

§1 Wellenfunktionen vieler Teilchen

Für Elektronen gilt nach PAULI das *Ausschließungsprinzip*, daß also zwei Elektronen und damit auch mehrere nicht denselben Quantenzustand *besetzen* dürfen. Derselbe Quantenzustand will heißen, das dessen Quantenzahlen alle gleich sind. Für eine Atomwellenfunktion braucht man davon vier: n_r , die radiale Quantenzahl, den Gesamtdrehimpuls l , davon die z -Komponente und zusätzlich die z -Komponente des Elektronenspins. Das *Ausschließungsprinzip* konnte PAULI nur formulieren nach der Entdeckung des Spins, an der entscheidenden Anteil hatte durch die Aufklärung des *anomalen ZEEMANeffekts*.

RYDBERGS Idee, daß die Spektroskopie das Periodensystem der Elemente erklären könnte, wurde mit dem PAULIverbot der Doppelbesetzung Realität. Die Entartung der Niveaus eines Wasserstoffatoms oder eines Alkaliatoms ist $2n^2$, wobei die Verdopplung der Anzahl der Niveaus mit Hauptquantenzahl n durch den Spin kommt. Die Länge der *Perioden* sind 2, 8, 8, 18, 18, 32, ... Elemente, dieser Formel entsprechend. Allerdings kommen die Periodenlängen meistens doppelt vor, was RYDBERG dazu verführte zu vermuten, daß MENDELEJEWS System abgeändert werden sollte, um symmetrischer mit zwei kurzen Perioden 2, 2, 8, 8 usw. zu beginnen.

Die Vorstellung, daß man einzelne Partikel wie gleiche Atome oder Moleküle nicht voneinander unterscheiden kann, hatte schon GIBBS benutzt, um eine *vernünftige* Formel für den Entropie zu bekommen. Für ein einatomiges Gas wie Helium mit Kernspin 0 ist

$$F = -k_B \ln \left[\frac{V^N}{\lambda_T^{3N} N!} \right] \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\lambda_T} = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} \quad (*)$$

wobei λ_T eine typische Wellenlänge ist, die ein Atom mit Masse m bei der Temperatur T hat, dessen Energie $\approx k_B T$ ist mit der BOLTZMANNkonstanten k_B . Um die Entropie oder hier für ein *kanonisches Ensemble* die freie Energie F zu berechnen, muß man den Logarithmus des *Phasenraums* nehmen, der für N Atome $\propto V^N$ ist mit V dem Volumen des idealen Gases. Man aber berücksichtigen, daß in Wirklichkeit das Phasenraumvolumen wegen der Ununterscheidbarkeit der Atome nur $\propto V^N/N! \approx (V e/N)^N$ ist, letzteres mit Hilfe der STIRLINGSchen Näherung für $N!$. Damit hängt die freie Energie (*) nur vom Volumen pro Atom bzw. von der Dichte N/V ab und F/N ist dann nur noch eine Funktion dieser Dichte und der Temperatur, wie es auch sein sollte.

Eine Wellenfunktion von N gleichen Teilchen sollte also eine Symmetrie bezüglich der Vertauschung ihrer Koordinaten besitzen. Die Permutationen von N Objekten bilden eine Gruppe, ähnlich wie die Drehungen. Die Frage ist, welche Darstellungen analog zum Drehimpuls mit $l = 0, 1, 2 \dots$ z.B. vorkommen:

- (1) Alle möglichen Symmetrieklassen kommen vor.
- (2) Nur die symmetrische (BOSE-EINSTEIN)
- (3) oder nur die antisymmetrische (FERMI-DIRAC) kommt vor.

Wie bekannt trifft nur (2) und (3) zu, denn es gilt das *Spin-Statistik-Theorem*

- (a) \rightarrow Symmetrische Wellenfunktion für Partikel mit ganzzahligen Spin.
- (b) \rightarrow Antisymmetrische Wellenfunktion für Partikel mit. halbzahligen Spin

Als Beispiele sollen die einfachsten Ansätze für die Wellenfunktionen des Grundzustands des Heliumatoms und des Wasserstoffmoleküls notiert werden, die beide, weil Elektronen Spin-1/2

haben, antisymmetrisch beim Austausch der Koordinaten sein müssen. Für He ist

$$\phi_{He} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \} \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \quad (1a)$$

und auch für H₂

$$\phi_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \} \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) . \quad (1b)$$

Die Spinwellenfunktion wechselt beim Austausch der beiden Elektronen 1 und 2 das Vorzeichen, während die Ortswellenfunktionen sich dabei nicht ändern. Sie sind symmetrisch, weil beide gleich und vom Typ 1s bei Helium sind und beide *bindende*, d.h. ohne *Knoten* oder Vorzeichenwechsel zwischen der Umgebung des einen Protons und des anderen Protons beim Wasserstoffmolekül. Der einfachste Ansatz für diese bindende Wellenfunktion wäre $\phi_b(\vec{r}) \propto \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) + \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)$, wobei \vec{R}_1 und \vec{R}_2 die Positionen der beiden Protonen von H₂ sind. In beiden Fällen ist der Singulettzustand der Grundzustand.

