

Systeme identischer Teilchen, Fermionen und Bosonen

Helium-Atom

4. Systeme identischer Teilchen

4.1. Austauschentartung

Zwei Teilchen bezeichnen wir als identisch, wenn alle ihre Eigenschaften und Quantenzahlen (Masse, Ladung, Spin, ...) gleich sind, z.B. zwei Elektronen oder zwei Photonen (Elektron und Positron sind nicht identisch wegen entgegengesetzter Ladung).

In der klassischen Physik bewegt sich jedes Teilchen auf einer wohl definierten Bahn, man kann identische Teilchen einfach durchnummerieren. In der QM gibt es keine festen Bahnen, sondern Wellenfunktionen, die sich überlappen können. Eine Nummerierung wäre nicht mehr eindeutig.

Beispiel System von zwei Elektronen im Heliumatom, Spin zunächst vernachlässigt:

$$H(1,2) = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} + e\phi(\vec{r}_1) + e\phi(\vec{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\phi(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|} \quad (Z=2)$$

Da die Elektronen identisch sind, gilt

$$H(1,2) = H(2,1) \quad (\text{Permutations-Symmetrie})$$

Sei $\Psi(1,2)$ Eigenfunktion von $H(1,2)$
mit Energie E_{12} .

Aus der Permutations-Symmetrie folgt,
daß auch $\Psi(2,1)$ eine Eigenfunktion
zu $H(1,2)$ mit der gleichen Energie sein
muß.

Dies nennt man auch **Austauschentartung** (gleiche
Energie)

Jede Linearkombination $\alpha \Psi(1,2) + \beta \Psi(2,1)$

wäre im Prinzip Eigenfunktion, solange gilt $\alpha^2 + \beta^2 = 1$.

Es gilt jedoch nicht notwendigerweise $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$.

Damit würden physikalische Größen aber von alpha und beta
abhängen. Daraus schließen wir, dass unsere Beschreibung nicht
adäquat ist. Was fehlt, wird auch **Symmetrisierungspostulat** genannt,
oder **Spin-Statistics-Theorem**:

Zustände, die aus identischen Bosonen zusammengesetzt sind, müssen total symmetrisch unter Permutation der Teilchen sein, Zustände aus Fermionen total antisymmetrisch.

Bosonen haben ganzzahligen Spin (z.B. Photon: Spin 1, Higgs Boson: Spin 0), Fermionen haben halbzahligen Spin (z.B. Elektronen, quarks).

Das Spin-Statistics-Theorem kann aus der Forderung nach einer Lorentz-invarianten Beschreibung in der Quantenfeldtheorie hergeleitet werden.

Das Pauli-Prinzip ist im Symmetrisierungspostulat enthalten.

Damit gibt es also bei zwei identischen Bosonen

nur die Lösung
$$\Psi_S(1,2) = \Psi(1,2) + \Psi(2,1),$$

(entsprechend
normiert)

bei zwei identischen Fermionen nur

$$\Psi_A(1,2) = \Psi(1,2) - \Psi(2,1),$$

also
$$\Psi_S^A(2,1) = \pm \Psi_S^A(1,2)$$

(modulo
Normierung)

Definieren wir den Permutationsoperator

$$P_{1 \leftrightarrow 2} \text{ durch } P_{1 \leftrightarrow 2} \Psi(1, 2) = \Psi(2, 1),$$

$$\text{so gilt } P_{1 \leftrightarrow 2} \Psi_A^{\pm}(1, 2) = \pm \Psi_A^{\pm}(1, 2)$$

Die Permutations-Symmetrie der Wellenfunktion ist zeitunabhängig, also eine Erhaltungsgröße, deshalb gilt

$$[P_{1 \leftrightarrow 2}, H] = 0$$

4.2. N identische Teilchen, Fermionen und Bosonen

Hamilton-Operator: $H(1, 2, \dots, N)$

ist invariant unter Vertauschung

zweier beliebiges Teilchen:

$$H(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = H(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

Die Anzahl der möglichen Permutationen ist $N!$

Naiv würde man also erwarten, daß die Eigenzustände von H $N!$ -fach entartet sind.

Wir zeigen nun, daß dies nicht der Fall ist.

Sei $P_{i \leftrightarrow j}$ der Permutationsoperator, welcher i und j vertauscht:

$$P_{i \leftrightarrow j} \Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

Es gilt $P_{i \leftrightarrow j}^2 = 1 \rightarrow$ Eigenwerte $\lambda = \pm 1$.

