

Vorlesung 21

Identische Teilchen und das Pauli-Prinzip

Identische Teilchen: Jede Art von Teilchen in der Natur definieren wir durch ihre Eigenschaften, z.B. Massen, Spins, Ladungen usw. Das bedeutet, dass wir Teilchen einer bestimmten Art voneinander prinzipiell nicht unterscheiden können. Diese Bemerkung muss bestimmte Konsequenzen in Quantenmechanik haben, die wir jetzt diskutieren wollen.

Als Beispiel betrachten wir zwei “Elektronen” (der Spin wird vernachlässigt) in einem Heliumatom. Der Hamiltonoperator lautet

$$H(1, 2) = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} + e\varphi(\vec{r}_1) + e\varphi(\vec{r}_2) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (1)$$

Weil Elektronen identisch sind, gilt offensichtlich

$$H(2, 1) = H(1, 2). \quad (2)$$

Wir können diese Gleichung als eine Permutationssymmetrie interpretieren. Falls die Wellenfunktion $\Psi(1, 2)$ die Eigenfunktion von $H(1, 2)$ mit der Energie E_{12} ist, bedeutet die Permutationssymmetrie, dass auch eine Wellenfunktion $\Psi(2, 1)$ eine Eigenfunktion von $H(1, 2)$ mit der gleichen Energie ist. Natürlich muss die Wellenfunktion nicht notwendigerweise auch symmetrisch sein, d.h. im Allgemeinen ist $\Psi(1, 2) \neq \Psi(2, 1)$.

In Quantenmechanik können wir verschiedene Linearkombinationen von Lösungen bilden, sodass

$$\Psi_S(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1), \quad \text{und} \quad \Psi_A(1, 2) = \Psi(1, 2) - \Psi(2, 1) \quad (3)$$

auch Lösungen mit der Energie E_{12} sind. Allerdings haben $\Psi_{S,A}(1, 2)$ bestimmte Eigenschaften unter Permutationen

$$\Psi_{S,A}(1, 2) = \pm \Psi_{S,A}(2, 1). \quad (4)$$

Dementsprechend bezeichnen wir $\Psi_S(1, 2)$ als symmetrische und $\Psi_{2,1}$ anti-symmetrische Lösung unter Permutationen.

Die Permutationssymmetrie der Wellenfunktion ist zeitunabhängig (wir sehen, dass die Wellenfunktionen $\Psi_{S,A}$ orthogonal sind) und ist deswegen eine Erhaltungsgröße. Für jede Erhaltungsgröße sollte ein Operator existieren, der mit dem Hamiltonoperator kommutiert. In diesem Fall ist der entsprechende Operator ein Vertauschungsoperator $\hat{P}_{1 \leftrightarrow 2}$. Es gilt

$$\hat{P}_{1 \leftrightarrow 2} H = H \hat{P}_{1 \leftrightarrow 2}. \quad (5)$$

Es ist auch klar, dass $\hat{P}_{1 \leftrightarrow 2}^2 = 1$ ist und deswegen alle Eigenwerte von $\hat{P}_{1 \leftrightarrow 2}$ gleich ± 1 sind.

Wenn wir diesen Operator auf die Wellenfunktion anwenden, bekommen wir

$$\hat{P}_{1\leftrightarrow 2}\Psi(1, 2) = \Psi(2, 1), \quad \hat{P}_{1\leftrightarrow 2}\Psi_S(1, 2) = \Psi_S(1, 2), \quad \hat{P}_{1\leftrightarrow 2}\Psi_A(1, 2) = -\Psi_A(1, 2). \quad (6)$$

D.h. die symmetrische und anti-symmetrische Wellenfunktionen sind die Eigenfunktionen des Permutationsoperators.

Wir wollen jetzt N identische Teilchen betrachten. Der dazu gehörige Hamiltonoperator $H(1, 2, \dots, N)$ ist invariant unter der Permutation von zwei beliebigen Teilchen

$$H(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = H(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N). \quad (7)$$

Die Zahl aller möglichen Permutationen ist natürlich $N!$. Dass heißt man könnte naiv erwarten, dass die Eigenzustände des Hamiltonoperators $N!$ -fach entartet sind. Wir werden jetzt sehen, dass das nicht wirklich den Fall ist.

