

$$\underline{\underline{\epsilon_1 = \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} = \epsilon_2 = \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s}}}$$

2 Zustände zur selben Energie.

Störungstheorie f. entartete Zustände \rightarrow

- Zustände hybridisieren:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) \pm \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1) \right)$$

El-El-WW erzeugt aus 2 Zustände eine

räumlich symmetrische ($\psi_+(r_1, r_2) = \psi_+(r_2, r_1)$)

und eine räumlich antisymmetrische ($\psi_-(r_1, r_2) = -\psi_-(r_2, r_1)$)

- Energien des hybridisierten Zustände lauten:

$$\underline{\underline{E_{\pm} = \epsilon_{1s} + V_{1s1s} + \epsilon_{2s} + V_{2s2s} \pm V_{1s2s}}}$$

$\swarrow \quad \searrow$
 V_{12} in Kapitel 3
 $\swarrow \quad \searrow$
 V_{12}

$$V_{1s2s} = V_{12} = \langle 1 | V | 2 \rangle = \frac{\langle \psi_{1s}(1) \psi_{2s}(2) | V | \psi_{1s}(2) \psi_{2s}(1) \rangle}{\langle \psi_{1s}(1) \psi_{2s}(2) | \psi_{1s}(1) \psi_{2s}(2) \rangle}$$

nach 3

$$= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1)$$

$$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

Versuch eine klassische Interpretation

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{(-e \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{1s}(r_2)) (-e \psi_{2s}^*(r_2) \psi_{2s}(r_1))}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Kann nicht klassisch analog V_{1s1s} interpretiert werden, wird daher Austauschintegral genannt (im Gegensatz zu Coulombintegral V_{1s1s})

Der „Austauschterm“ ist ein quantenmechanischer

Effekt. Oftmals:

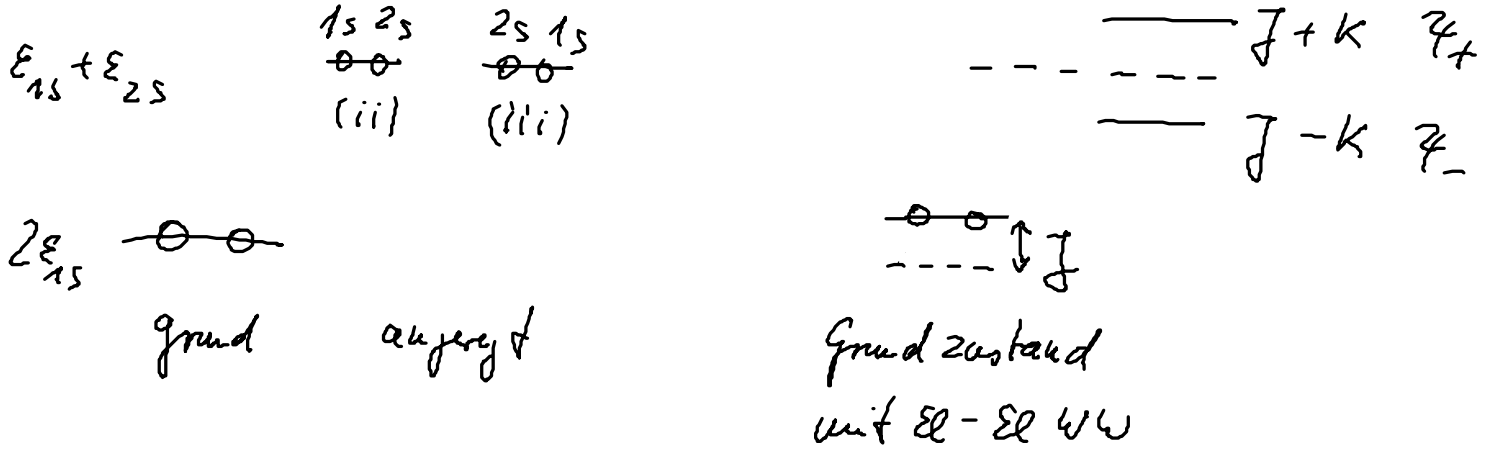
$$V_{1s1s} = J_{1s1s} \quad \begin{array}{l} \text{„direkt“} \\ \text{„Hartree“} \end{array}$$

$$V_{1s2s} = K_{1s2s} \quad \begin{array}{l} \text{„Austausch“} \\ \text{„Fock“} \end{array}$$