Es gibt $\frac{N(N-1)}{2}$ solcher Operatoren.

Wegen $[H, P_{i \leftrightarrow j}] = 0$ kann man

versuchen, Eigenfunktionen von H zu finden,
die auch Eigenfunktionen zu allen $P_{i \leftrightarrow j}$
sind. Dies ist aber nicht möglich!

Grund: nicht alle $P_{i \leftrightarrow j}$ kommutieren.

Z. B. gilt:

$$P_{i \leftrightarrow j} P_{i \leftrightarrow k} \psi(\dots, i, \dots, j, \dots, k) = \psi(\dots, k, \dots, i, \dots, j, \dots)$$

$$P_{i \leftrightarrow k} P_{i \leftrightarrow j} \psi(\dots, i, \dots, j, \dots, k) = \psi(\dots, j, \dots, k, \dots, i, \dots)$$

$$\Rightarrow [P_{i \leftrightarrow j}, P_{i \leftrightarrow k}] \neq 0$$

\Rightarrow keine vollständige Basis kommutierender
Observablen.

Wir können aber zeigen, daß es für beliebige N
immer zwei Funktionen gibt, die
Eigenfunktionen von allen $P_{i \leftrightarrow j}$ sind.

Beispiel 3 Teilchen, finde Eigenfunktionen:

$$P_{1 \leftrightarrow 2} \psi(123) = \lambda_3 \psi(123)$$

$$P_{1 \leftrightarrow 3} \psi(123) = \lambda_2 \psi(123)$$

$$P_{2 \leftrightarrow 3} \psi(123) = \lambda_1 \psi(123)$$

$$\text{Es gilt: } P_{1 \leftrightarrow 2} P_{1 \leftrightarrow 3} = P_{2 \leftrightarrow 3} P_{1 \leftrightarrow 2} = P_{1 \leftrightarrow 3} P_{2 \leftrightarrow 3}$$

$$\text{Wegen } P_{1 \leftrightarrow 2} P_{1 \leftrightarrow 3} \psi = P_{2 \leftrightarrow 3} P_{1 \leftrightarrow 2} \psi \text{ gilt}$$

$$\lambda_2 \lambda_3 = \lambda_3 \lambda_1 \Rightarrow \lambda_1 \stackrel{!}{=} \lambda_2 \quad (1)$$

Wegen $P_{2 \leftrightarrow 3} P_{1 \leftrightarrow 2} \Psi = P_{1 \leftrightarrow 3} P_{2 \leftrightarrow 3} \Psi$ gilt

$$\lambda_3 \lambda_1 = \lambda_1 \lambda_2 \Rightarrow \lambda_2 \stackrel{!}{=} \lambda_3 \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$$

Verallgemeinerung auf N Teilchen \rightarrow

$\Psi(12\dots N)$ kann nur dann Eigenfunktion von

allen $P_{i \leftrightarrow j}$ sein, wenn gilt

$$P_{i \leftrightarrow j} \Psi(12\dots N) = \lambda \Psi(12\dots N)$$

mit λ unabhängig von i, j .

Wegen $\lambda = \pm 1$ gilt also:

$\Psi(12\dots N)$ kann nur dann Eigenfunktion von allen $P_{i \leftrightarrow j}$ sein, wenn sie vollständig symmetrisch ($\lambda=1$) oder vollständig antisymmetrisch ($\lambda=-1$) ist.

Beispiel System von 2 identischen Teilchen,
die nicht wechselwirken:

$$H = H_0(1) + H_0(2) \quad \leftarrow \text{Teilchen-Label}$$

H_0 habe 2 mögliche Zustände mit Wellenfunktionen ϕ_1 und ϕ_2 .

Es ergeben sich 4 mögliche Kombinationen:

$$\phi_1(1)\phi_1(2), \phi_2(1)\phi_2(2), \phi_1(1)\phi_2(2), \phi_1(2)\phi_2(1)$$

Wir wissen aber, daß die Eigenfunktionen von H und $P_{1\leftrightarrow 2}$ nur vollständig symmetrisch oder vollständig antisymmetrisch sein können.

