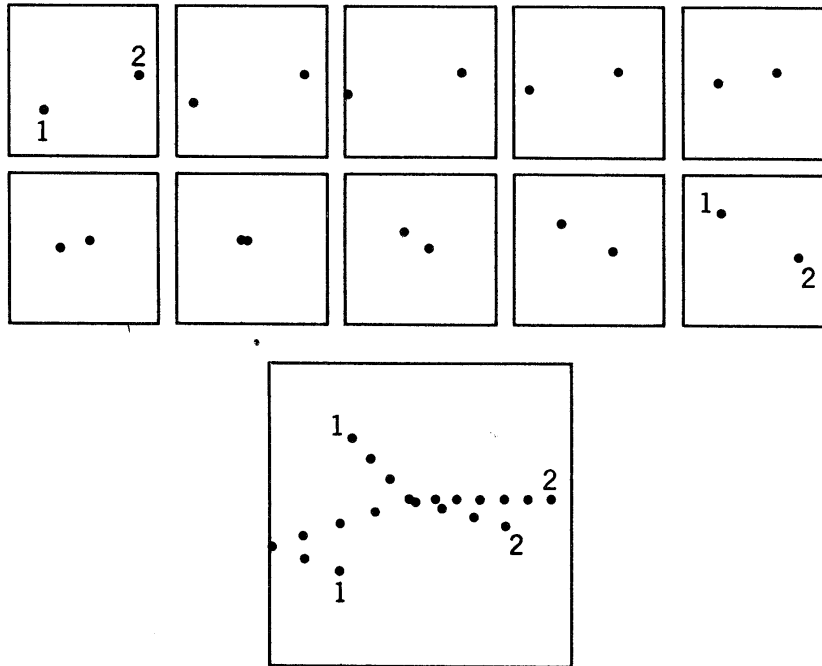


6.10 Pauli-Verbot & Hundsche Regel – Quantenmech. Ursprung

6.10.1 Nichtunterscheidbarkeit identischer Elementar-Teilchen

Klassische Physik: Identische Teilchen lassen sich messtechnisch unterscheiden – z.B. durch Bestimmung ihrer Trajektorien



2 nicht wechselwirkende
Elektronen in einem Kasten;
Konstruktion der Trajektorien
Durch Sequenz von „Schnapp-
Schüssen“ – Messung von Ort
und Impuls
⇒ Unterscheidung der Teilchen
und Nummerierung möglich

Figure 9-1 *Top:* A sequence of ten frames from a motion picture of two electrons moving in a box, according to classical physics. If labels were assigned to their images in the first frame, there would be no ambiguity in assigning the same labels to their images in any subsequent frame, although it may be necessary to use high magnification and “slow motion.” *Bottom:* An enlarged superposition of all ten frames, showing the trajectories of the electrons.

Nichtunterscheidbarkeit von Elementarteilchen

Quanten-Physik: Heisenbergsche Unschärfe-Relation $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$

⇒ Messprozess ändert Verhalten der Elektronen

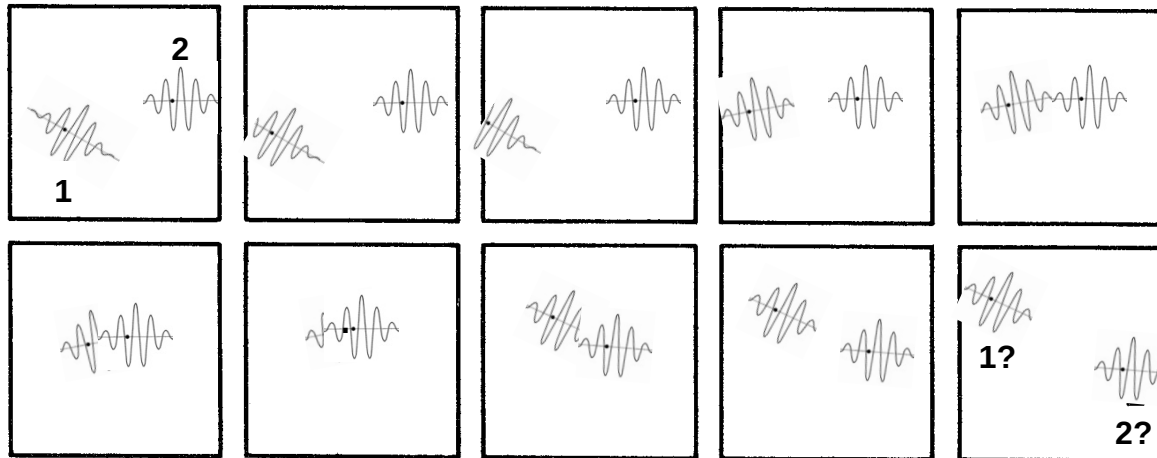
⇒ Trajektorien nicht aufzeichnenbar

Elektronen = Wellenpakete

⇒ Interferenz (=Überlappung)

⇒ Zuordnung der Wellenpakete
zu bestimmtem Elektron
(1 oder 2) unmöglich

⇒ Elektronen und andere
Elementarteilchen sind
nicht unterscheidbar

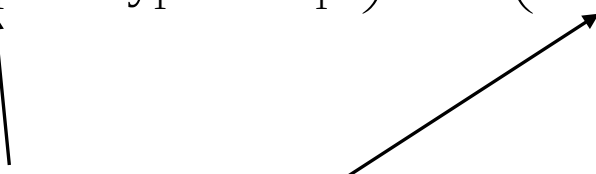


Quantenmech. Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit

QM-Ergebnisse von Messgrößen sollten nicht von Nummerierung der Teilchen abhängen

⇒ mathem.: Invarianz gegen Permutation der Indizes, z.B. $1 \rightarrow 2$; $2 \rightarrow 1$

Bsp.: 2 Elektronen im Kasten; keine Elektron-Elektron-WW

$$\Rightarrow \text{SGL:} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_2^2} \right) + V_T \psi_T = E_T \psi_T$$


Numerierung in QM-Behandlung formal erforderlich

T = Total :
 E_T = Gesamtenergie
 V_T = Gesamte potentielle Energie
 ψ_T = Gesamt-Wellenfunktion

