

# Kapitel 9

## Vielteilchensysteme

### 9.1 Vielteilchenzustände

#### 9.1.1 Einführung

In diesem Abschnitt werden die Grundbegriffe von Quantenmechanischen Vielteilchensysteme kurz erläutert.

Zuerst wird ein wechselwirkungsfreies 2 Teilchensystem betrachtet. Der Hamiltonoperator für so ein System sieht folgendermaßen aus:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 (\hat{t}^{(i)} + \hat{v}^{(i)}) \quad (9.1)$$

wobei  $\hat{t}^{(i)}$  und  $\hat{v}^{(i)}$  folgendermaßen definiert sind:

$$\hat{t}^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^{(i)} \quad (9.2)$$

$$\hat{v}^{(i)} = v^{(i)}(\vec{r}_i) \quad (9.3)$$

Wobei die hochgestellten  $i$ 's andeuten sollen, dass die jeweiligen Operatoren nur auf die Koordinaten des  $i$ -ten Teilchens wirken sollen. Dieses Problem kann mit einer Produktwellenfunktion gelöst werden, d.h. eine Wellenfunktion pro Teilchen. Im Grunde müssen also zwei Schrödingergleichungen der folgenden Form gelöst werden:

$$\left( -\frac{\hbar}{2m} \Delta^{(i)} + v^{(i)}(\vec{r}_i) \right) \psi^{(i)}(\vec{r}_i, t) = i\hbar \frac{\partial \psi^{(i)}(\vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (9.4)$$

Nun folgt die Lösung für die gesamte Schrödingergleichung:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi^{(1)}(\vec{r}_1, t) \psi^{(2)}(\vec{r}_2, t) \quad (9.5)$$

Nachdem  $\psi^{(1)}(\vec{r}_1, t)$  und  $\psi^{(2)}(\vec{r}_2, t)$  normiert sind, ist es auch die Gesamtwellenfunktion:

$$\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)| = \int d^3\vec{r}_1 |\psi^{(1)}(\vec{r}_1, t)| \int d^3\vec{r}_2 |\psi^{(2)}(\vec{r}_2, t)| = 1 \quad (9.6)$$

Nun wird davon ausgegangen, dass beide Teilchen gleich sind, d.h. die Potentiale  $v^{(i)}(\vec{r}) = V(\vec{r})$  sind. Würde man den selben Ansatz wie 9.5 machen, so löst dieser zwar die Schrödingergleichung (genauso wie vorher) allerdings wird dabei kein physikalischer Zustand beschrieben. Da beim Vertauschen gleicher Teilchen (Koordinate ODER Zustand, dazu später) keine beobachtbaren Veränderungen auftreten dürfen. Es gilt aber:

$$\psi_{\alpha 1}(\vec{r}_1) \psi_{\alpha 2}(\vec{r}_2) \neq \psi_{\alpha 1}(\vec{r}_2) \psi_{\alpha 2}(\vec{r}_1) \quad (9.7)$$

Obiges gilt im Allgemeinen (es könnten trotzdem Fälle auftreten wo ein “=” möglich wäre, z.B. für  $\alpha 1 = \alpha 2$ ).

Das Vertauschen der Koordinaten oder der Zustände führt zum selben Ergebnis, beim ersten werden wie gerade geschehen, einfach die Koordinaten der Teilchen vertauscht, bei letzteren sind es die  $\alpha i$ , allerdings muss man sich auf eine Konvention festlegen. Hier wird der Konvention, wie vorher angewandt, gefolgt, bei der die Vertauschung von Teilchen eine Vertauschung der Koordinaten entspricht.