Wir führen die Permutationsoperatoren $\hat{P}_{i\leftrightarrow j}$ für jedes Paar der N Teilchen ein, sodass

$$\hat{P}_{i\leftrightarrow j}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N). \quad (8)$$

Es ist offensichtlich, dass es $N(N-1)/2$ solcher Operatoren gibt, dass für jeden davon $\hat{P}_{i\leftrightarrow j}^2 = 1$ gilt und dass alle Eigenwerte $\lambda = \pm 1$ sind.

Es ist klar, dass $[H, \hat{P}_{i\leftrightarrow j}] = 0$ und so kann man auf die Idee kommen, dass man eine Basis von Wellenfunktionen finden kann, die Eigenfunktionen sowohl von H als auch von *allen* $\hat{P}_{i\leftrightarrow j}$ -Operatoren sind und dass somit alle diese Operatoren gleichzeitig diagonalisierbar sind. Das ist aber unmöglich, weil nicht alle $\hat{P}_{i\leftrightarrow j}$ miteinander kommutieren. Um das zu zeigen, betrachten wir

$$\begin{aligned} \hat{P}_{i\leftrightarrow j} \hat{P}_{i\leftrightarrow k}\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots, k, \dots) &= \Psi(\dots, k, \dots, i, \dots, j, \dots), \\ \hat{P}_{i\leftrightarrow k} \hat{P}_{i\leftrightarrow j}\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots, k, \dots) &= \Psi(\dots, j, \dots, k, \dots, i, \dots). \end{aligned} \quad (9)$$

Das bedeutet, dass diese Operatoren nicht miteinander kommutieren

$$[\hat{P}_{i\leftrightarrow j}, \hat{P}_{i\leftrightarrow k}] \neq 0, \quad (10)$$

weshalb es nicht immer möglich ist, eine vollständige Basis von Funktionen zu finden, die simultan Eigenfunktionen von $\hat{P}_{i\leftrightarrow j}$ und $\hat{P}_{i\leftrightarrow k}$ sind. Wir können aber zeigen, dass es für beliebige N immer *zwei* Funktionen gibt, die Eigenfunktionen für alle Permutationsoperatoren $\hat{P}_{i\leftrightarrow j}$ sind.

Als Beispiel betrachten wir drei Teilchen und drei Vertauschungsoperatoren $\hat{P}_{1\leftrightarrow 2}$, $\hat{P}_{1\leftrightarrow 3}$, $\hat{P}_{2\leftrightarrow 3}$. Wir wollen eine Funktion finden, welche eine Eigenfunktion von diesen drei Operatoren ist

$$\begin{aligned} \hat{P}_{1\leftrightarrow 2}\Psi(1, 2, 3) &= \lambda_3\Psi(1, 2, 3), \\ \hat{P}_{1\leftrightarrow 3}\Psi(1, 2, 3) &= \lambda_2\Psi(1, 2, 3), \\ \hat{P}_{2\leftrightarrow 3}\Psi(1, 2, 3) &= \lambda_1\Psi(1, 2, 3). \end{aligned} \quad (11)$$

Es ist einfach zu zeigen, dass für die Vertauschungsoperatoren die folgenden Relationen gelten

$$\hat{P}_{i \leftrightarrow j} \hat{P}_{i \leftrightarrow k} = \hat{P}_{j \leftrightarrow k} \hat{P}_{i \leftrightarrow j} = \hat{P}_{i \leftrightarrow k} \hat{P}_{j \leftrightarrow k}. \quad (12)$$

Für drei Teilchen, bedeutet das

$$\hat{P}_{1 \leftrightarrow 2} \hat{P}_{1 \leftrightarrow 3} = \hat{P}_{2 \leftrightarrow 3} \hat{P}_{1 \leftrightarrow 2} = \hat{P}_{1 \leftrightarrow 3} \hat{P}_{2 \leftrightarrow 3}. \quad (13)$$

Jetzt können wir Gl. (13) und Gl. (11) kombinieren. Wir erhalten

$$\hat{P}_{1 \leftrightarrow 2} \hat{P}_{1 \leftrightarrow 3} \Psi = \hat{P}_{2 \leftrightarrow 3} \hat{P}_{1 \leftrightarrow 2} \Psi \Rightarrow \lambda_3 \lambda_2 = \lambda_1 \lambda_3 \Rightarrow \lambda_1 = \lambda_2. \quad (14)$$