Die energetische Struktur der El-Konfiguration ändert sich

ohne El-El GW

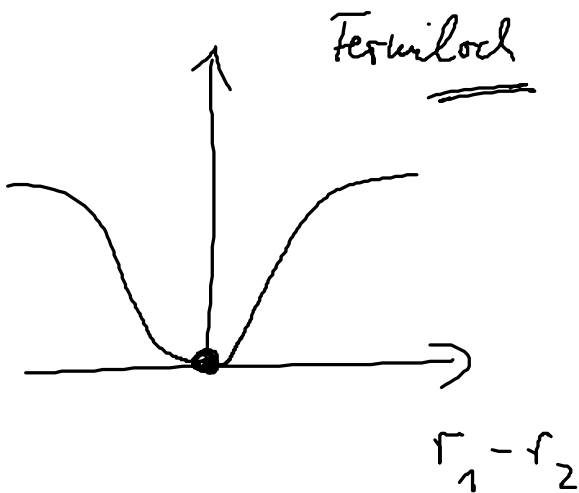
mit El-El GW



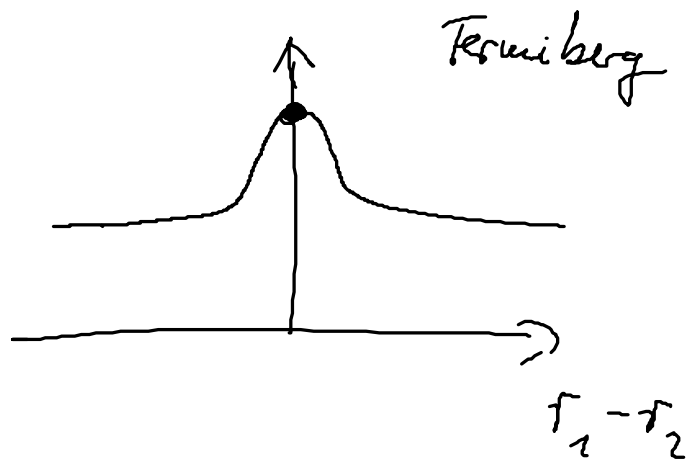
Interpretation der angeregten Zustände

Grenzfall $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$

$|\psi_-|^2$



$|\psi_+|^2$



$r_1 = r_2$ bedeutet daß man nach der Wahrscheinlichkeits-
 dichte beide Elektronen an selbem Ort zu finden fragt.

In Zustand ψ_- vermeiden die Elektronen den Kontakt

Dann $E_- < E_+$ klar, weil die Elektronen nicht so stark WW können (WW mit $\frac{1}{r}$, $r \rightarrow 0$ verboten)
 Jetzt Orts-Spin Stelle fkt. kombinieren, Vorüberlegung:

3.) Pauli prinzip

Gesamtlösung $\psi(1,2) = \overline{\chi}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \underbrace{\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{\psi_0, \psi_{\pm}}$

Wahrscheinlichkeitsdichte: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Elektron bei } r_1 \text{ und} \\ \text{eine bei } r_2 \text{ zu finden sei } w(1,2) \end{array} \right.$

$$w(1,2) = |\psi(1,2)|^2 = \underbrace{|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}_{w(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \underbrace{\overline{\chi}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \cdot \chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)}_1$$

$$w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = w(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Da die Elektronen ununterscheidbar sind muß die Wahrscheinlichkeitsdichte gegen Koordinate tausch Elektron 1 \leftrightarrow Elektron 2 invariant sein.

Dasselbe gilt für Spin bei Spinmessung

$$\boxed{w(1,2) = w(2,1)}$$

$$w(1,2) = |\psi(1,2)|^2$$

$$\rightarrow \psi(1,2) = \pm \psi(2,1)$$

In einem System mit vielen identischen Teilchen muß die Gesamtwellenfunktion (Spin, Ortskoordinaten) unter Koordinate austausch symmetrisch oder antisymmetrisch sein.

(+)

(-)

Das kann als eine sinnvolle Forderung an Wellenfunktion gestellt werden.