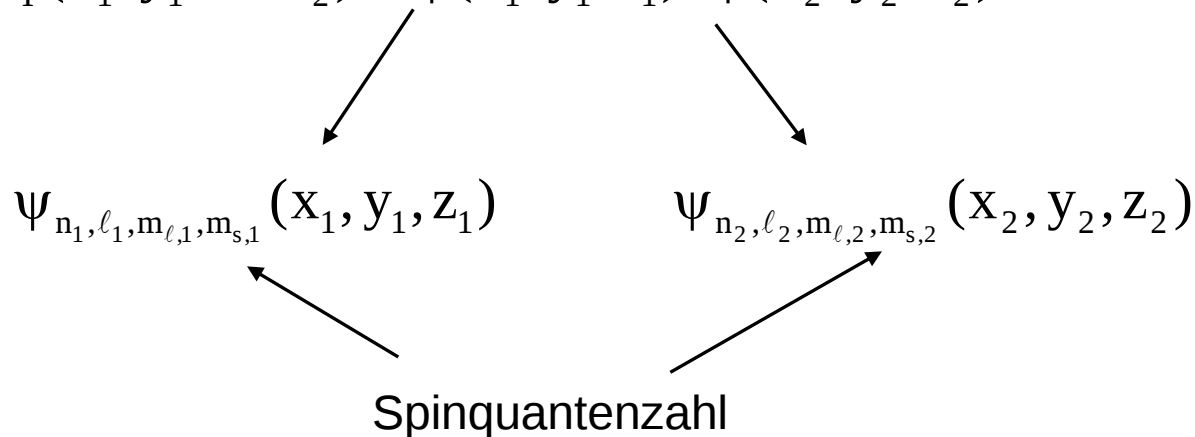
Aber: Nummerierung kann zur Verletzung der „Nichtunterscheidbarkeit“ führen

Quantenmech. Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit

Unabhängige Elektronen $\rightarrow$ Separation der Variablen:

$$V_T(x_1, y_1, \dots, z_2) = V(x_1, y_1, z_1) + V(x_2, y_2, z_2)$$

$$\Rightarrow \psi_T(x_1, y_1, \dots, z_2) = \psi(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi(x_2, y_2, z_2)$$



Zustand des 2-Elektronen-Systems = spezieller Satz von Werten für die
Quantenzahlen
 $= \alpha, \beta, \gamma, \dots$

$$\Rightarrow \psi_\alpha(1) \hat{=} \text{Elektron im Zustand } \alpha ; 1 \hat{=} x_1, y_1, z_1$$

Quantenmech. Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit

Zwei Möglichkeiten der Konstruktion der Gesamtwellenfunktion:

$$\Rightarrow \text{(i)} \quad \psi_T(x_1, y_1, \dots, z_2) = \psi_\alpha(1) \cdot \psi_\beta(2)$$

Teilchen 1 im Quantenzustand α

Teilchen 2 im Quantenzustand β

$$\Rightarrow \text{(ii)} \quad \psi_T(x_1, y_1, \dots, z_2) = \psi_\beta(1) \cdot \psi_\alpha(2)$$

Teilchen 1 im Quantenzustand β

Teilchen 2 im Quantenzustand α

Einfluss von Zuordnung von 1 und 2 auf Messgrößen, die mit ψ_T berechnet werden?

Einfachste Eigenschaft: Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_T|^2$
($\propto$ Elektronendichte)

Quantenmech. Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit

$$\Rightarrow \text{(i)} \quad \psi_T^* \psi_T = \psi_\alpha^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2)$$

$$\Rightarrow \text{(ii)} \quad \psi_T^* \psi_T = \psi_\beta^*(1) \psi_\alpha^*(2) \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2)$$

Nichtunterscheidbare Teilchen $\Rightarrow |\psi_T|^2$ sollte invariant bzgl. Vertauschung der Teilchen sein

Überprüfung:

$$\text{(i)} \quad \psi_T^* \psi_T = \psi_\alpha^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_\alpha^*(2) \psi_\beta^*(1) \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1)$$

Umnummerierte Wahrscheinlichkeitsdichte nicht identisch mit ursprünglicher!

$\Rightarrow$ **Wahrscheinlichkeitsdichte** (i) **nicht invariant** bzgl. Teilchenaustausch!

Gleiches gilt für Wahrscheinlichkeitsdichte (ii)

Quantenmech. Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit

⇒ Wellenfunktionen (i) und (ii) sind keine akzeptablen Eigenfunktionen für Hamiltonoperator von 2 identischen, nicht wechselwirkenden Teilchen (gilt nicht nur für Elektronen) im Kasten

Abhilfe: Konstruktion von Eigenfunktionen, welche SGL erfüllen und die Invarianz von Systemeigenschaften gegen Teilchenaustausch gewährleisten

⇒ Linearkombination von (i) und (ii)

$$(a) \quad \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$(b) \quad \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

S := Symmetrische Gesamtwellenfunktion

A := Antisymmetrische Gesamtwellenfunktion

Quantenmech. Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit

Energie des System hängt nicht davon ab, welches Teilchen sich im Quantenzustand (QZ) α und welches sich im QZ β befindet $\leftrightarrow$ da identische Teilchen

$\Rightarrow$ Sowohl $\Psi_T = \Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2)$ als auch $\Psi_T = \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)$ sind Lösungen der SGL mit identischen Eigenwert E_T

Linearität der SGL $\Rightarrow$ jede Linearkombination dieser Ψ_T , also auch Ψ_S und Ψ_A sind ebenfalls Lösungen

$\Rightarrow$ Entartete Eigenfunktionen $\leftrightarrow$ unterschiedliche Eigenfunktionen mit identischem Eigenwert



„Austauschentartung“

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ $\rightarrow$ garantiert Normierung von Ψ_S und Ψ_A , wenn $\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2)$ und $\Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)$ normiert sind

Quantenmech. Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit

Austausch von Teilchen in Ψ_S und $\Psi_A \leftrightarrow$ Invarianz von $|\Psi_T|^2$

Beweis anhand der Wellenfunktion:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) + \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)]$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \begin{array}{l} 1 \rightarrow 2 \\ 2 \rightarrow 1 \end{array} \end{array}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(2)\Psi_\beta(1) + \Psi_\beta(2)\Psi_\alpha(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) + \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)] = \Psi_S$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) - \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)]$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \begin{array}{l} 1 \rightarrow 2 \\ 2 \rightarrow 1 \end{array} \end{array}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(2)\Psi_\beta(1) - \Psi_\beta(2)\Psi_\alpha(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [-\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) + \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)] = -\Psi_A$$

Quantenmech. Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit

$$\Psi_S \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \Psi_S \quad \leftrightarrow \text{symmetrisch} \quad \Rightarrow \Psi_S^* \Psi_S \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \Psi_S^* \Psi_S$$

$$\Psi_A \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} -\Psi_A \quad \leftrightarrow \text{antisymmetrisch} \quad \Rightarrow \Psi_A^* \Psi_A \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} (-1)^2 \Psi_A^* \Psi_A = \Psi_A^* \Psi_A$$

Vorzeichenwechsel von Ψ_A unkritisch, da Ψ_A selbst keine physikalische Bedeutung hat (keine Observable ist).