Außerdem gilt

$$\hat{P}_{2 \leftrightarrow 3} \hat{P}_{1 \leftrightarrow 2} \Psi = \hat{P}_{1 \leftrightarrow 3} \hat{P}_{2 \leftrightarrow 3} \Psi \Rightarrow \lambda_1 \lambda_3 = \lambda_2 \lambda_1 \Rightarrow \lambda_2 = \lambda_3. \quad (15)$$

Wir sehen, dass Gl. (13) nur dann erfüllt werden kann, wenn alle Eigenwerte gleich sind

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3. \quad (16)$$

Wenn wir dieses Ergebnis verallgemeinern, kommen wir zum Schluss, dass eine Wellenfunktion $\Psi(1, 2, \dots, N)$ nur dann die Eigenfunktion von allen Vertauschungsoperatoren sein kann, falls für alle $\hat{P}_{i \leftrightarrow j}$ Folgendes stimmt

$$\hat{P}_{i \leftrightarrow j} \Psi(1, 2, \dots, N) = \lambda \Psi(1, 2, \dots, N), \quad (17)$$

wobei λ unabhängig von (ij) ist. Dass heißt, dass die Wellenfunktion nur dann eine Eigenfunktion von allen P_{ij} sein kann, wenn sie voll symmetrisch ($\lambda = 1$ in Gl.(17) oder voll anti-symmetrisch ($\lambda = -1$ in Gl.(17) ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das erste Teilchen in der Nähe von r_1 befindet, das zweite in der Nähe von r_2 usw., lautet

$$dw(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N. \quad (18)$$

Weil wir die Teilchen nicht unterscheiden können, muss die Wahrscheinlichkeit invariant unter *allen* möglichen Permutationen sein. Als wir gesehen haben, das ist nur möglich falls Ψ entweder voll symmetrisch oder voll anti-symmetrisch ist.

Als ein Beispiel betrachten wir ein System von zwei Teilchen. Die Teilchen wechselwirken nicht und der Hamiltonoperator lautet

$$H = H_0(1) + H_0(2). \quad (19)$$

Der Hamiltonoperator H_0 hat zwei Quantenzustände, die zwei Wellenfunktionen ϕ_1 und ϕ_2 entsprechen.

Wir konstruieren jetzt die Wellenfunktionen für den Hamiltonoperator H .

- Für zwei nicht identische Teilchen bekommen wir vier mögliche Zustände

$$\phi_1(1)\phi_1(2), \quad \phi_2(1)\phi_2(2), \quad \phi_1(1)\phi_2(2), \quad \phi_2(1)\phi_1(2). \quad (20)$$

- Für zwei identische Teilchen im symmetrischen Zustand haben wir drei Möglichkeiten

$$\phi_1(1)\phi_1(2), \quad \phi_2(1)\phi_2(2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)). \quad (21)$$

- Für zwei identische Teilchen im anti-symmetrischen Zustand gibt es nur eine Möglichkeit

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)). \quad (22)$$

Es ist wichtig, dass die Symmetrie der Wellenfunktion unter Permutationen die Zahl der möglichen Zustände stark beschränkt.

Es hat sich herausgestellt, dass in der Natur für jede gegebene Art von identischen Teilchen nur eine Permutationssymmetrie von Quantenzuständen erlaubt ist. Nämlich für Teilchen mit ganzzahligem Spin ("Bosonen") muss die *volle* Wellenfunktion symmetrisch sein; für Teilchen mit halbzahligem Spin ("Fermionen") muss die volle Wellenfunktion anti-symmetrisch sein. Dementsprechend spricht man von Fermi-Dirac Statistik für Fermionen und Bose-Einstein Statistik für Bosonen.

Das Pauli-Prinzip: Wir betrachten ein Quantensystem von N nicht-wechselwirkenden Teilchen. Den Hamiltonoperator schreiben wir dann als

$$H = \sum_{i=1}^N H_0(i). \quad (23)$$

Die Eigenzustände von $H_0(i)$ sind bekannt; die Schrödingergleichung lautet

$$H_0\psi_{\alpha_k} = E_{\alpha_k}\psi_{\alpha_k}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (24)$$

Die Energiezustände bezeichnen wir mit einem Label α_k .

