

# Das einfachste Beispiel für die Ortskorrelation der Elektronen im quantenmechanischen 2-Elektronen-Problem

Von WERNER BRAUNBEK

Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 9a, 959—963 [1954]; eingegangen am 25. September 1954)

Das einfachste quantenmechanische 2-Elektronen-Problem wird durch zwei Elektronen mit vernachlässigter Wechselwirkung gebildet, die sich eindimensional in einem Kastenpotential mit unendlich hohen Potentialwänden bewegen. Für dieses Problem von 2 Freiheitsgraden wird der Konfigurationsraum eine Ebene, über der die Wahrscheinlichkeitsdichte in reinen Singulett- oder Tripletz-Zuständen außerordentlich anschaulich als „Wahrscheinlichkeitsgebirge“ dargestellt werden kann. Die Betrachtung dieses Gebirges liefert einen unmittelbaren Eindruck von der Ortskorrelation der beiden Elektronen. Ihr Einfluß auf die Abstands-Verteilung wird in einfacher Weise bestimmt.

## I. Zwei Elektronen ohne Kopplung im Potential-Kasten

Spezialfälle, die man ohne großen mathematischen Aufwand streng durchrechnen kann, sind stets von großem Nutzen für den anschaulichen Einblick in wichtige Züge einer Theorie, selbst dann, wenn sie infolge sehr weitgehender Idealisierung keine sehr enge Parallele zu praktisch bevorzugten Fällen bilden.

Eines der interessantesten Ergebnisse der Quantenmechanik ist die Ortskorrelation mehrerer *gleicher* Teilchen, welche durch die Symmetrieforderung an die Eigenfunktionen zustandekommt. In den praktisch wichtigen Fällen selbst des einfachsten Mehrkörperproblems, des 2-Elektronen-Problems (He-Atom, H<sub>2</sub>-Molekül), sind die Verhältnisse schon rein geometrisch reichlich verwickelt. Es mag deswegen — schon im Hinblick auf die große Bedeutung, die diesen Fragen für die chemische Bindung zukommt — nützlich sein, diese Ortskorrelation an einem denkbar einfachen Beispiel zu betrachten.

Als dieses Beispiel wählen wir das System von zwei Elektronen, die sich beide nur entlang der *x*-Achse (das Gesamtproblem wird dann 2-dimensional und der Konfigurationsraum kann in der Zeichenebene dargestellt werden) in einem gemeinsamen, möglichst einfachen Potentialfeld bewegen können. Die einfachsten eindimensionalen Potentialfelder, die zu gebundenen Zuständen führen, sind das des harmonischen Oszillators und das Kastenpotential mit unendlich hohen Potentialwänden. Wenn auch der harmonische Oszillator vor dem „Reflexionsoszillator“ den Vorzug hat, im Zusammenhang mit seiner Beschränkung auf

ein Fourier-Glied im klassischen Fall eine einfachere *x*- und *p*-Matrix zu besitzen, und wenn auch die Möglichkeit besteht, daß man den Fall *zweier* Teilchen im harmonischen Kraftfeld (als überhaupt einzigen) auch bei Berücksichtigung der Coulombschen Wechselwirkung zwischen ihnen wenigstens in gewissen Fällen noch streng behandeln kann<sup>1</sup>, so charakterisiert doch die unübertreffbare Einfachheit der Eigenfunktionen — nur cos- und sin-Funktionen! — im Fall des Kastenpotentials dieses als die einfachste Möglichkeit, die wir der Betrachtung der Elektronenkorrelation im 2-Teilchen-Fall zugrunde legen können. Dabei soll die Coulomb-Kraft zwischen den beiden Elektronen *gar nicht* in Rechnung gestellt werden, wie dies ja vielfach der nullten Näherung von Störungsrechnungen entspricht. Die durch die Symmetrie der Eigenfunktionen bedingte Elektronenkorrelation, die ja mit dem Vorhandensein oder der Stärke einer elektrischen oder magnetischen Kopplung gar nichts zu tun hat, tritt dann für sich allein um so klarer hervor.