### 9.1.2 (Un-)Unterscheidbarkeit von Teilchen

Es soll nun ein System aus  $N$  Teilchen betrachtet werden, dieses wird mit folgender Wellenfunktion beschrieben:

$$\Psi_t(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (9.8)$$

mit:

$$\xi_i = (\vec{r}_i, s_i) \quad (9.9)$$

Wobei  $s_i$  der Spin des jeweiligen Teilchens ist. Daraus ergibt sich auch die Definition des Integrals über die Koordinaten:

$$\int d\xi := \sum_s \int d^3r \quad (9.10)$$

Um zwei Teilchen zu vertauschen wird ein Permutationsoperator definiert:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(\dots\xi_i\dots\xi_j\dots) = \Psi(\dots\xi_j\dots\xi_i\dots) \quad (9.11)$$

Die Permutationsoperatoren  $\hat{P}_{ij}$  ( $1 \leq i, j \leq N$ ) bilden eine Permutationsgruppe  $S_N$ , diese hat  $N!$  Elemente. Wobei die Elemente sich auch aus mehreren Transpositionen (Vertauschung 2er Elemente) zusammensetzen können. Die Elemente zerfallen in gerade und ungerade Permutation, entsprechend ob sie sich aus einer geraden oder ungeraden Anzahl an Transpositionen zusammensetzen.

$$\hat{P}_{ij}^2 = 1 \quad (9.12)$$

da:

$$\hat{P}_{ij}^2\Psi(\dots\xi_i\dots\xi_j\dots) = \hat{P}_{ij}\Psi(\dots\xi_j\dots\xi_i\dots) = \Psi(\dots\xi_i\dots\xi_j\dots) \quad (9.13)$$

D.h.  $\hat{P}_{ij}$  hat die Eigenwerte 1 oder  $-1$ .

Ein System von Vielteilchen zerfällt also in zwei Klassen, die mit Eigenwert  $+1$  werden Bosonen genannt, die mit  $-1$  Fermionen.

$$\hat{P}_{ij}\Psi_S(\dots\xi_i\dots\xi_j\dots) = +\Psi_S(\dots\xi_i\dots\xi_j\dots) \quad (\text{Bosonen}) \quad (9.14)$$

$$\hat{P}_{ij}\Psi_A(\dots\xi_i\dots\xi_j\dots) = -\Psi_A(\dots\xi_i\dots\xi_j\dots) \quad (\text{Fermionen}) \quad (9.15)$$

Weitere Eigenschaften der Permutationsoperator:

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \langle \hat{P}\Phi | \hat{P}\Psi \rangle \quad (9.16)$$

$$\hat{P}^{-1} = \hat{P}^\dagger \quad (9.17)$$

Nun zur Basis des symmetrischen (Bosonen) und antisymmetrischen (Fermionen) Zustandsraumes

- symmetrische Vielteilchenzustand

$$\Psi_B^{\vec{\alpha}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!} \sqrt{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots}} \sum_{\pi} \psi_{\pi 1(\vec{\alpha})}(\xi_1) \dots \psi_{\pi N(\vec{\alpha})}(\xi_N) \quad (9.18)$$

- antisymmetrische Vielteilchenzustand

$$\Psi_F^{\vec{\alpha}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sign}\pi \psi_{\pi 1(\vec{\alpha})}(\xi_1) \dots \psi_{\pi N(\vec{\alpha})}(\xi_N) \quad (9.19)$$

wobei  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_N) \mapsto \vec{\pi}(\vec{\alpha})$ . D.h.  $\pi$  steht für eine Permutation. Der Fermionische Zustand kann auch als Determinante geschrieben werden, die sogenannte ‘‘Slaterdeterminante’’:

$$\Psi_F^{\vec{\alpha}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(\xi_1) & \psi_{\alpha_1}(\xi_2) & \cdots & \psi_{\alpha_1}(\xi_N) \\ \psi_{\alpha_2}(\xi_1) & & & \\ \vdots & & & \\ \psi_{\alpha_N}(\xi_1) & \psi_{\alpha_N}(\xi_2) & \cdots & \psi_{\alpha_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (9.20)$$

Dies ist möglich da 9.19 genau die Formel einer Determinante entspricht. D.h. auch, dass wenn zwei Zeilen (d.h. zwei Zustände) gleich sind, die Determinante Null wird, gleiches gilt für gleiche Spalten (2 Teilchen am Selben Ort). Damit ist das Pauli-Prinzip automatisch mit integriert. Außerdem stellen die Vorfaktoren des bosonischen und fermionischen Zustandes die Normierung sicher (dies wird in QM2 näher begründet), d.h. sie sind auf 1 normiert.

Man muss noch beachten das diese Zustände keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen beschreiben.