Diese **Invarianz** gegenüber Teilchenaustausch/Umnummerierung **gilt für jede beliebige Messgröße!**

$\Rightarrow \Psi_S$ und Ψ_A sind daher korrekte Wellenfunktionen für die QM-Beschreibung von 2 Elektronen im Kasten ohne Elektron-Elektron-WW

6.10.2 Das Ausschluss-Prinzip (Pauli-Verbot)

1924 W. Pauli: Analyse der Energieniveaus von Atomen
(Daten aus Atomspektren)

⇒ „In Multi-Elektronen-Atomen kann sich niemals mehr als ein Elektron
im selben Quantenzustand befinden“
(schwächere Formulierung des Ausschluss-Prinzips/Pauli-Verbots)

⇒ Hängt mit Eigenschaften der Elektronen, nicht der Atome zusammen;
⇒ Gilt für alle Elektronensysteme (z.B. auch für Elektronen in Metallen)

Ursache: Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen ⇒ Symmetrie der
Gesamtwellenfunktion Ψ_T

Bsp.: Antisymm. Ψ_T mit 2 Elektronen im selben Quantenzustand α

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\alpha(1)] \stackrel{!}{=} 0$$

6.10.2 Das Ausschluss-Prinzip (Pauli-Verbot)

⇒ Zwei Teilchen in antisymm. Gesamtwellenfunktion können sich nicht im identischen Quantenzustand befinden, d.h. gleiches n, ℓ, m_ℓ, m_s haben

Verallgemeinerung auf mehr als 2 Elektronen oder auf Elektronen mit WW möglich!

↳ Antisymm. Wellenfunktionen gehorchen dem Ausschluss-Prinzip -
symm. Wellenfunktionen nicht.

↳ Ausschluss-Prinzip aus Spektren abgeleitet (Bsp.: He)

↳ Konstruktion antisymmetrischer Wellenfunktionen für Mehrelektronensysteme

In Mehrelektronensystemen genügt es, dass **zwei beliebige Elektronen** in allen Quantenzahlen übereinstimmen, d.h. gleiches n, ℓ, m_ℓ, m_s haben, damit $\psi_T = 0$!

6.10.2 Das Ausschluss-Prinzip (Pauli-Verbot)

⇒ Alternative Formulierung des Ausschluss-Prinzips:

„Ein aus mehreren Elektronen bestehendes System muss durch eine **antisymmetrische Gesamt-Eigenfunktion** beschrieben werden“

(stärkere Formulierung – beinhaltet sowohl die Bedingung des **Ausschlussprinzips** als auch die **Nichtunterscheidbarkeit** der Teilchen)

Wichtige Folgerung: Ohne Ausschluss-Prinzip wären alle Elektronen im untersten Energieniveau lokalisiert (Energiminimierung)

- ↳ kugelförmige Elektronendichte-Verteilung
- ↳ Edelgasverhalten
- ↳ alle Atome würden sich wie Edelgase verhalten
- ↳ chemisch inert; keine chem. Verbindungen; kein Leben

6.10.2 Das Ausschluss-Prinzip (Pauli-Verbot)

Systematische Konstruktion normierter, antisymmetrischer Gesamtwellenfunktionen für Mehrelektronen-Systeme: die **Slater-Determinante**

Bsp.: $Z_e(\text{Elektronenzahl}) = 3$

$$\text{Für } Z_e = 2 \Rightarrow \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

Diese Wellenfunktion lässt sich kompakt in Determinanten-Schreibweise formulieren:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) \end{vmatrix}$$

Dies nennt man eine **Slater-Determinante**.

6.10.2 Das Ausschluss-Prinzip (Pauli-Verbot)

Slater-Determinante für $Z_e = 3$:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \psi_\alpha(3) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) & \psi_\beta(3) \\ \psi_\gamma(1) & \psi_\gamma(2) & \psi_\gamma(3) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[\psi_\alpha(1) \begin{vmatrix} \psi_\beta(2) & \psi_\beta(3) \\ \psi_\gamma(2) & \psi_\gamma(3) \end{vmatrix} - \psi_\alpha(2) \begin{vmatrix} \psi_\beta(1) & \psi_\beta(3) \\ \psi_\gamma(1) & \psi_\gamma(3) \end{vmatrix} + \psi_\alpha(3) \begin{vmatrix} \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) \\ \psi_\gamma(1) & \psi_\gamma(2) \end{vmatrix} \right] = \dots$$

Determinante wird immer = 0, wenn zwei beliebige Reihen (oder Spalten) identisch sind (generelle Eigenschaft von Determinanten) $\leftrightarrow$ entspricht dem Fall, dass sich 2 Elektronen im selben Quantenzustand befinden

Fermionen versus Bosonen

Elementarteilchen gruppieren sich nach Symmetrie in 2 Klassen:

Gesamtwellenfunktion muss antisymmetrisch sein → Fermionen

Gesamtwellenfunktion muss symmetrisch sein → Bosonen

Table 9-1 The Symmetry Character of Various Particles

Particle	Symmetry	Generic Name	Spin (s)
Electron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Positron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Proton	Antisymmetric	Fermion	1/2
Neutron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Muon	Antisymmetric	Fermion	1/2
α particle	Symmetric	Boson	0
He atom (ground state)	Symmetric	Boson	0
π meson	Symmetric	Boson	0
Photon	Symmetric	Boson	1
Deuteron	Symmetric	Boson	1

Fermionen $\Leftrightarrow$ halbzahliger Spin $\Leftrightarrow$ antisymmetrisch

Bosonen $\Leftrightarrow$ ganzzahliger Spin $\Leftrightarrow$ symmetrisch

6.10.3 Austauschkräfte, Spin-Korrelation & Hund'sche Regel

Nichtunterscheidbarkeit der Teilchen $\Rightarrow$ merkwürdige QM-Effekte

Bsp.: 2 Elektronen ohne WW (Modell für He unter Vernachlässigung der Coulomb-WW)

Erlaubte Gesamtwellenfunktion:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) - \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)] \quad \text{antisymmetrisch}$$

Zerlegung von Ψ_α und Ψ_β in Orts- und Spinanteil

$$\Psi_\alpha = \Psi_{n,\ell,m_\ell}(x,y,z) \cdot \Psi_{m_s} = \Psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \alpha \quad m_s = +1/2$$

$$\Psi_\beta = \Psi_{n,\ell,m_\ell}(x,y,z) \cdot \Psi_{m_s} = \Psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \beta \quad m_s = -1/2$$