Die beiden Elektronen seien also durch unendlich hohe Potentialwände auf den Teil der *x*-Achse

$$-a/2 < x < +a/2$$

beschränkt, im übrigen kräftefrei. Ihre beiden *x*-Koordinaten nennen wir, um Indizes zu vermeiden, nicht *x*<sub>1</sub> und *x*<sub>2</sub>, sondern *x* und *y*, die beiden Quantenzahlen des Systems *k* und *l*. Führen wir noch die dimensionslosen Koordinaten

$$\xi = \frac{\pi}{a} x; \quad \eta = \frac{\pi}{a} y \quad (1)$$

<sup>1</sup> K. Husimi u. M. Otuka, Progr. Theor. Phys. 10, 173 [1953], § 7.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ein, so sind die Eigenwerte und die normierten Eigenfunktionen *eines* Elektrons im Potentialkasten<sup>2</sup>

$$E_k = k^2 E_1; \quad E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 a} \quad (k = 1, 2, 3 \dots),$$

$$u_k = \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{\cos(k\xi)}{\sin(k\xi)} \quad \text{für } k \text{ ungerade}, \quad (2)$$

Hieraus ergeben sich die Eigenwerte des aus beiden Teilchen *ohne* Coulomb-Wechselwirkung bestehenden Gesamtsystems:

$$E_{kl} = (k^2 + l^2) E_1 \quad (k, l = 1, 2, 3 \dots) \quad (3)$$

sowie seine normierten Eigenfunktionen im *Singulett-Zustand* (Spins entgegengesetzt; Orts-Eigenfunktionen symmetrisch in  $\xi$  und  $\eta$ ):

$$u_{kl} = \frac{\sqrt{2}}{a} \left\{ \frac{\cos(k\xi)}{\sin(k\xi)} \frac{\cos(l\eta)}{\sin(l\eta)} + \frac{\cos(l\xi)}{\sin(l\xi)} \frac{\cos(k\eta)}{\sin(k\eta)} \right\} \quad (k \neq l),$$

$$u_{kk} = \frac{2}{a} \frac{\cos(k\xi)}{\sin(k\xi)} \frac{\cos(k\eta)}{\sin(k\eta)} \quad (4)$$

und im *Triplet-Zustand* (Spins gleichgerichtet; Orts-Eigenfunktion antymetrisch in  $\xi$  und  $\eta$ ):

$$u_{kl} = \frac{\sqrt{2}}{a} \left\{ \frac{\cos(k\xi)}{\sin(k\xi)} \frac{\cos(l\eta)}{\sin(l\eta)} - \frac{\cos(l\xi)}{\sin(l\xi)} \frac{\cos(k\eta)}{\sin(k\eta)} \right\} \quad (k \neq l). \quad (5)$$

Der Fall  $k=l$  ist im Triplet-Zustand unmöglich. Die Entscheidung zwischen cos oder sin richtet sich jeweils danach, ob im Argument  $k$  bzw.  $l$  ungerade oder gerade ist.

Das Termschema des Systems zeigt die Abb. 1. Es besteht aus einem Singulett-System und einem Triplet-System, die nicht kombinieren. Der Grundzustand des Triplet-Systems stimmt in der Energie mit dem ersten angeregten Zustand des Singulett-Systems überein.

Abb. 1. Termschema des Modells mit Singulett- und Triplet-Termen.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte im Konfigurations- „raum“ (der  $\xi\eta$ -Ebene) wird nach (4) und (5):

$$u_{kl}^2 = A + B \pm C \quad (k \neq l) \quad (6)$$

$$\text{mit } A = \frac{2}{a^2} \frac{\cos^2(k\xi)}{\sin^2(k\xi)} \frac{\cos^2(l\eta)}{\sin^2(l\eta)},$$

$$B = \frac{2}{a^2} \frac{\cos^2(l\xi)}{\sin^2(l\xi)} \frac{\cos^2(k\eta)}{\sin^2(k\eta)},$$

