7. Identische Teilchen; Pauliprinzip

(identisch $\equiv$ ununterscheidbar)

- $\longrightarrow$ wir betrachten nun Systeme mit mehreren identischen Teilchen (d.h. T. mit derselben Masse, Ladung, usw.); z.B. Atom mit vielen e^-
- $\longrightarrow$ klass. Mechanik: Teilchen sind unterscheidbar, weil jedes seine eigene Bahn hat [Abb: Bahnen]
- $\longrightarrow$ QM ist fundamental verschieden: Ort und Impuls können nicht gleichzeitig genau best. werden! [Abb: Bereiche]
- $\longrightarrow$ diese Tatsache hat wichtige physikalische Konsequenzen
  mathem. Beschreibung $\hat{H} = \hat{H}(\hat{\vec{p}}_1, \hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{S}}_1; \cdots; \hat{\vec{p}}_N, \hat{\vec{r}}_N, \hat{\vec{S}}_N)$

$$|\psi\rangle = |1; \cdots; N\rangle$$

Paarvertauschungs-Operator: $\hat{P}_{ij}|\cdots; i; \cdots; j; \cdots\rangle \equiv |\cdots; j; \cdots; i; \cdots\rangle$
es gilt $\hat{P}_{ij}^2 = 1$, also $\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij}$

ein System ist **symmetrisch**, falls $|\psi\rangle$ und $|\psi'\rangle = \hat{P}_{ij}|\psi\rangle$
dieselbe Gleichung erfüllen (vgl. §5):

$$\begin{aligned}
&i\hbar\partial_t \hat{P}_{ij}|\psi\rangle = \hat{H}\hat{P}_{ij}|\psi\rangle \quad \text{und} \quad i\hbar\partial_t|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \\
&\Rightarrow \hat{P}_{ij}^{-1}\hat{H}\hat{P}_{ij} = \hat{H} \\
&\Leftrightarrow [\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0
\end{aligned}$$

unter welchen Voraussetzungen ist dies der Fall?

$$\begin{aligned}
0 &= [\hat{H}(i,j)\hat{P}_{ij} - \hat{P}_{ij}\hat{H}(i,j)]|i,j\rangle = [\hat{H}(i,j) - \hat{H}(j,i)]|j,i\rangle \\
\Leftrightarrow &\quad \hat{H}(i,j) \stackrel{!}{=} \hat{H}(j,i)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{also z.B. für } \hat{H} &= \cdots + \frac{\hat{\vec{p}}_i^{\,2}}{2m_e} + \frac{\hat{\vec{p}}_j^{\,2}}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j|} + \cdots \\
\text{oder für } \hat{H} &= T(\hat{\vec{p}}_1, \cdots, \hat{\vec{p}}_N) + V(\hat{\vec{r}}_1, \cdots, \hat{\vec{r}}_N) \\
&= \sum_i T(\hat{\vec{p}}_i) + \sum_{i,j} V(|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j|)
\end{aligned}$$

Bem.:

- $[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0 \quad \Rightarrow$ Energie-EZ können als EZ von $\hat{P}_{ij}$ gewählt werden.
  $\rightarrow$ der EW von $\hat{P}_{ij}$ ist eine Erhaltungsgröße
- mögliche Eigenwerte: $\hat{P}_{ij}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$
  es gilt $|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = \hat{P}_{ij}^2|\psi\rangle = \lambda^2|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad \lambda \overset{!}{=} \pm 1$
  $\lambda = +1$: symm. Zustände $|\cdots; j; \cdots; i; \cdots\rangle = +|\cdots; i; \cdots; j; \cdots\rangle$
  $\lambda = -1$: antisy. Zustände $|\cdots; j; \cdots; i; \cdots\rangle = -|\cdots; i; \cdots; j; \cdots\rangle$
- kann man jeweils sy/antisy Zustände <u>wählen</u>?
  $\rightarrow$ in der Natur gibt es keine Möglichkeit für eine Wahl;

  es gibt einfach zwei Arten von Teilchen:

  Bosonen (z.B. Photonen): $\lambda = +1$

  Fermionen (z.B. Elektronen): $\lambda = -1$
- es gibt ein tiefes Naturgesetz, das "**Spin-Statistik-Theorem**", dessen Beweis allerdings erst mit Hilfe relativistischer Quantenfeldtheorie gegeben werden kann [W. Pauli, 1940]:

