

10. Fermionen und Bosonen

10.1. Ununterscheidbare Teilchen

N-Teilchen-Hilbert-Raum ($N \in \mathbb{N}$):

$$\mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1}_{N \text{ mal}} \quad \text{für } N \text{ identische Teilchen}$$

N-Teilchen-Zustand (Ortsraumdarstellung):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \in \mathcal{H}_N$$

↑
Ortskoordinate bzgl.
1. Teilchen

Permutationsoperator:

$$P_{ij} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

(Vertauschung von i-ten und j-ten Teilchen)

Ununterscheidbarkeit:

$$P_{ij} \Psi \stackrel{!}{=} e^{i\varphi} \Psi \quad (\text{damit Messgrößen invariant sind})$$

Zweifache Vertauschung:

$$P_{ij}^2 \Psi \stackrel{!}{=} \Psi \quad (\text{da } P_{ij}^2 = \mathbb{1})$$

Also:

(96)

$$P_{ij} \psi = \pm \psi$$

Klassifizierung von Teilchen:

(1) Bosonen: $P_{ij} \psi = +\psi$ für alle i, j "total symmetrische Wellenfunktion"

Beispiel ($N=2$): $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$

(2) Fermionen: $P_{ij} \psi = -\psi$ für alle i, j "total antisymmetrische Wellenfkt."

Beispiel ($N=2$): $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$

Bemerkungen:

- Bosonen haben Spin $S = 0, 1, 2, \dots$

- Fermionen haben Spin $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 1, \dots$

("Spin-Statistik-Theorem" der relativistischen Quantenmechanik.)

- Gebundener Zustand aus n Fermionen ist effektiv ein Boson (Fermion), falls n gerade (ungerade)

Beispiele:

(a) H-Atom ($p+e$): Boson

(b) Deuterium ($p+n+e$): Fermion

10.2. Atome und das Pauli-Prinzip

Hilbert-Raum (2 identische Fermionen):

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$$

↑ 2-Teilchen-Hilbert-Raum ↑ 1-Teilchen-Hilbert-Raum

Basiszustände:

$$|i, j\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|i\rangle \otimes |j\rangle - |j\rangle \otimes |i\rangle) \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_1 = \text{lin} \{ |i\rangle \}$$

↑
1-Teilchen-Basis

Orbraum:

$$\Psi_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2) - \psi_j(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_2))$$

Pauli-Prinzip (i=j):

$|i, i\rangle = 0$ bzw. $\Psi_{ii}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, d.h. zwei Fermionen können sich nicht im gleichen Einteilchenzustand befinden

N-Teilchen-Basis (identische Fermionen):

$$\Psi_{i_1 i_2 \dots i_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{i_1}(\vec{r}_1) & \psi_{i_2}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{i_N}(\vec{r}_1) \\ \psi_{i_1}(\vec{r}_2) & \psi_{i_2}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{i_N}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{i_1}(\vec{r}_N) & \dots & \dots & \psi_{i_N}(\vec{r}_N) \end{pmatrix}$$

"Slater-Determinante"

Beispiel (N=2):

$$\Psi_{i_1 i_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \psi_{i_1}(\vec{r}_1) & \psi_{i_2}(\vec{r}_1) \\ \psi_{i_1}(\vec{r}_2) & \psi_{i_2}(\vec{r}_2) \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{i_1}(\vec{r}_1) \psi_{i_2}(\vec{r}_2) - \psi_{i_2}(\vec{r}_1) \psi_{i_1}(\vec{r}_2)) \quad \checkmark$$

Allgemeine Wellenfunktion:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i_1 i_2 \dots i_N} c_{i_1 i_2 \dots i_N} \psi_{i_1 i_2 \dots i_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

↑
Entwicklungskoeffizienten

Hamilton-Operator für Atome mit Z Elektronen (ruhend Kern):

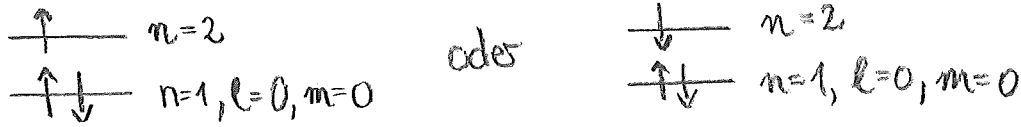
$$\hat{H} = \sum_{n=1}^Z \frac{\hat{p}_n^2}{2m} - \underbrace{\sum_{n=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_n|}}_{\text{Elektron-Kern-Wechselwirkung}} + \underbrace{\sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_n - \vec{r}_m|}}_{\text{Elektron-Elektron-Wechselwirkung}}$$