$$C = \frac{4}{a^2} \frac{\cos(k\xi)}{\sin(k\xi)} \frac{\cos(l\xi)}{\sin(l\xi)} \frac{\cos(k\eta)}{\sin(k\eta)} \frac{\cos(l\eta)}{\sin(l\eta)},$$

$$u_{kk}^2 = 2A_{l=k} = 2B_{l=k}, \quad (6')$$

wobei das +Zeichen in  $u_{kl}^2$  für den Singulett-, das -Zeichen für den Triplet-Zustand gilt und  $u_{kk}^2$  ausschließlich für den Singulett-Zustand.

Die Verteilung der Lage-Wahrscheinlichkeit eines Teilchens *allein* (ohne Rücksicht auf die Lage des anderen) erhält man, indem man über die Koordinate dieses anderen, z. B.  $y$ , von  $-a/2$  bis  $+a/2$  integriert. Das „Interferenzglied“  $C$  liefert dabei keinen Beitrag. So kommt:

$$w(x) = a \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} u_{kl}^2(\xi, \eta) d\eta$$

$$= \frac{1}{a} \left\{ \frac{\cos^2(k\xi)}{\sin^2(k\xi)} + \frac{\cos^2(l\xi)}{\sin^2(l\xi)} \right\}. \quad (7)$$

Dies ist gerade das arithmetische Mittel der Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die ein *einzelnes* Teilchen nach (2) im  $k$ -ten und im  $l$ -ten Zustand ergeben würde.

Anders ist es, wenn man die Wahrscheinlichkeit  $w'(x)$  ausrechnet unter der Nebenbedingung, daß die Lagekoordinate des anderen Teilchens einen festen Wert  $y_0$  haben soll. Hierzu ist einfach  $y=y_0$  (bzw.  $\eta=\eta_0$ ) in (6) einzusetzen. Jetzt liefert natürlich im allgemeinen das Interferenzglied  $C$  einen Beitrag, und die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w'(x)$  ist für jedes  $y_0$  eine andere. Das eine Teilchen richtet sich in seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach der Lage des anderen (was mit der eigentlichen, elektrischen Kopplung zwischen den Teilchen, die ja hier gleich Null gesetzt worden ist, nichts zu tun hat). Dies ist die quantenmechanische Korrelation zwischen den beiden Elektronen, die nachher an dem einfachen Beispiel genauer diskutiert werden soll. Interessant ist dabei noch die Feststellung, daß eine solche Korrelation bereits *ohne* das Interferenzglied  $C$  auftreten würde, da bereits der Ausdruck  $(A+B)$  (der einfach der Nichtunterscheidbarkeit der Teilchen in einer primitiven Weise Rechnung trägt) in der Art seiner Abhängigkeit von  $\xi$  im allgemeinen wesentlich von dem gewählten Wert  $\xi=\eta_0$  beeinflußt wird.

## II. Die Wahrscheinlichkeitsdichte in der $\xi\eta$ -Ebene

### a) Singulett-Grundzustand; $k=l=1$

Hier kommt nach (6')

$$u_{11}^2 = \frac{4}{a^2} \cos^2 \xi \cos^2 \eta. \quad (8)$$

<sup>2</sup> S. z. B. S. Flügge, u. H. Marschall, Rechenmeth. d. Quantentheorie; 2. Aufl. 1952, S. 25 u. 181.

Das „Wahrscheinlichkeitsgebirge“ über dem Grundquadrat  $\pi \times \pi$  der  $\xi\eta$ -Ebene ist in Abb. 2 mittels Schichtlinien veranschaulicht. Es ist ein in  $\xi$  und  $\eta$  symmetrischer Berg. Da  $u_{11}^2$  sich als Produkt einer Funktion von  $\xi$  allein und einer Funktion von  $\eta$

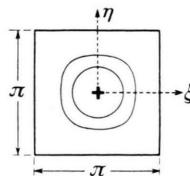


Abb. 2. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Singulett-Grundzustand.

allein darstellt, wird hier ausnahmsweise  $w'(x)$  von  $y_0$  unabhängig. Die Höhenprofile des Berges sind in parallelen Schnitten einander geometrisch ähnlich. Zwischen den beiden Elektronen besteht *keine* Ortskorrelation. Jedes verhält sich so, als ob das andere nicht da wäre. Dasselbe gilt übrigens für alle Zustände  $l=k$ .

b) Die beiden Zustände ( $k=1; l=2$ )

(erster angeregter Singulett-Zustand und Triplett-Grundzustand).