  Spin ganzzahlig $\Leftrightarrow$ Boson

  Spin halbzahlig $\Leftrightarrow$ Fermion

Bsp: N unabhängige Fermionen
($\approx e^-$ im Atom oder Molekül?)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_1(\hat{\vec{p}}_i, \hat{\vec{r}}_i) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_1(\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{r}}) = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}})$$

$\rightarrow$ also keine direkten Ww'n wie $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$, bzw solche Ww'n als **Störung** behandelt

Einteilchen-Wellenfkt: $\hat{H}_1\psi_n(\vec{r}, s_3) = E_n\psi_n(\vec{r}, s_3)$

$\rightarrow$ eine mögliche Mehrteilchen-Lösung wäre dann

$$\psi(1, \cdots, N) = \psi_{n_1}(1)\psi_{n_2}(2)\cdots\psi_{n_N}(N)$$

$$\hat{H}\psi = (E_{n_1} + E_{n_2} + \cdots + E_{n_N})\psi$$

diese Lsg ist aber nicht antisymmetrisch!

$\rightarrow$ die antisymmetrische Lsg: "**Slater - Determinante**"

$$\psi(1,\cdots,N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\det\begin{pmatrix}\psi_{n_1}(1) & \psi_{n_1}(2) & \cdots & \psi_{n_1}(N)\\ \psi_{n_2}(1) & \psi_{n_2}(2) & & \\ \vdots & & \ddots & \\ \psi_{n_N}(1) & & & \psi_{n_N}(N)\end{pmatrix}$$

Bem.:

- falls ein Zustand zweimal auftaucht ($n_i=n_j$), ist $\psi=0$.
  d.h. es gilt das **Pauli-Verbot** [1925]:
  alle Fermionen sind in verscheidenen Zuständen

  $\Rightarrow$ Periodensystem der Elemente

- es gilt $\psi=0$ auch, wenn "$1=2$", d.h. wenn $\vec{r}_1=\vec{r}_2$ und $s_3^{(1)}=s_3^{(2)}$ ist. Also vermeiden zwei Fermionen einander, als gäbe es eine abstoßende Ww!

Anwendung: Heliumgrundzustand in dieser Näherung für $\hat{H}$?
$\rightarrow$ hier muss auch der Spinzustand betrachtet werden (obwohl in $\hat{H}$ keine Spins auftauchen).
$\rightarrow$ Addition von zwei Spin-$\frac{1}{2}$-Zuständen (vgl. Ü 33a)

$$\begin{aligned}|00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1+\rangle|2-\rangle-|2+\rangle|1-\rangle) && \text{antisy.}\\ |11\rangle &= |1+\rangle|2+\rangle && \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1+\rangle|2-\rangle+|2+\rangle||1-\rangle) && \text{symm.}\\ |1-1\rangle &= |1-\rangle|2-\rangle && \end{aligned}$$

es gibt also **zwei** Möglichkeiten einer antisymm. Wellenfkt.
($\psi=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\cdot\chi(\vec{s}_1,\vec{s}_2)$)
$\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)|00\rangle$ "Parahelium"
und z.B. $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{200}(\vec{r}_2)-\psi_{200}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)]|10\rangle$ "Orthohelium"
$\rightarrow$ die GZ-Energie von Parahelium ergibt sich als [s.Münster §18.4.2]

$$\begin{aligned}E &\approx \underbrace{-2Z^2\times 13.6\,\mathrm{eV}}_{Z=2\,,\,E_0\approx-108.8\,\mathrm{eV}}+\underbrace{\langle\phi_0|\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}|\phi_0\rangle}_{gE_0^{(1)}>0\,,\,\approx 34\,\mathrm{eV}}+\cdots\\ &\approx -78.975\,\mathrm{eV}\quad\text{(experimentell)}\end{aligned}$$

Bem.:

- höhere Ordnungen der Stö geben systematisch bessere Ergebnisse, z.B. (2./3./4.) Ordn. $\rightarrow$ (-79,1 / -78,97 / -78, 9763) eV
- alternativ: Variationsverfahren ...

  Erinnerung S. 65: hatten mit $\psi \sim e^{-br_1}e^{-br_2}$ mittels b-Optimierung $E_\psi \approx -77.5$ eV als obere Schranke bekommen ($b_{\text{opt}} = \frac{27}{32}\frac{2}{a}$)

$$\Big[\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r)Y_{00}(\theta,\psi) = 2(\frac{2}{a})^{3/2}e^{-2r/a}$$

$$\Rightarrow \text{Parahelium}: \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3}e^{-2(r_1+r_2)/a}\Big]$$