

Lösungen des Übungsblattes 13 zur Vorlesung Theoretische Chemie I

WS 2018/19 – Übungsblatt 13

1. Die zwei Fermionen im Kasten

a) (Referenz: Abschnitt 7.11, „The Pauli principle“, Kapitel 7, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Peter Atkins und Ronald Friedman)

i. Der Spinzustand σ_- von zwei Fermionen, die $S = 0$ entsprechen ist:

$$\sigma_-(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (1)$$

Der Zustand σ_- ist unter dem Partikelaustausch antisymmetrisch.

ii. Die Zustände σ_+ , die $S = 1$ entsprechen, sind unter Partikelaustausch alle symmetrisch:

$$\sigma_+^{(+1)}(\sigma_1, \sigma_2) = \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \quad (2)$$

$$\sigma_+^{(-1)}(\sigma_1, \sigma_2) = \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \quad (3)$$

$$\sigma_+^{(0)}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (4)$$

(Der hochgestellte Wert ist der Wert von Gesamtspin.)

Die räumliche Funktionen:

$$\Phi_-^{n,n'}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(x_1)\psi_{n'}(x_2) - \psi_{n'}(x_1)\psi_n(x_2)] \quad (5)$$

$$\Phi_+^{n,n}(x_1, x_2) = \psi_n(x_1)\psi_n(x_2) \quad (6)$$

$$\Phi_+^{n,n'}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(x_1)\psi_{n'}(x_2) + \psi_{n'}(x_1)\psi_n(x_2)] \quad (7)$$

Wir können jetzt alle Kombinationen von räumlichen und Spin-funktionen auflisten, die für die symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen auftreten können:

Symmetrisch	Antisymmetrisch
$\Phi_+\sigma_+$	$\Phi_+\sigma_-$
$\Phi_-\sigma_-$	$\Phi_-\sigma_+$

b) Für einen Gesamtspin von Null ist, nehmen Sie die räumliche Funktion $\Phi_+^{n,n}$ mit $n \stackrel{!}{=} 1$.

Andererseits ist für einen Gesamtspin von Eins, nehmen Sie die räumliche Funktion $\Phi_-^{n,n'}$ mit $n \stackrel{!}{=} 1$ und $n' \stackrel{!}{=} 2$.

- c) (Referenz: Abschnitt 2.2.3, „Slater Determinants“, Kapitel 2, *Modern Quantum Chemistry*, Attila Szabo und Neil S. Ostlund)
Für antisymmetrische Wellenfunktion

$$\begin{aligned}
\therefore P_-(x_1, x_2) &= \frac{1}{2} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)]^* [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)] \\
&= \frac{1}{2} \{ |\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_2)|^2 + |\psi_1(x_2)|^2 |\psi_2(x_1)|^2 \\
&\quad - [\psi_1^*(x_1)\psi_2(x_1)\psi_2^*(x_2)\psi_1(x_2) + \psi_1(x_1)\psi_2^*(x_1)\psi_2(x_2)\psi_1^*(x_2)] \}
\end{aligned} \tag{8}$$

wo wir jetzt einen zusätzlichen Cross Term haben, wodurch die Wahrscheinlichkeiten korreliert werden. Dies ist eine Austauschkorrelation zwischen Elektronen mit parallelem Spin. Wann $x_1 = x_2$:

$$\begin{aligned}
P_-(x_1, x_1) &= \frac{1}{2} \{ |\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_1)|^2 + |\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_1)|^2 \\
&\quad - [\psi_1^*(x_1)\psi_2(x_1)\psi_2^*(x_1)\psi_1(x_1) + \psi_1(x_1)\psi_2^*(x_1)\psi_2(x_1)\psi_1^*(x_1)] \} \\
&= \frac{1}{2} \{ 2|\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_1)|^2 - [|\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_1)|^2 + |\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_1)|^2] \} \\
&= \frac{1}{2} \{ 2|\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_1)|^2 - 2|\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_1)|^2 \} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{9}$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit parallelen Spins am selben Punkt im Raum zu finden, null.

Für symmetrische Wellenfunktion

$$\begin{aligned}
\therefore P_+(x_1, x_2) &= [\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)]^* [\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)] \\
&= |\psi_1(x_1)|^2 |\psi_1(x_2)|^2
\end{aligned} \tag{10}$$

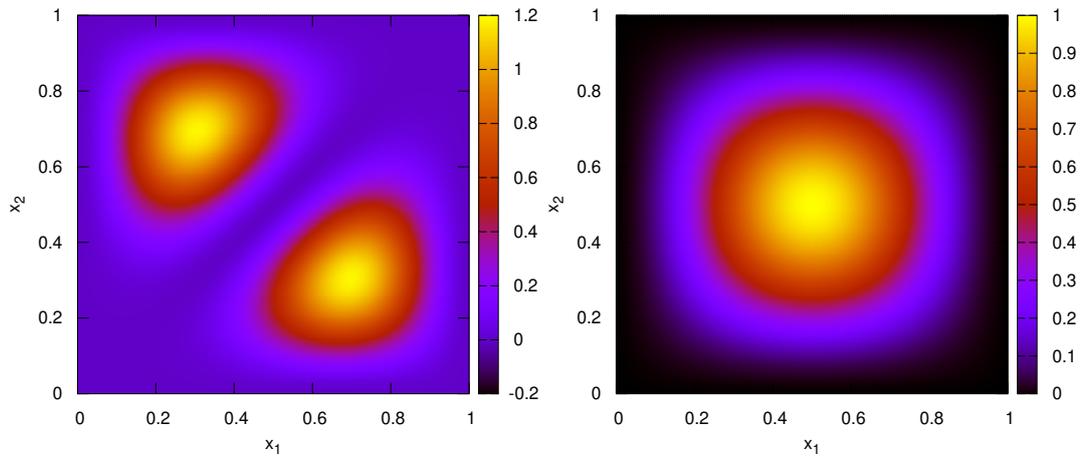
$$\begin{aligned}
P_+(x_1, x_1) &= [\psi_1(x_1)\psi_1(x_1)]^* [\psi_1(x_1)\psi_1(x_1)] \\
&= |\psi_1(x_1)|^2 |\psi_1(x_1)|^2 \neq 0
\end{aligned} \tag{11}$$