Pauli (1940): Spin-Statistik Theorem
f. identische Elementarteilchen

Die Wellenfunktion eines Vielteilchensystems muß als Funktion von Orts und Spin koordinaten

antisymmetrisch sein f. Teilchen mit halbzahligem Spin

(Fermionen) bzw.

symmetrisch sein f. Teilchen mit ganzzahligem Spin

(Bosonen).

Fermionen: Elektronen
Protonen

Bosonen: Photonen
 α -Teilchen

4.) Helium (Π)

Elektron \rightarrow Fermionen, He: 2 Elektronen

die Zweiteilchenfunktion muß antisymmetrisch sein

$$\psi(1,2) = \underbrace{\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{0, \pm \text{ bekannt}} \underbrace{\chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)}_{\text{Erinnerung an Kap. III; 2 Spins}}$$

Spinwellenfunktionen Zer Spin:

$$|S, M_S\rangle \rightarrow$$

der Teilchen

$$|1, \pm 1\rangle = \underbrace{\chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}}_{m_S} \quad \underbrace{\chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)}}_{m_S} \quad \begin{array}{cc} \uparrow \frac{1}{2} & \downarrow -\frac{1}{2} \\ \uparrow \frac{1}{2} & \downarrow -\frac{1}{2} \\ S=1 & S=1 \\ M_S=1 & M_S=-1 \end{array}$$

Spin quantenzahl des
1. bzw. 2. Teilchens

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \rightarrow & \rightarrow \\ \uparrow & & S=1 \end{array}$$

$$S=0$$

Gesamtwellenfunktion muß antisymmetrisch sein

$$\underline{\psi(1,2)} = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |S, M_S\rangle$$

a) Grundzustand $\psi(r_1, r_2) = \psi_0(r_1, r_2) = \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2)$

$\psi_0(r_1, r_2)$ ist symmetrisch, darf also unter mit antisymm.

Spin funktionen kombiniert werden, damit die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch ist:

$$\underline{\psi_0(1,2)} = \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) |0,0\rangle$$

$$= \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)})$$

$$\psi_0(2,1) = \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} - \chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)})$$

Zeige das $\psi_0(2,1) = -\psi_0(1,2)$
antisymmetrisch.

b) angeregte Zustände

$$\psi_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}(r_1) \varphi_{2s}(r_2) \pm \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2s}(r_1))$$