Nullte Näherung (Vernachlässigung der e⁻-e⁻-Wechselwirkung):

- Grundzustand: Slater-Determinante der Z energetisch niedrigsten 1-Teilchen-Zustände ("besetzte Zustände")
- Grundzustandsenergie: Summe der entsprechenden 1-Teilchen-Energien

Beispiel (Lithium, $Z=3$):

- 1-Teilchen-Zustände:



- Grundzustandsenergie:

$$\begin{aligned} E_{\text{Li}} &= -Z^2 E_R \left(\frac{2}{n^2} \Big|_{n=1} + \frac{1}{n^2} \Big|_{n=2} \right) \\ &= -9 E_R \left(2 + \frac{1}{4} \right) \\ &= -\frac{81}{4} E_R \end{aligned}$$

Realistischere Näherungen:

- (1) "Abgeschnittenes" Coulomb-Potential: $Q_{\text{Kern}}(n>1) = (Z - \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Anzahl der Elektronen} \\ \text{in "inneren Schalen"}}}{Z'(n)}})e$

(2) Variationsprinzip: $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix}$ mit

$$\varphi_j(\vec{r}) = \sum c_i^{(j)} \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{Variationsansatz})$$

↑
1-Teilchen-Zustände

Grundzustandsenergie:

$$E_0 \approx \min_{\{c_i^{(j)}\}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

10.3. Zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen

Separation von Orbital- und Spin-Anteil:

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Psi \rangle = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |\sigma_1 \sigma_2\rangle \quad \text{mit } |\sigma_1 \sigma_2\rangle \equiv |\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle, \sigma_{1,2} = \uparrow, \downarrow$$

Gesamt-Spin-Operator:

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

↙ ↘
1-Teilchen-Spin-Operator

Eigenzustände:

$$(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle$$

$$(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$$

Mögliche Spinzustände:

Singulett $j=0$:	$ 0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$
Triplet $j=1$:	$ 1,-1\rangle = \downarrow\downarrow\rangle$
	$ 1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$
	$ 1,1\rangle = \uparrow\uparrow\rangle$

antisymmetrisch

} symmetrisch

Gesamtwellenfunktion:

101

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Psi \rangle = \Psi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | 0, 0 \rangle + \sum_{m=-1, 0, 1} \Psi_m^{(t)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | 1, m \rangle$$

Antisymmetrie unter simultaner Vertauschung $(\vec{r}_1, \sigma_1) \leftrightarrow (\vec{r}_2, \sigma_2)$:

Singulett: $\Psi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi^{(s)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ symmetrisch

Triplet: $\Psi_m^{(t)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi_m^{(t)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ antisymmetrisch

Folgerung:

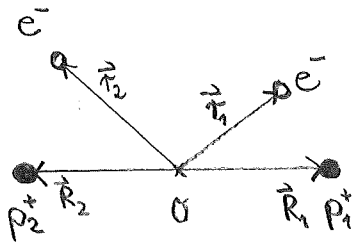
$$\Psi_m^{(t)}(\vec{r}, \vec{r}) = 0 \quad \text{für } \vec{r} = \vec{r}_1 = \vec{r}_2$$

Beispiel (2 Elektronen):

$$\text{Coulomb-Abstoßung: } \langle \Psi_m^{(t)} | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \Psi_m^{(t)} \rangle < \langle \Psi^{(s)} | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \Psi^{(s)} \rangle$$

\Rightarrow Grundzustand ist ein Triplet-Zustand ("Hund'sche Regel")

H_2 -Molekül:



Born-Oppenheimer-Näherung:

$$\vec{R}_{1/2} = \pm \frac{\vec{R}}{2} \quad \text{fest} \quad (m_e \ll m_p)$$

2-Elektronen-Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i + \frac{\vec{R}}{2}|} + \frac{1}{|\vec{r}_i - \frac{\vec{R}}{2}|} \right)$$

Variationsansatz (1-Teilchen-Wellenfunktion):

$$\Psi(\vec{r}) = c_1 \Psi_{100}(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}) + c_2 \Psi_{100}(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2})$$