Hier erhält man nach (6):

$$\begin{aligned} A &= \frac{2}{a^2} \cos^2 \xi \sin^2 2\eta, \\ B &= \frac{2}{a^2} \sin^2 2\xi \cos^2 \eta, \\ C &= \frac{4}{a^2} \cos \xi \sin 2\xi \cos \eta \sin 2\eta. \end{aligned} \quad (9)$$

Hieraus:

$$\begin{aligned} A + B &= \frac{8}{a^2} (\sin^2 \xi + \sin^2 \eta) \cos^2 \xi \cos^2 \eta, \\ A + B \pm C &= \frac{8}{a^2} (\sin \xi \pm \sin \eta)^2 \cos^2 \xi \cos^2 \eta. \end{aligned} \quad (10)$$

In Abb. 3, a—f, sind getrennt die Gebirge für  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $(A+B)$ ,  $(A+B+C)$  und  $(A+B-C)$  mittels Schichtlinien veranschaulicht.  $A$  besteht aus zwei durch ein Null-Tal getrennten Rücken mit W-O-Verlauf (die Zeichnungen sollen kurz kartographisch mittels Himmelsrichtungen diskutiert werden),  $B$  aus zwei ebensolchen in N-S-Richtung.  $C$  besteht aus zwei Kuppen im NO und SW und zwei damit kontrahierten Senken im NW und SO. Überlagerung von  $A$  und  $B$  ergibt in Abb. 3d ein Ringgebirge mit einer auf Null herabreichenden Zentralsenke, 4 Gipfeln im NO usw. und dazwischen 4 Sätteln (im N usw.). Es ist das einzige der Gebirge mit 4-zähliger Symmetrie. Addition von  $C$  hierzu bewirkt in Abb. 3e Kompensierung des NW- und SO-Gipfels durch die entsprechenden

Senken von  $C$ , während der NO- und SW-Gipfel erhöht werden. So ergeben sich je ein Gipfel im NO und SW, getrennt durch ein von NW nach SO ziehendes Null-Tal. Umgekehrt ergibt Subtraktion von  $C$  von  $(A+B)$  gerade die Kompensation der beiden anderen Gipfel, so daß jetzt (Abb. 3f) die beiden verbleibenden Gipfel durch ein von NO nach SW ziehendes Null-Tal getrennt sind.

$A$  und  $B$ , die je für sich allein die Wahrscheinlichkeitsverteilung unterscheidbarer (also ungleicher) Teilchen darstellen, ergeben je für sich allein *keine* Korrelation zwischen den Teilchen, da sie beide einfache Produkte je einer  $\xi$ - und einer  $\eta$ -Funktion sind. Dasselbe gilt auch für  $C$ , das jedoch für sich allein keine physikalische Bedeutung hat.

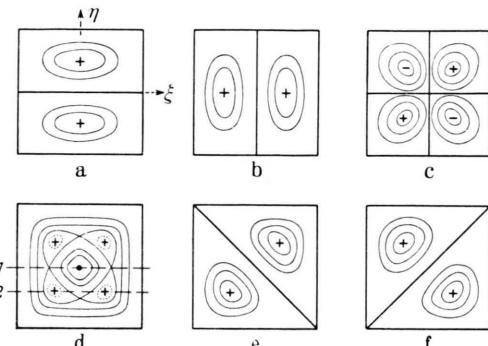


Abb. 3. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung im ersten angeregten Singulettzustand (e) und im Triplett-Grundzustand (f) sowie ihre einzelnen Anteile (a—d).