ψ_+ ist symmetrisch, ψ_- antisymmetrisch

muß mit antisymmetrischen

Spin fkt kombiniert werden

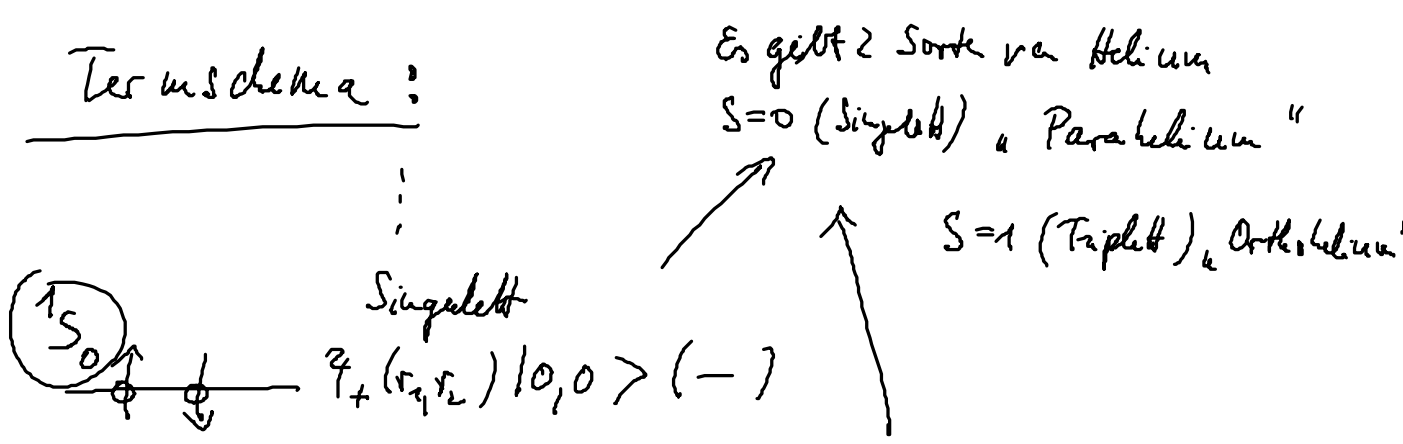
muß mit symmetrischen

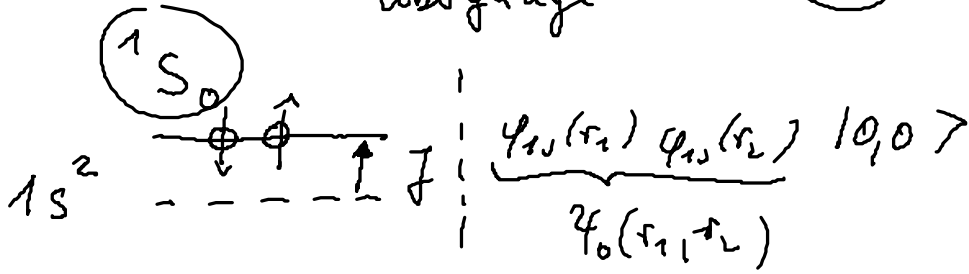
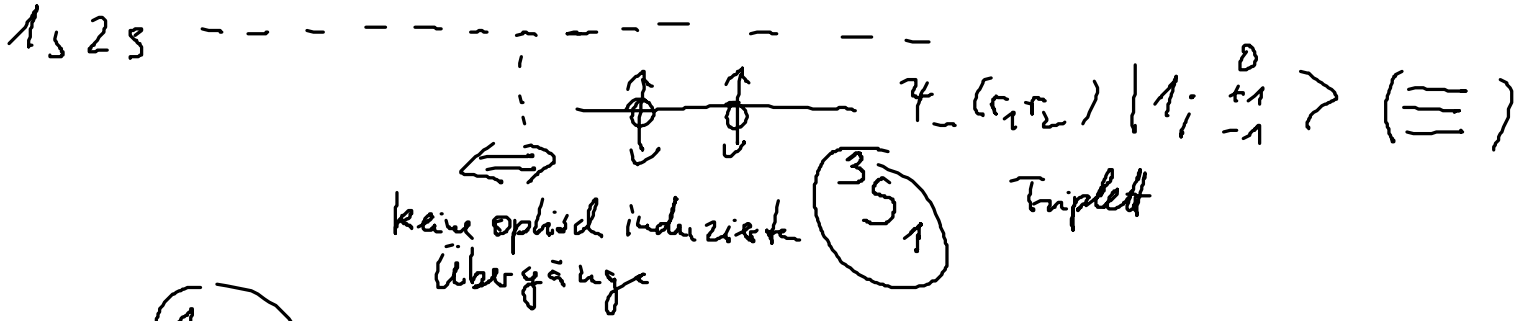
Spin fkt. kombiniert werden

Gesamtwellen fkt. muß antisymmetrisch sein

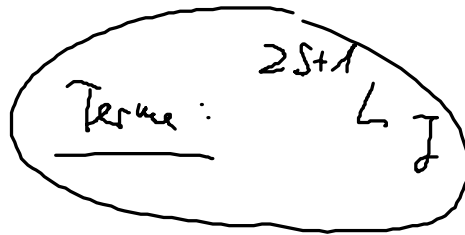
$$\psi(1,2)_{\pm} = \left\{ \begin{array}{l} \psi_{+}(r_1, r_2) |0,0\rangle \\ \psi_{-}(r_1, r_2) |1,-1\rangle \\ \psi_{-}(r_1, r_2) |1,0\rangle \\ \psi_{-}(r_1, r_2) |1,+1\rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Singulett} \\ \text{(1 antisymmetrisch)} \\ \text{Spin fkt.} \\ \\ \\ \text{Triplett} \\ \text{(3 symmetrisch)} \\ \text{Spin fkt.} \end{array}$$

gleich gerichtete Spins (Triplett Zustände) vermeiden sich räumlich (ψ_{-} hat Fermi Loch).





--- mit wo



Bemerkungen:

- Es gibt 2 Sorte v. angeregten Helium die sich durch Symm / antisym. Spin fkt. unterscheiden
- Beide sind energetisch unterschiedlich (E_-, E_+)
- Die Energie unterschiede noch durch die Coulomb Wechselwirkung der beiden Elektronen hervorgerufen, : direkter und Austauschanteil