## 9.2 Helium

Jetzt soll das einfachste Mehrelektronenatom behandelt werden. Das Heliumatom besteht aus 2 Elektronen und einem Kern mit Kernladungszahl  $Z=2$ . Die Bewegung des Kerns ( $m_{Kern} \gg m_e$ ) und der Spin soll vernachlässigt werden. Damit lautet der Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}_1^2 + \frac{1}{2m} \hat{p}_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} = H(1) + H(2) + V \quad (9.21)$$

Wobei  $\vec{x}_i$  die Koordinaten der Elektronen sind. Die  $H(i)$  entsprechen dem Wasserstoff-Hamilton-Operator.  $V$  entspricht der Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen.

### 9.2.1 Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Zur Lösung der Schrödingergleichung für das Heliumatom wird zuerst die Zweiteilchenwechselwirkung  $V$  vernachlässigt und später dann mit Hilfe der zeitunabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung berücksichtigt. Ignoriert man nun die Elektron-Elektronwechselwirkung, reduziert sich der Hamiltonoperator auf eine Summe aus unabhängigen Einteilchenoperatoren. Dadurch kann die Schrödingergleichung durch einen Produktansatz  $|\psi\rangle = |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle$  gelöst werden. Hierbei repräsentieren  $|nlm\rangle$  die Wasserstoffeigenfunktionen zur Kernladungszahl  $Z = 2$ .

$$\hat{H}|\psi\rangle = [\hat{H}(1) + \hat{H}(2)]|\psi\rangle = (E_{n_1} + E_{n_2})|\psi\rangle \quad (9.22)$$

$$E_n = -Z^2 \frac{R_y}{n^2} \quad (9.23)$$

Damit lässt sich die Bindungsenergie für die einzelnen Zustände einfach aus der Summe der Einzelenergien berechnen. Einige ausgewählte Zustände seien hier exemplarisch angegeben:

$$n_1 = 1 \quad n_2 = 1 \quad E_{11} = -108,8 eV \quad (9.24)$$

$$n_1 = 1 \quad n_2 = \infty \quad E_{1\infty} = -54,4 eV \quad (9.25)$$

$$n_2 = 2 \quad n_2 = 2 \quad E_{22} = -27,2 eV \quad (9.26)$$

Da der niedrigste Zustand mit  $n_1, n_2 \geq 2$  energetisch über dem niedrigsten Ionisationszustand liegt, können diese Zustände keine Bindungszustände darstellen sondern müssen demnach Teil des Kontinuums sein. Trotzdem tritt beispielsweise die Energie  $E_{22}$  als Resonanz in Streuprozessen auf.

### 9.2.2 Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion

In der bisherigen Betrachtung haben wir den Spin und die Austauschsymmetrie der Wellenfunktion nicht einbezogen. Unter Berücksichtigung des Pauliprinzips muss die Gesamtwellenfunktion für Fermionen antisymmetrisch unter Teilchenaustausch sein. Für den Grundzustand  $n_1 = n_2 = 1$  bedeutet

dies, dass auf Grund der Symmetrie der Ortswellenfunktion die Spinwellenfunktion antisymmetrisch, also ein Singlettzustand sein muss.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2)\chi_{singlett} \quad (9.27)$$

$$\chi_{singlett} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+^{(1)}\chi_-^{(2)} - \chi_-^{(1)}\chi_+^{(2)}) \quad (9.28)$$

Für angeregte Zustände bieten sich im allgemeinen zwei Möglichkeiten für die Spinwellenfunktion.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{nlm}(\vec{r}_2) + \phi_{100}(\vec{r}_2)\phi_{nlm}(\vec{r}_1))\chi_{singlett} \quad (9.29)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{nlm}(\vec{r}_2) - \phi_{100}(\vec{r}_2)\phi_{nlm}(\vec{r}_1))\chi_{triplett} \quad (9.30)$$

Hierbei bilden die Spintriplettzustände die symmetrische Kombinationen von zwei Spin 1/2 Teilchen zu Gesamtspin  $S = 1$ .

$$\chi_{triplett} = \begin{cases} \chi_+^{(1)}\chi_+^{(2)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+^{(1)}\chi_-^{(2)} + \chi_-^{(1)}\chi_+^{(2)}) \\ \chi_-^{(1)}\chi_-^{(2)} \end{cases} \quad (9.31)$$