Daß in  $(A+B)$ , also schon ohne Zufügung von  $C$ , bereits eine Korrelation vorliegt, lehrt ein Blick auf Abb. 3d. Das Höhenprofil im Schnitt 1 ist offenbar durchaus verschieden vom Höhenprofil etwa im Schnitt 2. Auch die *wirklichen* Wahrscheinlichkeitsverteilungen 3e und 3f (erster angeregter Singulett-Zustand und Triplett-Grundzustand) zeigen eine Ortskorrelation der beiden Elektronen, wenn auch eine wesentlich andere als  $(A+B)$ .

Der Sinn dieser Korrelation ist unmittelbar aus den Figuren abzulesen. Im ersten angeregten Singulett-Zustand (Abb. 3e) liegen die Stellen maximaler Wahrscheinlichkeit im 1. und 3. Quadranten, wo beide Teilchen in der rechten *oder* beide Teilchen in der linken Hälfte des Potentialkastens (und zwar an derselben Stelle) sind. Fälle, in denen beide Teilchen symmetrisch zur Mitte liegen, entsprechen dem Null-Tal, kommen also nicht vor. Umgekehrt liegen beim Triplett-Grundzustand (Abb. 3f) die Stellen maximaler Wahrscheinlichkeit ge-

rade da, wo sich beide Teilchen in verschiedenen Hälften des Potentialkastens aufhalten. Koinzidenz beider Teilchen entspricht dem Null-Tal und kommt nicht vor. Daraus ist ersichtlich, daß im Singulettfall, wo die Spins entgegengesetzt stehen, die Teilchen *kleine* gegenseitige Abstände, im Triplettsfall, wo die Spins gleichgerichtet sind, *größere* gegenseitige Abstände bevorzugen.

Dies könnte zu dem Gedanken Anlaß geben, daß Elektronen mit entgegengesetztem Spin eine Art „quantenmechanischer Anziehungskraft“, Elektronen mit gleichgerichtetem Spin eine Art „quantenmechanischer Abstoßungskraft“ aufeinander ausüben, die natürlich nichts mit den „wirklichen“ elektrischen oder magnetischen Wechselwirkungskräften, die wir ja hier gleich Null gesetzt haben, zu tun haben dürften. Ein solcher Gedanke entspricht aber *nicht* dem Sinn der Ortskorrelation. Man kann die veränderte Wahrscheinlichkeitsverteilung in keiner Weise durch Kräfte der üblichen (und allein berechtigten) Definition, durch Größen, die dem Schwerpunkt eines Wellenpakets eine *Beschleunigung* verleihen, deuten. Die Schwerpunkte von Wellenpaketen bewegen sich in der Quantenmechanik ja stets nach den klassischen Gesetzen wie Massenpunkte unter der Einwirkung allein der „wirklichen“ Kräfte. Daß nicht eine Art von Kräften an der Korrelation schuld sein kann, zeigen übrigens schon die Singulett-Zustände mit  $l=k$ , in denen keine Korrelation auftritt, also keine „Anziehung“ zwischen den Elektronen entgegengesetzten Spins sichtbar wird.

### c) Sehr hoch angeregte Zustände

Bei höher angeregten Zuständen werden die Gebirge komplizierter, und zwar sehr vielgipflig. Schon bei  $A$  ziehen ja jetzt  $(k-1)$  parallele N-S-Täler und  $(l-1)$  parallele W-O-Täler durch das Bergmassiv. Qualitativ bleiben aber die Verhältnisse ähnlich wie in dem so einfachen 1-2-Zustand. Nur treten in  $u_{kl}^2$  sehr viele Maxima auf, und die Ortskorrelation bewirkt eine immer geringere Verschiebung dieser Maxima, wenn man von einem Höhenprofil zu einem anderen übergeht, je höher angeregte Zustände man betrachtet. In diesem Sinn kann man sagen, daß die Ortskorrelation bei höher angeregten Zuständen immer weniger hervortritt.