6.10.3 Austauschkräfte, Spin-Korrelation & Hund'sche Regel

⇒ 2 Möglichkeiten für antisymmetrische Gesamtwellenfunktion

$$\begin{array}{ll} \text{(i)} & \left. \begin{array}{l} \text{Orts-Eigenfunktion antisymmetrisch} \quad (-) \\ \times \\ \text{Spin-Eigenfunktion symmetrisch} \quad (+) \end{array} \right\} \Rightarrow (-) \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{(ii)} & \left. \begin{array}{l} \text{Orts-Eigenfunktion symmetrisch} \quad (+) \\ \times \\ \text{Spin-Eigenfunktion antisymmetrisch} \quad (-) \end{array} \right\} \Rightarrow (-) \end{array}$$

Ortseigenfunktionen:

$$\text{Symmetrisch:} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

$$\text{Antisymmetrisch:} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

$a, b \triangleq n, \ell, m_\ell$

definieren Satz
von „räumlichen“
Quantenzahlen

6.10.3 Austauschkräfte, Spin-Korrelation & Hund'sche Regel

Spin-Eigenfunktionen:

2 Einstellungsmöglichkeiten der Elektronenspins

$$\begin{array}{llll} \text{(i)} & m_s = +1/2 & \text{„Spin-Up“} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \bigcirc \end{array} \triangleq \alpha \\ \text{(ii)} & m_s = -1/2 & \text{„Spin-Down“} & \begin{array}{c} \downarrow \\ \bigcirc \end{array} \triangleq \beta \end{array}$$

$$\text{Antisymmetrisch: } \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \bigcirc \bigcirc \end{array} - \begin{array}{c} \downarrow \uparrow \\ \bigcirc \bigcirc \end{array}$$

Singlett-Zustand: „gepaarte“ *) Elektronenspins

Linearkombination trägt Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen Rechnung.
Keine Kenntnis, welches Elektron $\uparrow$ -Spin und welches $\downarrow$ -Spin besitzt.

*) vgl Fußnote auf Folie 27

6.10.3 Austauschkräfte, Spin-Korrelation & Hund'sche Regel

Austausch $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1 \Rightarrow \Psi_{m_s} \rightarrow -\Psi_{m_s}$

$$\Psi_{m_s} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$\downarrow$
 $\begin{matrix} 1 \rightarrow 2 \\ 2 \rightarrow 1 \end{matrix}$

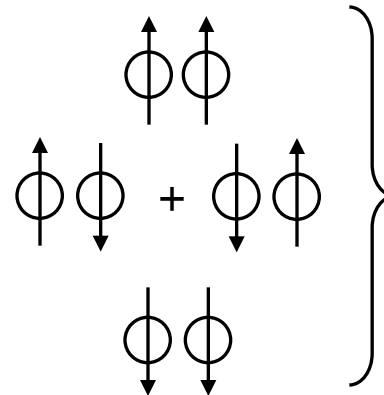
$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [-\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = -\Psi_{m_s}$$

Symmetrische Spin-Eigenfunktion: 3 Möglichkeiten

$$\Psi_{m_s} = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_{m_s} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_{m_s} = \beta(1)\beta(2)$$



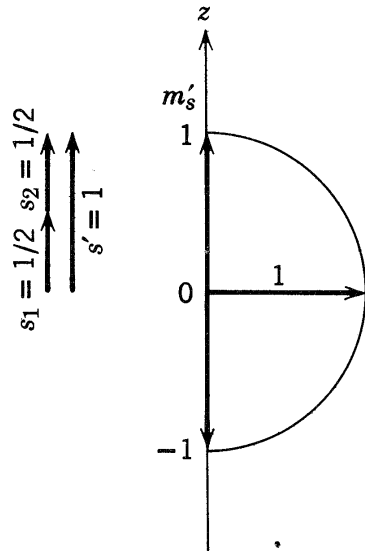
Triplett-Zustand

„Ungepaarte“ *)
Elektronenspins

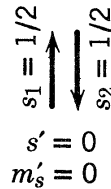
*) vgl Fußnote
auf Folie 27

Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

Vektordiagramme:



Triplet



Singlet

2 e⁻-System: Gesamtspin-Drehimpuls:

$$\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$S' = \sqrt{s'(s'+1)} \hbar$$