### 9.2.3 Energiekorrektur des Grundzustands

Als nächstes soll nun auch die Zweiteilchenwechselwirkung mit in die Betrachtung eingeschlossen werden. Die daraus resultierende Energiekorrektur für den Grundzustand berechnen wir mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung.

$$\Delta E_0 = \langle 0|V|0\rangle = e^2 \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (9.32)$$

Setzt man die Ortsdarstellung der Wasserstoffgrundzustandsfunktion  $\psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$  für  $Z = 2$  ein und geht in sphärische Polarkoordinaten über, erhält man für die Energieverschiebung:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 Z^6}{\pi^2 a_0^6} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (9.33)$$

Zuers sollen die Integrale über die Raumwinkel ausgeführt werden. Dafür legen wir die z-Achse des Koordinatensystems in Richtung von  $\vec{r}_1$  und multiplizieren den Nenner aus:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2\vec{r}_1\vec{r}_2}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta_1}} \quad (9.34)$$

Führt man nun das Integral über den Raumwinkel  $d\Omega_1$  aus, ergibt sich:

$$- \frac{2\pi}{r_1 r_2} (\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2}) = \quad (9.35)$$

$$= - \frac{2\pi}{r_1 r_2} ((\max\{r_1, r_2\} - \min\{r_1, r_2\}) - (\max\{r_1, r_2\} + \min\{r_1, r_2\})) = \quad (9.36)$$

$$= \frac{4\pi \min\{r_1, r_2\}}{r_1 r_2} = \frac{4\pi}{\max\{r_1, r_2\}} \quad (9.37)$$

Die in (9.33) weiterhin auftretende Integration über den zweiten Raumwinkel  $d\Omega_2$  liefert nur einen weiteren Faktor  $4\pi$ . Nach der Ausführung der restlichen Integrationen über die beiden Radien ergibt sich für die Energiekorrektur des Grundzustands der einfache Ausdruck:

$$\Delta E = \frac{5 Z e^2}{4 2 a_0} = 2,5 R_y = 34 eV \quad (9.38)$$

$$E_{11} = E_{11}^0 + \Delta E = -74,8 eV = -5,5 R_y \quad (9.39)$$

Durch Einbeziehung der Elektron-Elektron Wechselwirkung konnten wir eine Grundzustandsenergie berechnen, die schon nahe bei dem experimentell bestimmten Wert von  $E_{11}^{(exp)} = -78,975 eV = -5,807 R_y$  liegt.

### 9.2.4 Energiekorrektur der angeregten Zustände

Nach der Betrachtung des Grundzustands soll nun auch die durch die Zweiteilchenwechselwirkung hervorgerufene Energieverschiebung für angeregte Zustände identifiziert werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Ortswellenfunktion für angeregte Zustände symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich Teilchenaustausch sein kann. Außerdem genügt es sich auf Zustände mit  $m = 0$  zu beschränken, da die z-Komponente des Drehimpulsoperators mit dem Störoperator kommutiert und deshalb die Energieverschiebung von der magnetischen Quantenzahl unabhängig ist.

$$\Delta E_{nl}^{s,t} = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 |\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nl0}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nl0}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \quad (9.40)$$

$$= e^2 \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{nl0}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (9.41)$$

$$\pm e^2 \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nl0}^*(\vec{r}_2)\psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nl0}(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \quad (9.42)$$

$$= J_{nl} \pm K_{nl} \quad (9.43)$$

Der erste Beitrag zur Energieverschiebung  $J_{nl}$  berücksichtigt die elektrostatische Wechselwirkung beschrieben durch das Potential  $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$  und ist immer positiv.  $K_{nl}$  wird als Austauschterm bezeichnet und beruht auf der Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion. Es kann gezeigt werden, dass dieser Anteil auch immer positiv ist. Für  $K_{n,n-1}$  wird dies im folgenden vorgeführt. Hierfür verwendet man die Identität

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} P_k(\cos\theta_1) \frac{\min\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}^k}{\max\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}^{k+1}} \quad (9.44)$$

die sehr schnell aus der Definition der Legendre Polynome mit Hilfe der erzeugenden Funktion

