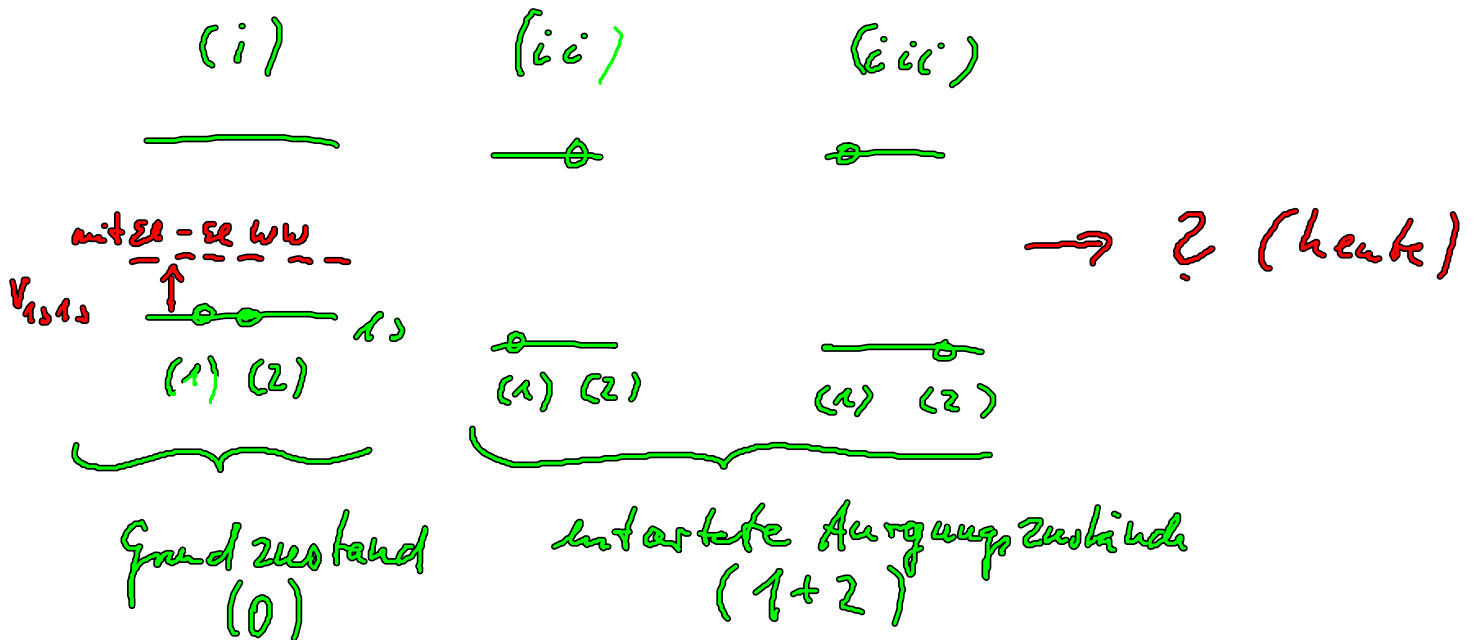


Wiederholung Aluminium:

$$\psi(1,2) = \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Spin- und Ortsanteil der Wellenfkt.

nur 3 Zustände (ungestört durch ee-ee WW)  
 mitnehmen:



Fehler:  $\overset{3}{S}_0$  ist Aluminium, bitte streichen (letzte VL)  
 $S=1$                        $J \neq 0$

b) Anregungszustände

2 entartete Zustände ohne ee-ee WW

$$\psi_1 = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2), \quad \psi_2 = \psi_{1s}(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_1)$$

....                      (ii)                      (iii)

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

2 Zustände zur selben Energie.

Störungstheorie f. entartete Zustände  $\rightarrow$

- Zustände hybridisieren:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \pm \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) \pm \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1))$$

El-El-WW erzeugt aus 2 Zuständen 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 der hybridisierten Zustände lauten:

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

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

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

und 3

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

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

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  $V_{1s1s}$ )

Das „Austauschintegral“ ist ein quantenmechanischer Effekt.

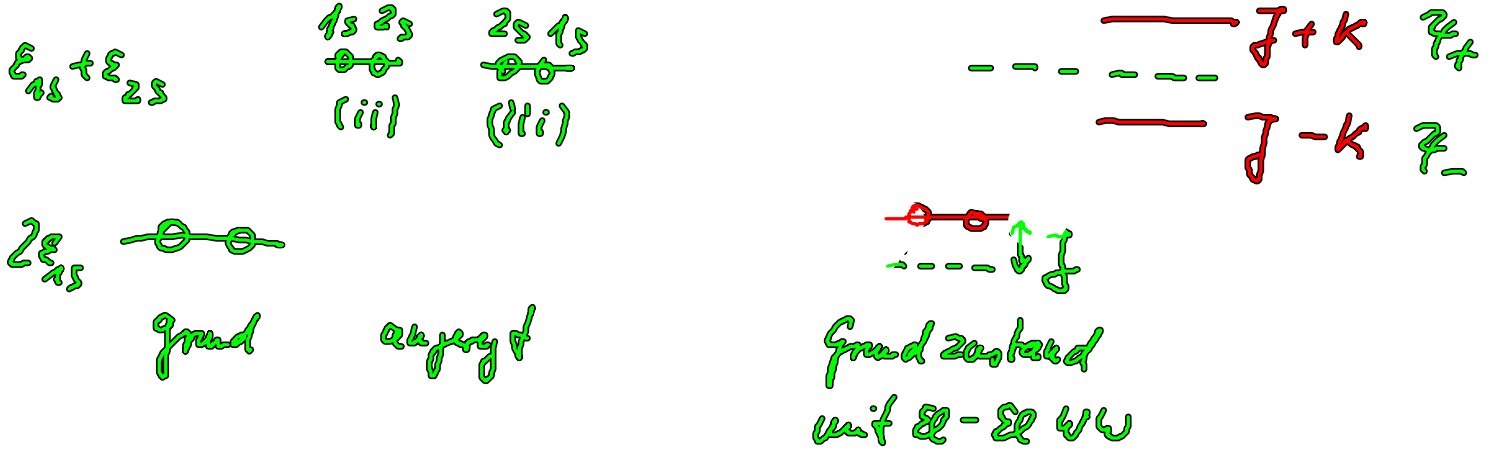
Oftmals:  $V_{1s1s} = J_{1s1s}$  „direkt“  
 „Hertze“