Deshalb ergeben sich im symmetrischen Fall 3 mögliche Eigenfunktionen (Triplet), im antisymmetrischen Fall nur eine mögliche Eigenfunktion (Singlett):

Symmetrisch:

$$\phi_1(1)\phi_1(2), \phi_2(1)\phi_2(2), \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1))$$

antisymmetrisch:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1))$$

Wir kennen 2 Arten von Teilchen:

Fermionen: Teilchen mit halbzahligem Spin

Bosonen: Teilchen mit ganzzahligem Spin

Für **Fermionen** muß die Gesamtwellenfunktion immer **antisymmetrisch** sein.

Für **Bosonen** muß die Gesamtwellenfunktion immer **symmetrisch** sein.

Man spricht von **Fermi-Dirac-Statistik** für Fermionen, **Bose-Einstein-Statistik** für Bosonen.

Folgerung für den Grundzustand eines Systems von N identischen Teilchen:

Hamiltonoperator für nicht-wechselwirkende Teilchen:

$$H = \sum_{i=1}^N H_0(i)$$

Die Energie-Eigenzustände seien E_{d_i} :

$$H_0(i) \psi_{d_i} = E_{d_i} \psi_{d_i}$$

Für N nicht-identische Teilchen wäre die Wellenfunktion des Systems

$$\psi_{\mathcal{L}}(1, 2, \dots, N) = \psi_{d_1}(1) \psi_{d_2}(2) \dots \psi_{d_N}(N)$$

also Teilchen 1 im Zustand α_1, \dots , Teilchen N im Zustand α_N und

$$H \Psi_{\alpha}^0(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N E_{\alpha_i} \Psi_{\alpha}^0(1, 2, \dots, N)$$

Für identische Teilchen kann $\Psi_{\alpha}^0(1, 2, \dots, N)$ aber keine Eigenfunktion sein, da sie keine speziellen Symmetrie-Eigenschaften hat. Wir müssen symmetrisieren bzw. antisymmetrisieren.

Symmetrische Wellenfunktion:

$$\Psi_S(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{Permutationen}} \Psi_{\alpha_1}(i_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(i_N)$$

Antisymmetrische Wellenfunktion:

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{Perm.}} \text{sign}(P) \Psi_{\alpha_1}(i_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(i_N)$$

Dabei ist $\text{sign}(P) = \begin{cases} 1 & \text{gerade Permutation} \\ -1 & \text{ungerade Permutation} \end{cases}$
(= ungerade Anzahl von Vertauschungen)

$\Psi_A(1, 2, \dots, N)$ kann auch als Determinante geschrieben werden:

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_1}(2) & \dots & \psi_{k_1}(N) \\ \psi_{k_2}(1) & & & \psi_{k_2}(N) \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_{k_N}(1) & \dots & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix}$$

Vertauschung von Teilchen i und j entspricht Vertauschung der Spalten i und j , und damit folgt die Antisymmetrie aus den Eigenschaften der Determinante.

Außerdem folgt: falls zwei oder mehr Zustände

gleich sind ($d_i = d_j$), gilt $\Psi_A = 0$.

Dies ist das

Pauli-Prinzip: In fermionischen Systemen kann es keine zwei Teilchen in identischen Quantenzuständen geben.

Grundzustand: für ein Teilchen: Energie E_0

Bosonen: alle Teilchen können sich im Zustand mit Energie E_0 befinden
→ Gesamtenergie des Grundzustandes:

$$E = N \cdot E_0$$

Fermionen: E_0 kann nur einfach besetzt sein.

→ Grundzustandsenergie

$$E = E_0 + E_1 + \dots + E_{N-1}$$

Die Energie des höchsten besetzten Zustands im Grundzustand, E_{N-1} , wird auch **Fermi-Energie** genannt.

4.3. Beispiel Helium-Atom

$$H = H_1 + H_2 + V$$

$$H_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} ; \quad z=2$$

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Wir betrachten V als Störung und berechnen zunächst die Eigenfunktionen für $V=0$.

In nullter Ordnung Störungstheorie gilt

$$(H_1 + H_2) |\psi^{(0)}\rangle = E_{n_1, n_2}^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle$$

Ohne Berücksichtigung des Spins gilt

$$|\psi^{(0)}\rangle = |n_1 l_1 m_1\rangle \otimes |n_2 l_2 m_2\rangle$$

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)} \quad ; \quad E_{n_i} = -\frac{mc^2 \alpha^2 Z^2}{2 n_i^2}$$

Damit ergeben sich die Energieniveaus

n_1	n_2	$E(\text{eV})$
1	1	-108.6
1	2	-68.0
1	3	-60.4
1	∞	-54.4
2	2	-27.2

$(n_1, n_2) = (1, \infty)$ ist der einfach ionisierte Zustand.