$$S'_z = m'_s \hbar$$

mit $s' = 0, 1$

$$m'_s = -s', -s'+1, \dots, s'$$

Spin-Multiplizität: $M = 2s' + 1$

$$s' = 0 \Rightarrow M = 1$$

Singlet

$$s' = 1 \Rightarrow M = 3$$

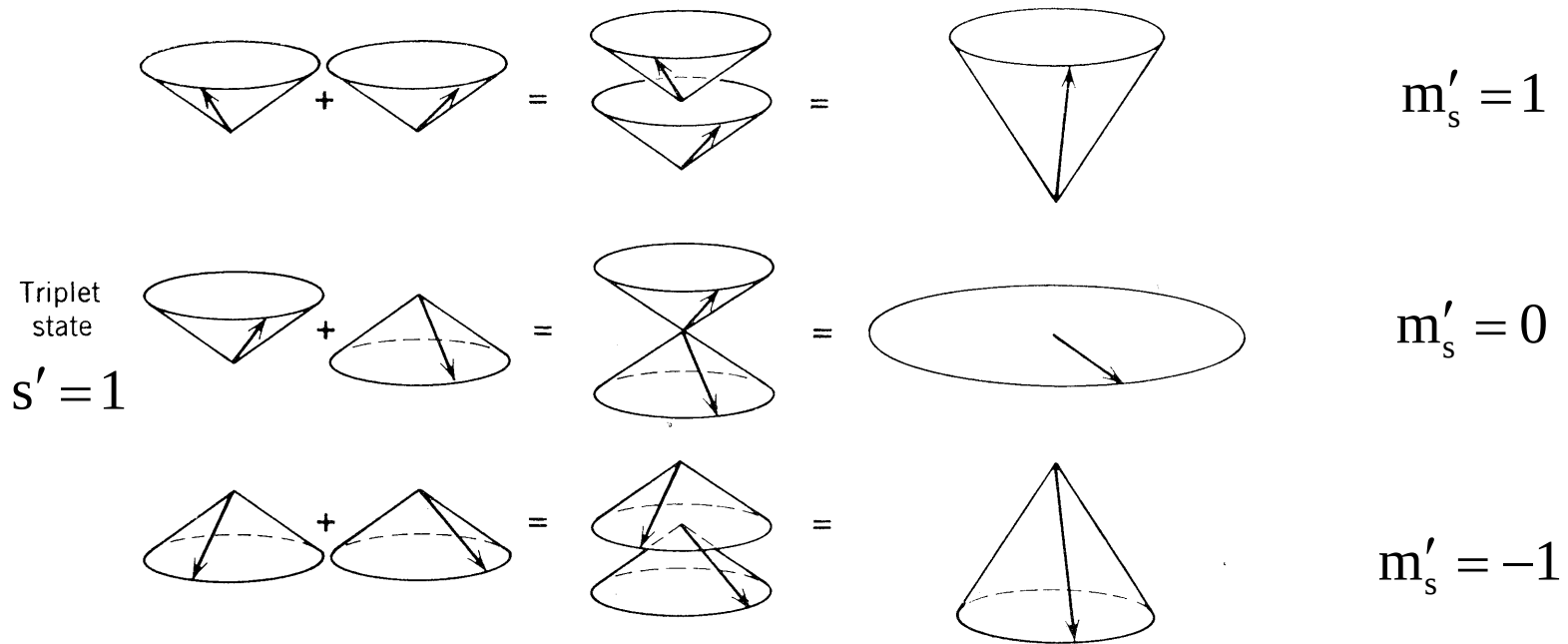
Triplet

Figure 9-2 Vector diagrams representing the rules for adding the quantum numbers $s_1 = 1/2$ and $s_2 = 1/2$ to obtain the possible values for the quantum numbers s' and m'_s . *Left:* The maximum possible value of s' is obtained when a vector of magnitude s_1 is added to a parallel vector of magnitude s_2 , yielding $s' = s_1 + s_2 = 1/2 + 1/2 = 1$. The maximum possible z component of this vector gives the maximum possible value of the quantum number m'_s , and the minimum possible z component gives the minimum possible value of m'_s . The intermediate values of m'_s (only one in this case) differ by integers. Thus the possible values are $m'_s = +1, 0, -1$. *Right:* A vector of magnitude $s_1 = 1/2$ is added to an antiparallel vector of magnitude $s_2 = 1/2$ to yield a vector of magnitude $s' = s_1 - s_2 = 1/2 - 1/2 = 0$. A vector whose length is zero must have z component zero as well, so the only possible value for m'_s is zero. The term triplet refers to the state $s' = 1$ where three possible values of m'_s arise; the term singlet refers to the state $s' = 0$ where only one possible value of m'_s arises.

Achtung: diese Darstellung ist eine didaktische Reduktion!

Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

Anordnungsmöglichkeiten der Spins und des Gesamtspins eines 2e-Systems:



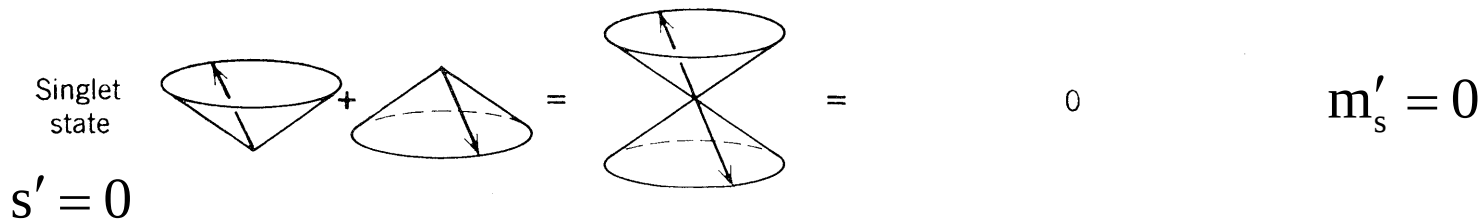
Triplet state: Two spin angular momentum vectors of magnitudes $S_1 = S_2 = \sqrt{(1/2)(1/2 + 1)}\hbar$. Either can be found with equal likelihood anywhere on a cone symmetrical about the vertical z axis. But their orientations are correlated so that if one is found to be pointing in a particular direction the other will be found to be pointing in the same general direction. If their z components are both positive, $S_{1z} = S_{2z} = +(1/2)\hbar$, or both negative, $S_{1z} = S_{2z} = -(1/2)\hbar$, their sum is a total spin vector of magnitude $S' = \sqrt{1(1 + 1)}\hbar$ and positive z component, $S'_z = +1\hbar$, or negative z component, $S'_z = -1\hbar$. If the spin vectors have z components of opposite sign, but point in the same general direction, the total spin vector has a zero z component, $S'_z = 0$, but still has magnitude $S' = \sqrt{1(1 + 1)}\hbar$, because it will be found lying in the plane perpendicular to the z axis. These possibilities are the three which can occur in the triplet state.

Alle Tripletzustände
haben im wesentlichen
parallele Elektronenspins

Ursache: Spinkorrelation
= Korrelation der Spin-
orientierungen

Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

Anordnungsmöglichkeiten der Spins und des Gesamtspins eines $2e^-$ -Systems:



Singlet state: If the two spin vectors have z components of opposite sign and point in essentially opposite directions the total spin vector has zero z component, $S'_z = 0$, because it has zero magnitude, $S' = 0$. This is the singlet state. In a certain sense, the two spin vectors are out of phase in this state. In the same sense, the two vectors are in phase in the $S'_z = 0$ triplet state. These phases are related to the minus and plus signs occurring between the terms in the linear combinations of the total spin eigenfunctions.

Singlet-Elektronen haben im wesentlichen antiparallele Elektronenspins

Ursache: Spinkorrelation
= Korrelation der Spin-orientierungen

Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

⇒ Fundamentale Eigenschaft eines 2-Elektronen-Systems:

2 parallele Elektronenspins $\Rightarrow$ symm. Spin-Eigenfunktion
 $\hookrightarrow$ antisymm. Orts-Eigenfunktion $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{symm. Spin-Eigenfunktion} \\ \hookrightarrow \text{antisymm. Orts-Eigenfunktion} \end{matrix}} \right\} \begin{matrix} \text{Triplet} \\ \psi_T \text{ antisymm.} \end{matrix}$

Konsequenz: Nähern sich 2 Elektronen so, dass sie fast identische Ortsvariable haben

$$\Rightarrow \psi_a(1) \approx \psi_a(2) \quad \text{und}$$

$$\psi_b(1) \approx \psi_b(2)$$

$$\Rightarrow \psi_a(1)\psi_b(2) \approx \psi_b(1)\psi_a(2)$$

Für die antisymmetrische Orts-Eigenfunktion folgt dann

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_b(1)\psi_a(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \approx 0$$

Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

⇒ Sehr kleine Wahrscheinlichkeitsdichte, dass 2 Triplet-Elektronen sich nahe kommen, d.h. sehr ähnliche Ortskoordinaten haben.