$V_{1s2s} = K_{1s2s}$  „Austausch“  
 „Fock“

Die energetische Struktur der  $El$ -Konfiguration ändert sich

ohne  $El-El$  WW

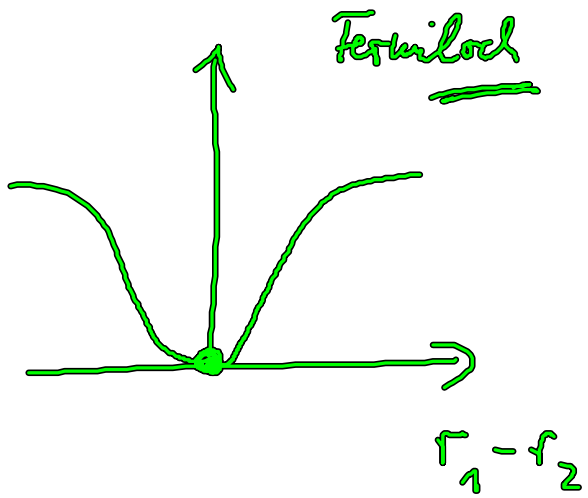
mit  $El-El$  WW



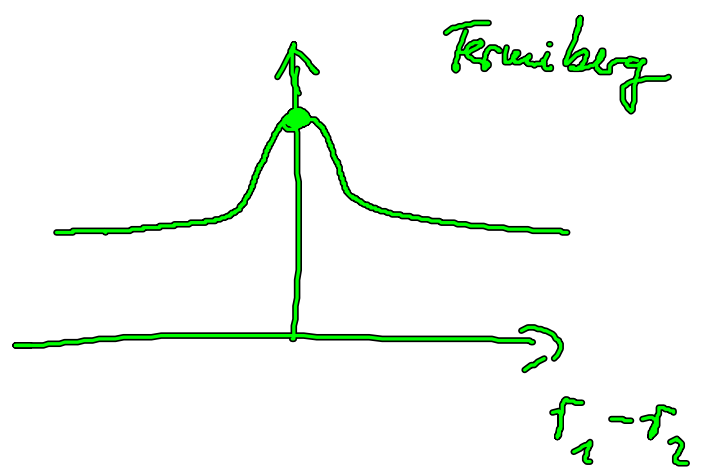
Interpretation der angeregten Zustände

Grenzfall  $r_1 \rightarrow r_2$

$|\psi_-|^2$



$|\psi_+|^2$



$r_1 = r_2$  bedeutet daß man nach der Wahrscheinlichkeitsdichte beide Elektronen an selben Ort zu finden fragt.

In Zustand  $\psi_-$  vermeiden die Elektronen den Kontakt

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

### 3.) Pauli Prinzip

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

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

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

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

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

Dasselbe gilt für Spin bei Spinmessung

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

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

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

In einem System mit viele identische Teilchen muß die Gesamtwellenfunktion (Spin, Ortskoordinate) 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 sei f. Teilchen mit halbzahligem Spin

(Fermionen) bzw.

symmetrisch sei f. Teilchen mit ganzzahligem Spin

(Bosonen).

Fermionen: Elektronen  
Protonen

Bosonen: Photonen  
 $\alpha$ -Teilchen

#### 4.) Helium ( $\text{He}$ )

Elektron  $\rightarrow$  Fermionen, He: 2 Elektronen

die Zweiteilchenfunktion muß antisymmetrisch sein

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

Spinwellenfunktion 2er Spin:

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

# der Teilchen

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

Spin quantenzahl der  
1. bzw. 2. Teilchen

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

$$\begin{array}{c} \downarrow \rightarrow \rightarrow \\ \uparrow \quad S=1 \\ S=0 \end{array}$$

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 un antisymmetrisch sein.



Spinfunktionen kombiniert werden, damit die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch ist:

$$\underline{\psi_0(1,2)} = \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) / \sqrt{2}$$

$$= \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)})$$

$$\psi_0(2,1) = \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)})$$

zeige das  
antisymmetrisch.

b) angeregte Zustände

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

$\psi_+$  ist symmetrisch,  $\psi_-$  antisymmetrisch

muß mit antisymmetrischer

Spin fkt. kombiniert werden

muß mit symmetrischer

Spin fkt. kombiniert werden

Gesamtwellen fkt. muß antisymmetrisch sein

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

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