- d) Es besteht null Wahrscheinlichkeit, die beiden Elektronen in derselben infinitesimalen Region des Weltraums zu finden, wenn sie durch die Wellenfunktion ψ_- für ungepaarte Spins beschrieben werden. Der Einbruch der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_-|^2$ bei $x_1 \approx x_2$ wird als „Fermi-Loch“ bezeichnet. Aus der existenz der Fermi-Lochs geht hervor, dass Elektronen, die ψ_- besetzen, dazu neigen, einander zu vermeiden. Wenn die Wellenfunktion für gepaarte Spins durch ψ_+ beschrieben wird, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass sie zusammen gefunden werden, geringfügig. Diese Erhöhung der Wahrscheinlichkeitsdichte wird als „Fermi-Haufen“ bezeichnet.

- e)

$$\begin{aligned}
\therefore P_-(x_1, x_2) &= \frac{1}{2} (\sin \pi x_1 \sin 2\pi x_2 - \sin 2\pi x_2 \sin \pi x_1)^2 \\
&= \frac{1}{2} (\sin^2 \pi x_1 \sin^2 2\pi x_2 + \sin^2 2\pi x_2 \sin^2 \pi x_1 - 2 \sin \pi x_1 \sin 2\pi x_2 \sin 2\pi x_1 \sin \pi x_2)
\end{aligned} \tag{12}$$

$$\therefore P_+(x_1, x_2) = \sin^2 \pi x_1 \sin^2 \pi x_2 \quad (13)$$



2. Slater-Determinanten

Die Slater-Determinante des Lithiumatoms im elektronischen Dublett-Grundzustand:

$$\Psi(\underbrace{x_1, \sigma_1}_1, \underbrace{x_2, \sigma_2}_2, \underbrace{x_3, \sigma_3}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(x_1)\alpha(\sigma_1) & \psi_{1s}(x_1)\beta(\sigma_1) & \psi_{2s}(x_1)\alpha(\sigma_1) \\ \psi_{1s}(x_2)\alpha(\sigma_2) & \psi_{1s}(x_2)\beta(\sigma_2) & \psi_{2s}(x_2)\alpha(\sigma_2) \\ \psi_{1s}(x_3)\alpha(\sigma_3) & \psi_{1s}(x_3)\beta(\sigma_3) & \psi_{2s}(x_3)\alpha(\sigma_3) \end{vmatrix} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
\psi(1, 2, 3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \{ \psi_{1s}(x_1)\alpha(\sigma_1) [\psi_{1s}(x_2)\beta(\sigma_2)\psi_{2s}(x_3)\alpha(\sigma_3) - \psi_{2s}(x_2)\alpha(\sigma_2)\psi_{1s}(x_3)\beta(\sigma_3)] \\
&\quad - \psi_{1s}(x_1)\beta(\sigma_1) [\psi_{1s}(x_2)\alpha(\sigma_2)\psi_{2s}(x_3)\alpha(\sigma_3) - \psi_{2s}(x_2)\alpha(\sigma_2)\psi_{1s}(x_3)\alpha(\sigma_3)] \\
&\quad + \psi_{2s}(x_1)\alpha(\sigma_1) [\psi_{1s}(x_2)\alpha(\sigma_2)\psi_{1s}(x_3)\beta(\sigma_3) - \psi_{1s}(x_2)\beta(\sigma_2)\psi_{1s}(x_3)\alpha(\sigma_3)] \} \\
&= \frac{1}{\sqrt{3!}} \{ \psi_{1s}(x_1)\psi_{1s}(x_2)\psi_{2s}(x_3)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_3) - \psi_{1s}(x_1)\psi_{2s}(x_2)\psi_{1s}(x_3)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3) \\
&\quad - \psi_{1s}(x_1)\psi_{1s}(x_2)\psi_{2s}(x_3)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\alpha(\sigma_3) + \psi_{1s}(x_1)\psi_{2s}(x_2)\psi_{1s}(x_3)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\alpha(\sigma_3) \\
&\quad + \psi_{2s}(x_1)\psi_{1s}(x_2)\psi_{1s}(x_3)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3) - \psi_{2s}(x_1)\psi_{1s}(x_2)\psi_{1s}(x_3)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_3) \} \\
&= \frac{1}{\sqrt{3!}} \{ \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_3) [\psi_{1s}(x_1)\psi_{1s}(x_2)\psi_{2s}(x_3) + \psi_{2s}(x_1)\psi_{1s}(x_2)\psi_{1s}(x_3)] \\
&\quad + \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3) [\psi_{2s}(x_1)\psi_{1s}(x_2)\psi_{1s}(x_3) - \psi_{1s}(x_1)\psi_{2s}(x_2)\psi_{1s}(x_3)] \\
&\quad + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\alpha(\sigma_3) [\psi_{1s}(x_1)\psi_{2s}(x_2)\psi_{1s}(x_3) - \psi_{1s}(x_1)\psi_{1s}(x_2)\psi_{2s}(x_3)] \}
\end{aligned} \tag{15}$$