Interessiert man sich bei sehr hoch angeregten Zuständen ( $k \gg 1; l \gg 1$ ) nur für verwischene Ortsbestimmungen, deren Unschärfe groß ist gegen den

Abstand der jetzt sehr eng liegenden Maxima, so kann man sich das ganze Wahrscheinlichkeitsgebirge in seinen raschen Oszillationen ausgeglichen, „planiert“ denken. Man erhält dann für  $C$  einfach die Null-Ebene, für  $A$  und  $B$  Ebenen in der Höhe  $1/2a^2$  für  $(A+B)$  und  $(A+B+C)$  Ebenen in der Höhe  $1/a^2$ . Innerhalb dieser Genauigkeitsgrenze verschwindet dann jede Ortskorrelation.

### III. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des gegenseitigen Abstandes der beiden Elektronen

Die Auswirkung der Ortskorrelation der beiden Elektronen in dem betrachteten Beispiel auf ihren gegenseitigen Abstand (und zwar die *verschiedene* Auswirkung in den Singulett- und Tripletts-Zuständen gleicher Energie) läßt sich statt nur überschlägig durch die Betrachtung des Wahrscheinlichkeitsgebirges über der Konfigurationsebene auch ganz direkt dadurch erkennen, daß man die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W(s)ds$  des Elektronenabstandes  $s$  ermittelt. Man faßt hierzu einfach alle Stellen des Wahrscheinlichkeitsgebirges zusammen, deren Koordinatendifferenz  $s = y - x$  in dem Intervall zwischen  $s$  und  $s+ds$  liegt, d. h. man integriert die Funktion  $u_{kl}^2$  über einen zur positiven Diagonale parallelen infinitesimalen Streifen (Abb. 4). Da es

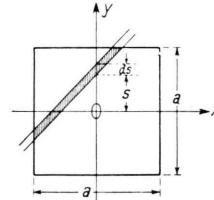


Abb. 4. Zur Berechnung der Abstandsverteilung.

nur auf den Betrag  $|s|$  ankommen kann, genügt es, dies für  $s > 0$  auszuführen und dafür mit 2 zu multiplizieren. So erhält man mit

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\pi}{a} |s| = |\eta - \xi|: \\ W(|s|) &= \frac{2a}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} u_{kl}^2(\xi, \xi + \sigma) d\xi \quad (11) \\ &= W_0(|s|) \pm W_1(|s|), \end{aligned}$$

wobei  $W_0$  dem Anteil  $(A+B)$ ,  $W_1$  dem Anteil  $C$  in  $u_{kl}^2$  entspricht. Beide Integrale sind mit  $u_{kl}^2$  nach (6) elementar auswertbar und ergeben für  $l \neq k$ :

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{2}{\pi a} \left\{ (\pi - \sigma) - \frac{l^2}{2k(k^2 - l^2)} \sin(2k\sigma) + \frac{k^2}{2l(k^2 - l^2)} \sin(2l\sigma) \right\}, \\ W_1 &= \frac{2}{\pi a} \left\{ (\pi - \sigma) \cos(k\sigma) \cos(l\sigma) - \frac{l^2}{k(k^2 - l^2)} \sin(k\sigma) \cos(l\sigma) + \frac{k^2}{l(k^2 - l^2)} \cos(k\sigma) \sin(l\sigma) \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

In dem in II schon ausführlich behandelten Spezialfall  $k=1, l=2$  wird dies:

$$(W_0)_{12} = \frac{2}{\pi a} \left\{ (\pi - \sigma) + \frac{2}{3} \sin 2\sigma - \frac{1}{12} \sin 4\sigma \right\},$$

$$(W_1)_{12} = \frac{2}{\pi a} \left\{ (\pi - \sigma) \cos \sigma \cos 2\sigma + \frac{4}{3} \sin \sigma \cos 2\sigma - \frac{1}{6} \cos \sigma \sin 2\sigma \right\}. \quad (13)$$