Der Zustand $(1, \infty)$ ist kein gebundener Zustand.

Der Zustand $(2, 2)$ liegt energetisch höher als der Zustand $(1, \infty)$ und ist deshalb auch kein gebundener Zustand. Für Bindungszustände im Heliumatom muß also mindestens ein Elektron die Hauptquantenzahl 1 haben.

Berücksichtigung der Spin-Wellenfunktion:

Gesamtwellenfunktion der beiden Elektronen muß antisymmetrisch sein, setzt sich zusammen aus Ortswellenfunktion und Spin-Wellenfunktion.

Die Spin-Wellenfunktion ist entweder symmetrisch: Triplett,

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

oder antisymmetrische: Singlett,

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1+- -1-+)$$

Damit ergeben sich zwei mögliche Kombinationen:

(a): $\psi_S \chi_{00}$ (Ortswellenfunktion symmetrisch,
Spin-Wellenfunktion antisymm.)

(b): $\psi_A \chi_{1, m_s}$ ($m_s \in \{-1, 0, 1\}$) (Ortswellenfunktion
antisymm., Spin-Wellenfunktion
symmetrisch)

ausgedrückt durch Eigenzustände $|n, l, m\rangle \otimes |S, m_s\rangle$:

(a): für $n_1 = 1$: $\psi_{n=1}^{\text{Singlett}} = |1, 0, 0\rangle \otimes |1, 0, 0\rangle \otimes \chi_{00}$

für ein $n_2 > 1$: $\psi_n^{\text{Singlett}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 0, 0\rangle \otimes |n_2, l_2, m_2\rangle + |n_1, l_1, m_1\rangle \otimes |1, 0, 0\rangle) \otimes \chi_{00}$

Fall (a) nennt man auch Parahelium.

(b): für ein $n_i > 1$:

$$\Psi_n^{\text{Triplet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle \otimes |n_2 l_2 m_2\rangle - |n_2 l_2 m_2\rangle \otimes |100\rangle) \otimes \chi_{1, m_s}$$

Der Fall, daß beide $n_i = 1$ sind, kann nicht auftreten wegen der Antisymmetrie der Ortswellenfunktion.

Fall (b) nennt man auch **Orthohelium**.

Die Abwesenheit des Triplet-Zustandes für ($n_1 l_1 m_1 = 100$ und $n_2 l_2 m_2 = 100$) war im Bohrschen Modell nicht erklärbar.

Das Orthohelium passte besser in das Bohrsche Modell, deshalb der Name "Orthohelium", während die Spin-Singlett-Eigenschaft von Parahelium erst später durch das Pauli-Prinzip erklärt werden konnte.

Nun betrachten wir $V \neq 0$ in 1. Ordnung

Störungstheorie:

Grundzustand:

$$\Delta E = \langle 100 | \otimes \langle 100 | V | 100 \rangle \otimes | 100 \rangle$$

$$= \alpha \cdot \hbar c \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\psi_{100}(r_1)|^2 |\psi_{100}(r_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\text{mit } \psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} :$$

$$\Delta E = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{1}{\pi^2} \alpha \cdot \hbar c \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}}$$

$$\underbrace{\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}$$

$$(4\pi)^2 \frac{1}{\max(r_1, r_2)}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \alpha \cdot \hbar c ; \quad a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m c} ; \quad \int_0^\infty dr r^b e^{-\frac{2Zr}{a_0}} = \frac{\Gamma(1+b)}{2^{1+b}} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^{1+b}$$

Nebenrechnung:

$$I_1 = \int_0^{\infty} dt_1 t_1^2 e^{-2Z \frac{t_1}{a_0}} \frac{1}{\max(t_1, t_2)} =$$

$$\frac{1}{4t_2} \frac{a_0^3}{Z^3} (1 - e^{-2Z \frac{t_2}{a_0}}) - \frac{1}{4} \frac{a_0^2}{Z^2} e^{-2Z \frac{t_2}{a_0}}$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} dt_2 t_2^2 e^{-2Z \frac{t_2}{a_0}} I_1$$

$$= \frac{5}{128} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^5$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{5}{8} \cdot \frac{Z}{a_0} \cdot \hbar \cdot c$$

$$= \frac{5}{4} \cdot Z \cdot \frac{mc^2}{2} \cdot \alpha^2$$

$$1 \text{ Rydberg} = \frac{mc^2}{2} \alpha^2 = -E_1 \text{ des H-Atoms}$$

$$\approx -13.6 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{5}{2} \text{ Rydberg} = 34 \text{ eV}$$

(Ry)

Gesamtenergie des Grundzustandes:

$$E_{1,1} = E_{1,1}^{(0)} + \Delta E = -8 \text{ Ry} + 2.5 \text{ Ry}$$
$$\approx -74.8 \text{ eV}$$

experimentell: $E_{1,1} \approx -78.98 \text{ eV}$

V als kleine Störung zu betrachten ist also keine besonders gute Näherung.