⇒ Triplet-Elektronen „stoßen einander ab“

keine Coulomb-Abstoßung (Elektronen-WW wurde vernachlässigt!)
Konsequenz der Antisymmetrie-Eigenschaft der Wellenfunktion
→ reiner QM-Effekt

Symmetrische Ortseigenfunktion: Umgekehrter Effekt

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] &\approx \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \approx \\ &\approx \sqrt{2}\psi_b(1)\psi_a(2)\end{aligned}$$

⇒ Wahrscheinlichkeitsdichte → $2 \cdot \psi_b^*(1)\psi_a^*(2)\psi_b(1)\psi_a(2)$,
wenn 1 und 2 sich annähern

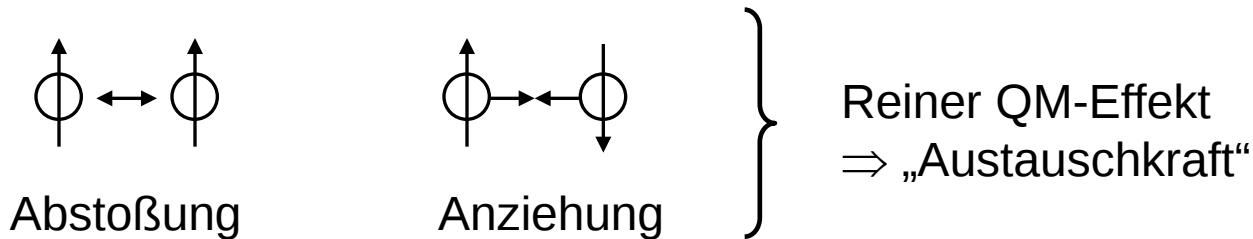
Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

⇒ Wahrscheinlichkeitsdichte, 2 Elektronen mit symm. Orts-Eigenfunktion nahe beieinander anzutreffen, ist sehr groß

Symm. Orts-Eigenfunktion $\Rightarrow$ antisymm. Spin-Eigenfunktion (Singlet-Zustand)

⇒ Singlet-Elektronen „ziehen sich an“

Effekt gleich dem Wirken einer Kraft:



Zusammenhang mit Hund'scher Regel

Hund: „Der Grundzustand eines Atoms ist die Konfiguration mit der größtmöglichen Anzahl ungepaarter Spins“ (aus Atkins)

Präziser: „Der Grundzustand eines Atoms ist die Konfiguration mit der größten (Spin-)Multiplizität; gibt es mehr als einen Zustand mit der höchsten Multiplizität, dann ist der Zustand mit der höchsten Multiplizität **und** dem größten Wert des Bahndrehimpulses L der energetisch niedrigste.“

Kästchenschema:



Effekt der Coulomb-Abstoßung der Elektronen:

2 Elektronen kommen sich in einem p-Orbital ($2p_x^2$) näher als in der Kombination $2p_x^1, 2p_y^1$

*) Nur diese Situation ist korrekt mit Spinpaarung bezeichnet; da aber zwei $\uparrow$ oder zwei $\downarrow$ Spins in einem Kästchen = Orbital aufgrund des Pauliverbots nicht vorkommen können, kann man den Tripletzustand auch mit „ungepaarte Spins“ bezeichnen. Die Bezeichnung „gepaarte“ Spins für einen Singlet-Zustand, in dem sich die Elektronen in zwei unterschiedlichen Orbitalen befinden (siehe nächste Folie) ist streng genommen nicht korrekt und stellt eine sprachliche Vereinfachung dar.

Zusammenhang mit Hund'scher Regel

aber:

Kästchenschema:



Effekt der als Spin-Korrelation bezeichneten „Austauschkraft“:

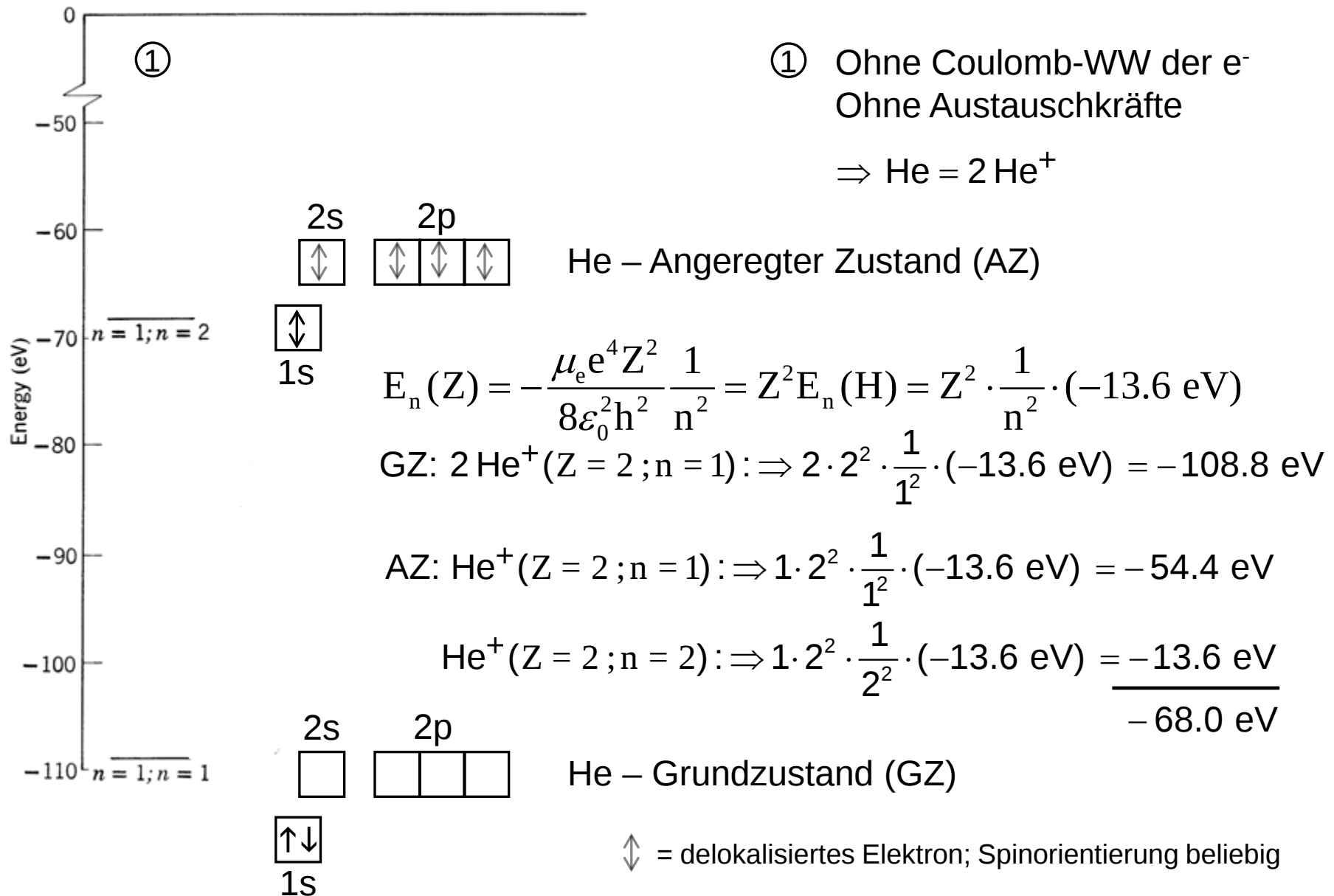
$$E_{\text{pot}}(\uparrow\uparrow) < E_{\text{pot}}(\uparrow\downarrow)$$