Der Verlauf von  $W_0$ ,  $(W_0 + W_1)$  und  $(W_0 - W_1)$  nach (13) ist in Abb. 5 dargestellt. Wegen der Normierung haben alle 3 Kurven den Flächeninhalt 1. Wie schon früher vermutet, hat die Kurve  $(W_0 + W_1)$  für den Singulett-Zustand ihr Maximum beim Abstand Null der Elektronen und fällt so steil ab,

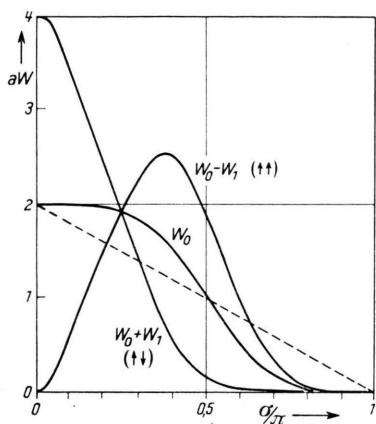


Abb. 5. Abstandsverteilung der beiden Elektronen im ersten angeregten Singulett- ( $W_0 + W_1$ ) und im Triplett-Grundzustand ( $W_0 - W_1$ ).

daß kaum 1% Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß die beiden Elektronen einen Abstand von mehr als der Hälfte der Breite des Potentialkastens haben. Dagegen ist im Triplett-Zustand die Wahrscheinlichkeit für verschwindenden Abstand

gerade Null und das Maximum der Wahrscheinlichkeit liegt bei einem Abstand von 37% der Kastenbreite.

Der sehr rasche Abfall von  $W_0$  und erst recht von  $(W_0 + W_1)$  bei Annäherung von  $|s|$  an  $a$  liegt daran, daß nach (13) an der Stelle  $|s|=a$  bzw.  $\sigma=\pi$  die Funktion  $W_0$  von 5. Ordnung,  $(W_0 + W_1)$  sogar von 9. Ordnung verschwindet. Eine Reihenentwicklung von (13) an der Stelle  $\sigma=\pi$  ergibt nämlich

$$\begin{aligned} \pi a (W_0)_{12} &= \frac{16}{15} (\pi - \sigma)^5 - \frac{32}{63} (\pi - \sigma)^7 + \frac{16}{135} (\pi - \sigma)^9 - \dots, \\ \pi a (W_1)_{12} &= -\frac{16}{15} (\pi - \sigma)^5 + \frac{32}{63} (\pi - \sigma)^7 - \frac{94}{945} (\pi - \sigma)^9 + \dots, \\ \pi a (W_0 + W_1)_{12} &= \frac{2}{105} (\pi - \sigma)^9 + \dots. \end{aligned} \quad (14)$$

Bei höher angeregten Zuständen treten auch in  $W_0$  und  $W_1$  immer kurzwellige Oszillationen auf. Für  $k \gg 1, l \gg 1$  und  $|k-l| \gg 1$  werden zudem die Faktoren der 2. und 3. Glieder in  $W_0$  und  $W_1$  nach (12) sehr klein, so daß sich beide im wesentlichen auf die ersten Glieder reduzieren. Diese ergeben für  $(W_0 \pm W_1)$  die Gerade  $2(\pi - \sigma)/\pi a$ , die in Abb. 5 gestrichelt eingezeichnet ist, überlagert von sehr kurzweligen Oszillationen mit dem Mittelwert Null. Führt man also auch für die Abstandsmessung eine Unschärfe ein, welche ausreicht, die Oszillationen auszubügeln, so verläuft die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Abstandes wie die gestrichelte Gerade; die Wahrscheinlichkeitsdichte nimmt sowohl im Singulett- wie im Triplett-Zustand vom Abstand 0 bis zum Abstand  $a$  linear auf Null ab. Dies ist gerade der Verlauf, den man auch für zwei klassisch mit konstanter Geschwindigkeit ohne Ortskorrelation hin- und herfliegende Massenpunkte erhalten würde.