystems als *Superposition* von mehreren Produktzuständen ausdrücken. Eine Basis für den Vektorraum der

Zustände des Gesamtsystems ist z. B. durch die folgenden vier Zustandsfunktionen

$$\alpha(m_1)\alpha(m_2), \quad \alpha(m_1)\beta(m_2), \quad \beta(m_1)\alpha(m_2), \quad \beta(m_1)\beta(m_2) \quad (80)$$

gegeben, wobei α und β die spin-up- und spin-down-Zustände der Teilsysteme bezeichnen. Wir werden gelegentlich auch kurz $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$ schreiben.

Der Spindrehimpulsvektor \mathbf{S} des Gesamtsystems setzt sich additiv zusammen aus den Spindrehimpulsvektoren \mathbf{s}_1 und \mathbf{s}_2 der Teilsysteme, $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$, und das gleiche gilt für die x -, y - und z -Komponenten. Somit lautet der Operator \hat{S}_z für die z -Komponente des Gesamtspindrehimpulsvektors

$$\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}.$$

Befindet sich das Gesamtsystem in einem Produktzustand, so „wirkt“ \hat{s}_{1z} nur auf den ersten Faktor und \hat{s}_{2z} nur auf den zweiten:

$$\hat{S}_z \chi_1(m_1) \chi_2(m_2) = [\hat{s}_{1z} \chi_1(m_1)] \chi_2(m_2) + \chi_1(m_1) [\hat{s}_{2z} \chi_2(m_2)]. \quad (81)$$

Wie wirkt nun \hat{S}_z auf die vier Basisvektoren (80)?

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \alpha(m_1) \alpha(m_2) &= [\hat{s}_{1z} \alpha(m_1)] \alpha(m_2) + \alpha(m_1) [\hat{s}_{2z} \alpha(m_2)] \\ &= \left[\frac{\hbar}{2} \alpha(m_1)\right] \alpha(m_2) + \alpha(m_1) \left[\frac{\hbar}{2} \alpha(m_2)\right] \\ &= \hbar \alpha(m_1) \alpha(m_2); \end{aligned}$$

die Rechnung für die anderen Basisfunktionen geht analog. Man findet

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \alpha\alpha &= +\hbar \alpha\alpha \\ \hat{S}_z \alpha\beta &= 0 \\ \hat{S}_z \beta\alpha &= 0 \\ \hat{S}_z \beta\beta &= -\hbar \beta\beta. \end{aligned} \quad (82)$$

Somit sind $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$ Eigenzustände von \hat{S}_z zum Eigenwert $M_S \hbar$ mit $M_S = -1, 0, 1$. Schreibt man die \hat{s}_z -Eigenwerte der Teilsysteme in der Form $m_{s_i} \hbar$, so gilt $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$.

Wie wirkt nun das Betragsquadrat \hat{S}^2 des Gesamtspins auf die Basisvektoren $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$?



Das Betragsquadrat des Gesamtspins entspricht dem Operator

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2) \cdot (\hat{s}_1 + \hat{s}_2) = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 + \hat{s}_2 \cdot \hat{s}_1 + \hat{s}_2^2.$$

Da jede Komponente von \hat{s}_1 mit jeder Komponenten von \hat{s}_2 vertauscht, gilt

$$\hat{S}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2 \underbrace{(\hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x} + \hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y} + \hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z})}_{\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2}. \quad (83)$$

Die Wirkung von \hat{S}^2 auf den Basisvektor $\alpha\alpha$ ergibt sich aus

$$\begin{aligned} & \hat{S}^2 \alpha(m_1) \alpha(m_2) \\ &= [\hat{s}_1^2 \alpha(m_1)] \alpha(m_2) + \alpha(m_1) [\hat{s}_2^2 \alpha(m_2)] \\ & \quad + 2 \{ [\hat{s}_{1x} \alpha(m_1)] [\hat{s}_{2x} \alpha(m_2)] + [\hat{s}_{1y} \alpha(m_1)] [\hat{s}_{2y} \alpha(m_2)] \\ & \quad \quad \quad + [\hat{s}_{1z} \alpha(m_1)] [\hat{s}_{2z} \alpha(m_2)] \} \\ &= [\frac{3}{4} \hbar^2 \alpha(m_1)] \alpha(m_2) + \alpha(m_1) [\frac{3}{4} \hbar^2 \alpha(m_2)] \\ & \quad + 2 \left\{ [\frac{\hbar}{2} \beta(m_1)] [\frac{\hbar}{2} \beta(m_2)] + [i \frac{\hbar}{2} \beta(m_1)] [i \frac{\hbar}{2} \beta(m_2)] \right. \\ & \quad \quad \quad \left. + [\frac{\hbar}{2} \alpha(m_1)] [\frac{\hbar}{2} \alpha(m_2)] \right\} \\ &= 2\hbar^2 \alpha(m_1) \alpha(m_2). \end{aligned}$$

Bei den anderen Basisvektoren $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$ verläuft die Rechnung analog.

Man findet

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \alpha\alpha &= 2\hbar^2 \alpha\alpha \\ \hat{S}^2 \alpha\beta &= \hbar^2 (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \hat{S}^2 \beta\alpha &= \hbar^2 (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \hat{S}^2 \beta\beta &= 2\hbar^2 \beta\beta. \end{aligned} \quad (84)$$

Man sieht, daß zwar $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$ Eigenvektoren von \hat{S}^2 sind, nicht aber $\alpha\beta$ und $\beta\alpha$. Physikalisch bedeutet das, daß die Länge des gesamten Spindrehimpulsvektors keinen Wert hat, wenn die beiden Einzelspins in verschiedene Richtungen zeigen.

Man kann aber zeigen, daß $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = \hat{0}$ gilt. Daher gibt es eine Basis $\{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4\}$ aus gleichzeitigen Eigenvektoren von \hat{S}^2 und \hat{S}_z :

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \alpha\alpha \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \chi_3 &= \beta\beta \\ \chi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha), \end{aligned} \quad (85)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \chi_1 &= +\hbar \chi_1 & \hat{S}^2 \chi_1 &= 2\hbar^2 \chi_1 \\ \hat{S}_z \chi_2 &= 0 & \hat{S}^2 \chi_2 &= 2\hbar^2 \chi_2 \\ \hat{S}_z \chi_3 &= -\hbar \chi_3 & \hat{S}^2 \chi_3 &= 2\hbar^2 \chi_3 \\ \hat{S}_z \chi_4 &= 0 & \hat{S}^2 \chi_4 &= 0. \end{aligned}$$