Angeregte Zustände

Wir betrachten wieder 1. Ordnung Störungstheorie.

Die Energie der Singlett-Zustände mit einem

Elektron im Zustand n, l, m wird mit

$\Delta E_{n,l}^S$ bezeichnet, die der Triplet-Zustände mit

$\Delta E_{n,l}^T$. Es gilt

$$\Delta E_{n,l}^{S/T} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\left| \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2) \psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right|^2$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right. \\ \left. \pm \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \psi_{100}(\vec{r}_2) \psi_{nlm}(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\}$$

$$= : J_{n,e} \pm K_{n,e} \quad (*)$$

$J_{n,e}$ kann als Wechselwirkung zwischen zwei Ladungsverteilungen interpretiert werden.

$K_{n,e}$ hat keine klassische Entsprechung.

Es ist der "Austauschterm", der von der Symmetrisierung / Antisymmetrisierung der Wellenfunktion kommt.

Bemerkung:

Wegen $[\vec{L}, \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}] = 0$ ($\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ totaler Bahndrehimpuls)

hängt (*) nicht von m ab.

Es genügt also, $m=0$ zu betrachten.

Außerdem findet man für beliebige n, l ,
daß $K_{n,l} > 0$.

Im Grundzustand $n_1=1, n_2=1, l=0$
kann die Ortswellenfunktion nur
symmetrisch sein, deshalb muß die
Spin-Wellenfunktion antisymmetrisch
sein \rightarrow Parahelium (Spin-Singlett)

Für $n_1=1, n_2=2$ sind Spin-Singlett ($S=0$)
oder Spin-Triplett ($S=1$), also Parahelium
oder Orthohelium möglich.

Wegen $K_{n,l} > 0$ sind die Zustände
in Parahelium energetisch höher
als in Orthohelium.

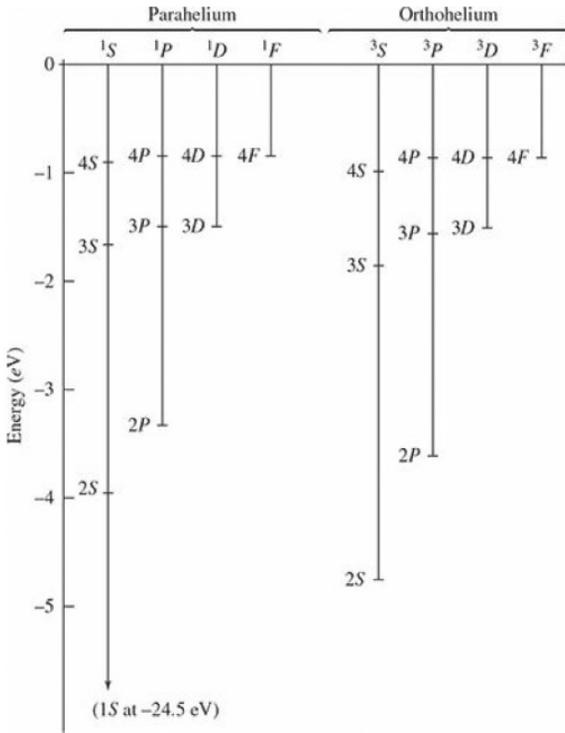


Figure 5.1: Energy level diagram for helium (the notation is explained in Section 5.2.2). Note that parahelium energies are uniformly higher than their orthohelium counterparts. The numerical values on the vertical scale are relative to the ground state of ionized helium (He^+): $4 \times (-13.6) \text{ eV} = -54.4 \text{ eV}$; to get the *total* energy of the state, subtract 54.4 eV.

source: Chegg

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\sim \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \text{ haben wir}$$

bisher vernachlässigt.

Wegen $S=0$ werden die Niveaus im Parahelium dadurch nicht aufgespalten, die Niveaus im Orthohelium dagegen dreifach $(2S+1)$ für $L > 0$.