Für N nicht-identische Teilchen können wir eine Wellenfunktion für das ganze System schreiben

$$\psi_{\vec{\alpha}}(1, 2, \dots, N) = \psi_{\alpha_1}(1) \psi_{\alpha_2}(2) \dots \psi_{\alpha_N}(N). \quad (25)$$

Diese Wellenfunktion bezeichnet den Zustand des Quantensystems, wobei das Teilchen eins im Zustand α_1 ist, das Teilchen zwei im Zustand α_2 usw. Es ist klar, dass diese Funktion eine Eigenfunktion von H ist

$$H\psi_{\vec{\alpha}}(1, 2, \dots, N) = \left(\sum_{i=1}^N E_{\alpha_i} \right) \psi_{\vec{\alpha}}(1, 2, \dots, N). \quad (26)$$

Für identische Teilchen ist die Wellenfunktion $\psi_{\vec{\alpha}}(1, 2, \dots, N)$ aber nicht akzeptabel, weil $\psi_{\vec{\alpha}}$ keine Symmetrie-Eigenschaften besitzt. Wir können die richtigen Wellenfunktionen konstruieren, indem wir mit $\psi_{\vec{\alpha}}(1, 2, \dots, N)$ anfangen und diese dann (anti)symmetrisieren.

Eine anti-symmetrische Wellenfunktion können wir als eine Determinante schreiben

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_1}(2) & \dots & \psi_{\alpha_1}(N) \\ \psi_{\alpha_2}(1) & \psi_{\alpha_2}(2) & \dots & \psi_{\alpha_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\alpha_N}(1) & \psi_{\alpha_N}(2) & \dots & \psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}. \quad (27)$$

In der Tat, falls wir nun in $\Psi_A(1, 2, \dots, N)$ das Teilchen i mit Teilchen j vertauschen, bekommen wir eine Determinante mit vertauschter i -ter und j -ter Spalte. Die Eigenschaften der Determinante ergeben dann

$$\Psi_A(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = (-1) \Psi_A(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (28)$$

für jedes Paar (i, j) . Das ist genau, was wir brauchen, um $\Psi_A(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$ als eine anti-symmetrische Funktion von N identischen Teilchen zu betrachten.

Wir sehen auch dass falls (mindestens) ein Paar von Zustände identisch sind $\alpha_i = \alpha_j$, ist $\Psi_A = 0$, sodass in Fermi-Systemen kann es keine zwei Teilchen in identischen Quantenzustände geben. Diese Bemerkung nennt man das Pauli-Prinzip.

Im Fall von symmetrischen Teilchen, schreiben wir die Wellenfunktion als

$$\Psi_S(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{perm}} \psi_{\alpha_1}(i_1) \dots \psi_{\alpha_N}(i_N), \quad (29)$$

wobei die Summe über alle möglichen Permutationen $P(1, 2, \dots, N) = (i_1, i_2, \dots, i_N)$ läuft.

Eine wichtige Konsequenz des Pauli-Prinzips ist, dass die Symmetrie der Wellenfunktion die räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung stark beeinflusst. Zum Beispiel ist es offensichtlich, dass die Wahrscheinlichkeit, dass zwei identische Teilchen bei einer anti-symmetrischen Wellenfunktion identische Koordinaten haben, Null ist, während dies für eine symmetrische Wellenfunktion nicht der Fall ist. Falls die Energie vom relativen Abstand der Teilchen abhängig ist, hat die Symmetrie der Wellenfunktion einen Einfluss auf die Energie des Quantenzustands.

Als konkretes Beispiel betrachten wir das Helium-Atom (ein Kern mit der Ladung $-Ze$, $Z = 2$, und zwei Elektronen). Der Hamiltonoperator lautet

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}. \quad (30)$$

Obwohl es in der Realität keine gute Näherung ist, betrachten wir den letzten Term als eine Störung. Der ungestörte Hamiltonoperator ist durch die Summe von zwei Hamiltonoperatoren gegeben. Deswegen können wir die Eigenwellenfunktionen als ein Produkt von zwei Ein-Teilchen-Wellenfunktionen schreiben.