2 parallele Spins stoßen sich ab, d.h. die Wahrscheinlichkeit, sie nebeneinander anzutreffen, ist gering. D.h. im Mittel ist der Abstand r_{12} für $(\uparrow\uparrow)$ größer als für $(\uparrow\downarrow)$.

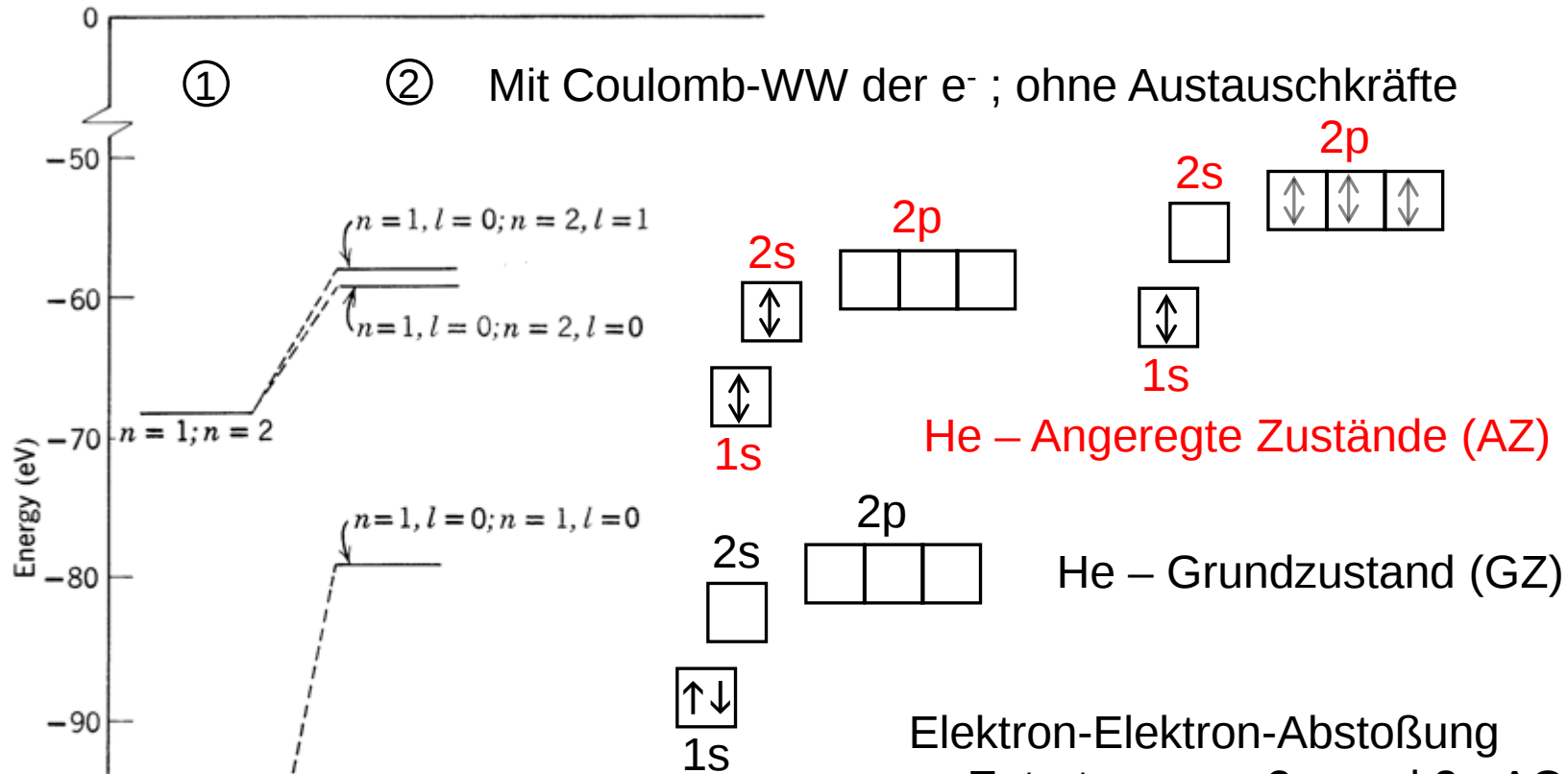
$r_{12} \rightarrow \infty$ minimiert die Coulomb-Abstoßung und reduziert so E_{pot} und damit die Gesamtenergie des Systems.

Der Effekt der Spin-Korrelation auf die Lage der Energieniveaus lässt sich im Termschema des He (aus He-Spektrum) veranschaulichen.