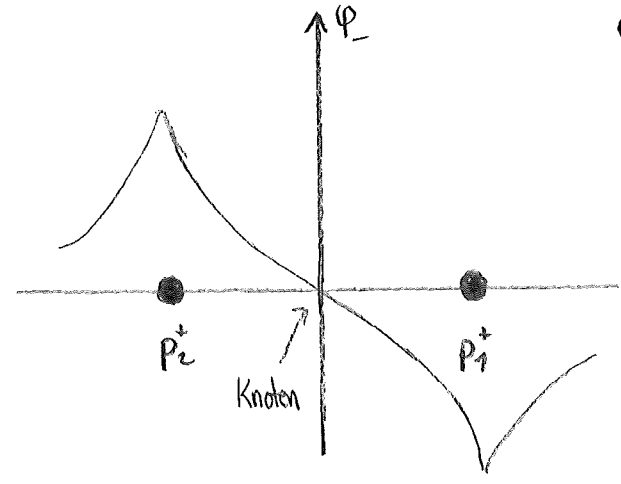
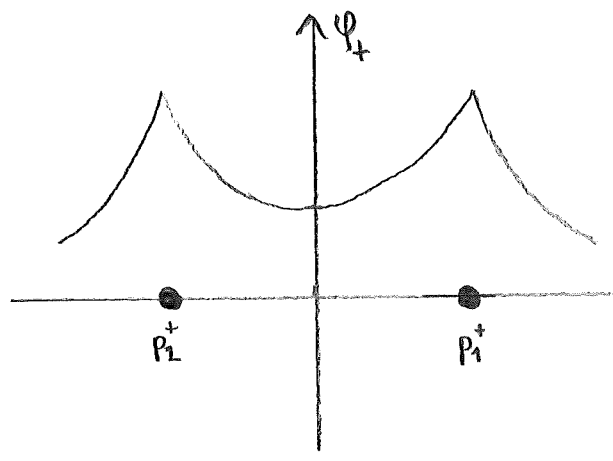
Raumspiegelung ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$):

$$\Psi(-\vec{r}) \stackrel{!}{=} \pm \Psi(\vec{r}) \Rightarrow c_1 \stackrel{!}{=} \pm c_2$$

Mögliche 1-Teilchen-Zustände:

$$\Psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{100}(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}) + \Psi_{100}(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}) \right) \quad \text{"bonding state"}$$

$$\Psi_-(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{100}(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}) - \Psi_{100}(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}) \right) \quad \text{"anti-bonding state"}$$



Mögliche 2-Teilchen-Zustände (Singulett):

$$\Psi_{\pm\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |00\rangle = \psi_{\pm}(\vec{r}_1) \psi_{\pm}(\vec{r}_2) |00\rangle$$

Grundzustandsenergie:

$$E_{el}(\vec{R}) \leq \min \langle \Psi_{\pm\pm} | \hat{H} | \Psi_{\pm\pm} \rangle = \langle \Psi_{++} | \hat{H} | \Psi_{++} \rangle \quad (\text{da } \psi_{\pm}(\vec{r}) \neq 0)$$

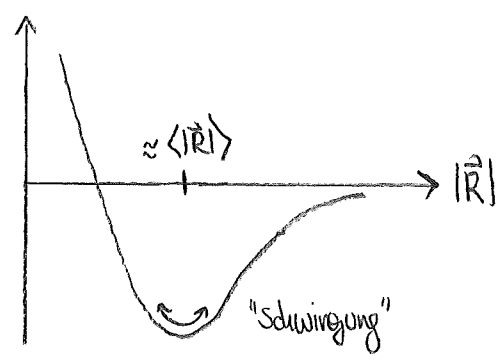
2-Teilchen-Grundzustand:

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |00\rangle \approx \psi_+(\vec{r}_1) \psi_+(\vec{r}_2) |00\rangle \quad \text{"bonding state"}$$

Effektives Potential (Kerne):

$$V_{eff}(\vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}|} + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2m_{red} |\vec{R}|^2} + E_{el}(|\vec{R}|)$$

↑
elektronische Grundzustandsenergie



2-Protonen-Wellenfunktion:

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Phi \rangle = \Phi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |00\rangle + \sum_{M=-1,0,1} \Phi_M^{(t)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |1, M\rangle$$

Singulett:

$$\Phi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \text{ symmetrisch} \Rightarrow L = 0, 2, 4, \dots \quad \text{"Para-Wasserstoff"}$$

Triplet:

$$\Phi_M^{(t)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \text{ antisymmetrisch} \Rightarrow L = 1, 3, 5, \dots \quad \text{"Ortho-Wasserstoff"}$$

Grundzustand:

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Phi_0 \rangle = \Phi_{L=0}^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |00\rangle \quad (\text{Para-Wasserstoff})$$

Anregungen:

- Rotationen ($L > 0$)
- Schwingungen des Kernabstandes
- Spin-Anregungen
- Elektronische Anregungen