Wir nehmen an, dass sich zwei Elektronen in zwei (räumlichen) Zuständen ν und ν' befinden; die zugehörigen Wellenfunktionen sind $\psi_\nu(\vec{r})$ und $\psi_{\nu'}(\vec{r})$. Die räumlichen Wellenfunktionen sind entweder symmetrisch oder anti-symmetrisch

$$\begin{aligned} \Psi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\nu(\vec{r}_1)\psi_{\nu'}(\vec{r}_2) \pm \psi_\nu(\vec{r}_2)\psi_{\nu'}(\vec{r}_1)), \\ \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_\nu(\vec{r}_1)\psi_{\nu'}(\vec{r}_2), \quad \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \quad \nu = \nu'. \end{aligned} \quad (31)$$

Die *totale* Wellenfunktion des Systems ist ein Produkt der räumlichen Wellenfunktion und der Spin-Wellenfunktion. Wie wir wissen, können zwei Elektronen entweder im $S = 1$ oder im $S = 0$ Zustand sein. Die Spin-Wellenfunktionen χ_{S,S_Z} sind symmetrisch ($S = 1$) oder anti-symmetrisch ($S = 0$). Weil die totale Wellenfunktion für Elektronen anti-symmetrisch sein soll, sind nur folgende Zustände

$$\Psi_S \chi_{00}, \quad \Psi_A \chi_{1,1}, \quad \Psi_A \chi_{1,0}, \quad \Psi_A \chi_{1,-1} \quad (32)$$

erlaubt.

Falls wir die Wechselwirkung zwischen Elektronen in Gl. (30) vernachlässigen, sind alle Zustände in Gl. (32) entartet. Wir möchten jetzt die Aufspaltung zwischen den verschiedenen Zuständen berechnen, falls wir diese Wechselwirkung berücksichtigen. Weil das Störpotential spin-unabhängig ist, spielen die Spin-Wellenfunktionen keine Rolle. In erster Ordnung der Störungstheorie, lautet die Energieverschiebung

$$\begin{aligned} \delta E_{S,A} &= \int d^3r_1 d^3r_2 \Psi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{S,A}(r_1, r_2) = K_{\nu\nu'} \pm J_{\nu\nu'}, \\ K_{\nu\nu'} &= \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi_\nu(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_{\nu'}(\vec{r}_2)|^2 \\ J_{\nu\nu'} &= \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_\nu(\vec{r}_1) \psi_{\nu'}(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_\nu(\vec{r}_2) \psi_{\nu'}(\vec{r}_2). \end{aligned} \quad (33)$$

Wir sehen, dass die Energieverschiebung von der Symmetrie der Wellenfunktion abhängig ist. Den Term $K_{\nu\nu'}$ können wir einfach interpretieren als die Wechselwirkung von zwei Ladungsverteilungen; dieser (im wesentlichen) klassische Term ist identisch für beide Zustände. Der Term $J_{\nu\nu'}$ erlaubt keine klassische Interpretation.

Wir sehen dann, dass die Energiezustände in Helium-Atom aufgespalten sind, in Abhängigkeit vom Gesamtspin. Für $S = 0(1)$ bekommen wir

$$\delta E_{S=0} = K_{\nu\nu'} + J_{\nu\nu'}, \quad \delta E_{S=1} = K_{\nu\nu'} - J_{\nu\nu'}. \quad (34)$$

Falls ν und ν' identisch sind, existiert nur die symmetrische Wellenfunktion und deswegen ist nur Spin Null erlaubt. Das Energieniveau ist verschoben um

$$\Delta E_{S=0} = K_{\nu\nu}, \quad \nu = \nu'. \quad (35)$$

Diese Diskussion können wir verwenden, um das Energiespektrum des Helium-Atoms zu beschreiben. Die Beschreibung ist natürlich nur quantitativ richtig weil elektromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen nicht viel kleiner ist als die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Kern.

Als Grundzustand können wir zwei Elektronen in einem $n = 1, L = 0$ Zustand betrachten. In dem Fall ist die räumliche Wellenfunktion symmetrisch und deswegen ist nur der $S = 0$ Zustand möglich. D.h. die Quantenzahlen des Grundzustandes des Heliumatoms sind $S = 0$ und $L = 0$. Wir erhalten den ersten angeregten Zustand, wenn wir ein Elektron im $n = 2$ Zustand betrachten und eines im $n = 1$. In diesem Fall sind beide Spin-Zustände $S = 0$ und $S = 1$ möglich. Man kann zeigen, dass in dem Fall $J > 0$ ist. Das bedeutet, dass $S = 0$ Zustände höhere Energie besitzen als $S = 1$ Zustände.