Energie-Termschema des Helium-Atoms



Energie-Termschema des Helium-Atoms

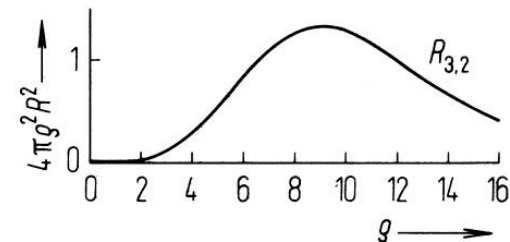
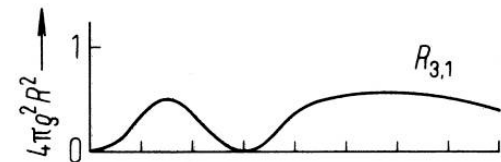
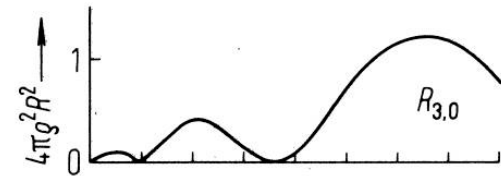
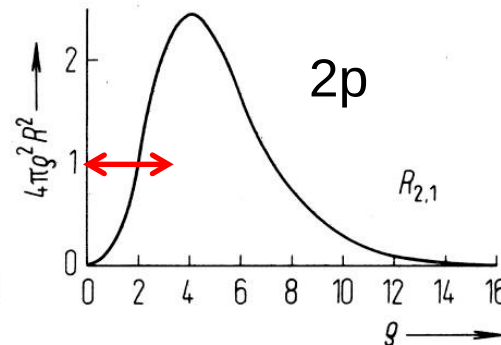
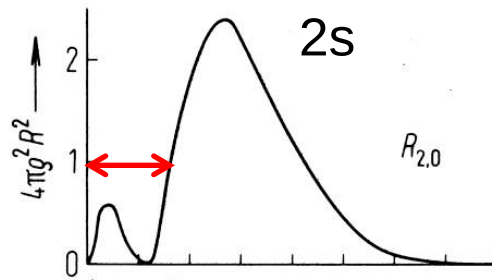
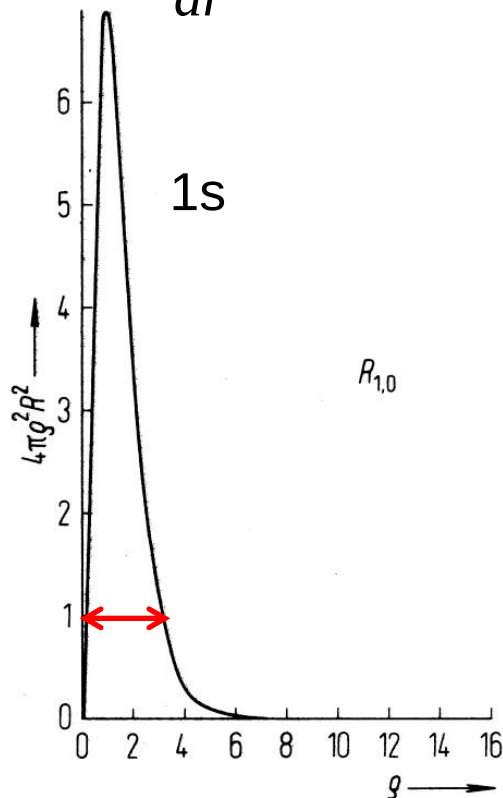


- Elektron-Elektron-Abstoßung
- ⇒ Entartung von 2s- und 2p-AO's wird aufgehoben
 - ⇒ Energieniveaus werden angehoben
 - ⇒ $(1s^1, 2s^1)$ wird weniger stark destabilisiert als $(1s^1, 2p^1)$
 - $E(1s^1, 2s^1) < E(1s^1, 2p^1)$

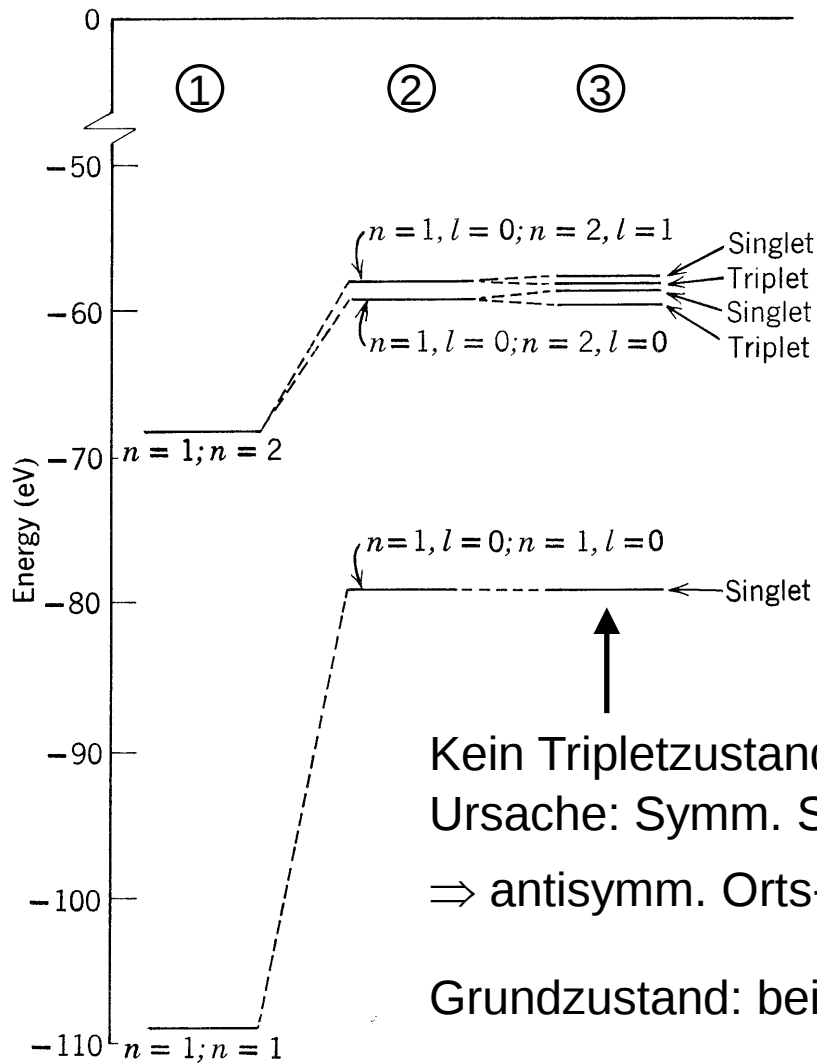
Ursache für $E(1s^1, 2s^1) < E(1s^1, 2p^1)$?

1s-Elektronen „überlappen“ weniger stark mit 2s-Elektronen als mit 2p-Elektronen → vgl. radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des H-Atoms

$$\frac{dW}{dr} = 4\pi\rho^2 R^2(r)$$



Energie-Termschema des Helium-Atoms



③ Mit Coulomb-WW der e^-
Mit Austauschkräften

Austauschkräfte (= Spinkorrelation)

Triplet- e^- "stoßen sich ab"

$\Rightarrow$ kleinere Coulomb-Abstoßung

$\Rightarrow$ Energieabsenkung

Singlet- e^- "ziehen sich an"

$\Rightarrow$ größere Coulomb-Abstoßung

$\Rightarrow$ Energieanhebung

Historisch: Fehlen des He-Triplet-Grundzustands $\Rightarrow$ Pauli-Verbot