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2u \cos\theta + u^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} u^l P_l(\cos\theta) \quad (9.45)$$

hergeleitet werden kann. Außerdem benötigt man noch ein Additionstheorem für Kugelflächenfunktionen.

$$P_k(\cos\theta_1) \frac{2l+1}{4\pi} = \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\Omega_2) Y_{km}^*(\Omega_1) \quad (9.46)$$

Setzt man nun diese Identitäten in die Definition von  $K_{nl}$  ein, ergibt sich:

$$K_{nl} = e^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_2) R_{10}(r_2) R_{nl}(r_1) \times \quad (9.47)$$

$$\times \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{\min\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}^k}{\max\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}^{k+1}} Y_{km}^*(\Omega_1) Y_{km}(\Omega_2) Y_{l0}(\Omega_1) Y_{l0}^*(\Omega_2) = \quad (9.48)$$

$$= \frac{e^2}{2l+1} \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_2) R_{10}(r_2) R_{nl}(r_1) \frac{\min\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}^l}{\max\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}^{l+1}} \quad (9.49)$$

Im letzten Umformungsschritt wurde die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen verwendet. Die radiale Grundzustandsfunktion  $R_{10}(r)$  besitzt keine Nullstelle. Für den Fall  $l = n - 1$  trifft dies auch auf die Funktion  $R_{n,n-1}(r)$  zu weshalb  $K_{n,n-1} > 0$  gilt.

$$R_{n,n-1}(r) \propto \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1} \exp(-r/na_0) \quad \text{siehe Übungen} \quad (9.50)$$

Für alle anderen Einstellungen von  $l$  führt die explizite Berechnung zum gleichen Ergebnis. Man kann nun noch einige weitere Umformungen vornehmen um zu verdeutlichen, dass die Austauschwechselwirkung explizit von der Spinausrichtung zueinander abhängt. Für das Skalarprodukt der Einzelspins

gilt:

$$2 \frac{s_1 \cdot s_2}{\hbar^2} = S(S+1) - \frac{3}{2} \qquad \sigma_i = \frac{2}{\hbar} s_i \qquad (9.51)$$

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 = 2[S(S+1) - \frac{3}{2}] \qquad (9.52)$$

Damit kann die Energiekorrektur für angeregte Zustände als

$$\Delta E_{nl}^{s,t} = J_{nl} - \frac{1}{2}(1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2)K_{nl} \qquad (9.53)$$

geschrieben werden. Die Austauschwechselwirkung ist von den Spins der beiden Elektronen abhängig aber trotzdem von rein elektrostatischer Natur. Die genaue Bedeutung und Ursache dieses Austauschterms wird im folgenden Abschnitt, der sich speziell mit den ersten beiden angeregten Zuständen, 1s2s und 1s2p, beschäftigt, deutlich.

### 9.2.5 Energiekorrekturen der ersten beiden angeregten Zustände

Die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen kann auch als Bewegung des einen Elektrons im Coulombpotential einer Kernladung, die durch das andere Elektron abgeschirmt wird, aufgefasst werden. Das 2s Elektron besitzt eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe des Kerns. Dadurch spürt dieses Elektron eine schwächere Abschirmung der Kernladung, als das 2p Elektron. Dies kann nun als eine stärkere Coulombabstoßung und damit größere Energieanhebung im Falle des 1s2p Zustands interpretiert werden. Desweiteren kommt es in beiden Fällen zu einer Aufspaltung zwischen Singlett- ( $S = 0$ ) und Tripletzuständen ( $S = 1$ ). Die Tripletzustände sind unter anderem durch eine antisymmetrische Ortswellenfunktion ausgezeichnet. Für diese Ortsfunktionen verschwindet die Wahrscheinlichkeit, dass sich beide Elektronen am selben Ort befinden. Allgemeiner lässt sich für diesen Fall eine geringe Wahrscheinlichkeit für kleine Relativabstände finden. Dadurch ist für Tripletzustände die Coulombabstoßung und damit die Energieanhebung geringer als für die Singlettzustände. Betrachtet man nur die ersten beiden angeregten Zustände, tritt eine Aufspaltung auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung nur bei dem Tripletzustand von 1s2p auf.