Für einen Triplettzustand mit einer symmetrischen Spinfunktion wäre

$$\tilde{\phi}_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \} (\varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) - \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2)) \quad (1c)$$

wobei die antibindende Molekülfunktion mit $\phi_a(\vec{r}) \propto \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) - \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)$ das Vorzeichen wechselt. Energetisch liegt er natürlich höher als der Singulettzustand. Ignoriert man die Spinabhängigkeit, dann sieht man, daß im Prinzip symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen vorkommen, wie im Punkt (1) weiter oben als Möglichkeit erwähnt. Man muß also die Spinquantenzahl dazunehmen, um die Antisymmetrie wirklich zu sehen.

Es gibt aber keinen leicht einsehbaren Grund, warum Wellenfunktion gleicher Teilchen wie Elektronen immer antisymmetrisch sein müssen. Was jedoch sofort zu sehen ist, eine beim Austausch zweier Teilchen antisymmetrische Wellenfunktion muß dem PAULIVERBOT genügen, denn per Konstruktion symmetrische Teile einer Vielteilchenwellenfunktion kann man nicht mehr antisymmetrisieren.

Permutationen, Transpositionen & Symmetriepoperatoren

Eine Formalisierung der letzten Aussagen führt auf die *Permutationsgruppe*. Eine Permutation P von N Elementen, läßt sich durch folgendes Schema festlegen

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ m_1 & m_2 & m_3 & \dots & m_N \end{pmatrix} \quad (2a)$$

Das bedeutet, daß die Elemente 1 zu m_1 , 2 zu m_2 ... und N zu m_N werden. Es gibt $N!$ solcher P mit m_n Zahlen von 1 bis N , die alle verschieden sind und verschieden angeordnet sind. Ein Element Q ,

$$Q = \begin{pmatrix} m_1 & m_2 & m_3 & \dots & m_N \\ n_1 & n_2 & n_3 & \dots & n_N \end{pmatrix}$$

so geordnet, damit zwei Permutationen wieder in der Standardform erscheinen

$$Q \cdot P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ n_1 & n_2 & n_3 & \dots & n_N \end{pmatrix}$$

zeigt die Gruppeneigenschaft. Zur Gruppeneigenschaft gehört auch die Existenz des *Inversen* P^{-1}

$$P^{-1} = \begin{pmatrix} m_1 & m_2 & m_3 & \dots & m_N \\ 1 & 2 & 3 & \dots & N \end{pmatrix} \quad (2b)$$

so daß

$$P \cdot P^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ 1 & 2 & 3 & \dots & N \end{pmatrix} = E \quad (2c)$$

gleich dem Einheitslement oder der Identität E wird.

Die einfachsten Permutationen sind die *Transpositionen*

$$T_{kl} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & k & \dots & l & \dots & N \\ 1 & 2 & \dots & l & \dots & k & \dots & N \end{pmatrix} \quad (3)$$

Jede Permutation kann in eine Abfolge von Transpositionen zerlegt werden. Die Zerlegung ist nicht eindeutig festlegbar, aber ob es eine gerade oder eine ungerade Zahl von Transpositionen sind läßt sich nicht ändern. Jeder Permutation kann man deshalb eine *Parität* δ_P zuordnen, die $+1$ ist für eine gerade Anzahl von Transpositionen und -1 für eine ungerade Zahl.

Um eine symmetrische Wellenfunktion zu bekommen summiert man einfach die Ergebnisse aller Permutation auf. Die “Symmetrisierer” und der “Antisymmetrisierer” haben also folgende Form

$$\mathcal{S} = \frac{1}{N!} \sum_P \mathcal{P}, \quad \mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_P \delta_P \mathcal{P} \quad (4)$$

Der Operator $\mathcal{P} \Phi(\vec{r}_n) = \Phi(P\vec{r}_n)$ permutiert die Ortskoordinaten der n -ten Teilchen, wie oben die Objekte $1, \dots, N$. Analog ist der Antisymmetrisierer \mathcal{A} definiert, wobei bei einer ungerade Permutation ein Faktor $\delta_P = -1$ hinzugefügt wird. Formell sind \mathcal{S} und \mathcal{A} hermitesch. Es sind gleichzeitig *Projektoren*, d.h. $\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}$ und auch $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$. Das Produkt ist Null, d.h. $\mathcal{S} \cdot \mathcal{A} = 0$. Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen haben keinen Überlapp.

Wellenfunktionen, Vernichtungs- & Erzeugungsoperatoren

Es bleibt noch die Frage zu klären, wie die symmetrisierte Vielteilchenwellenfunktion mit dem vorher behandelten Operatorenformalismus der zweiten Quantisierung zusammenhängen. Mit den Definitionen Gl.(12) des vorigen §1

$$\Psi = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \Psi^\dagger = \sum_n c_n^\dagger \varphi_n^*(\vec{r}) \quad (5)$$

und den zugehörigen Antikommutationsregeln (13)

$$c_{n'} c_n^\dagger + c_n^\dagger c_{n'} = \delta_{n,n'}, \quad c_{n'} c_n + c_n c_{n'} = 0 \quad \text{und} \quad c_{n'}^\dagger c_n^\dagger + c_n^\dagger c_{n'}^\dagger = 0 \quad (6)$$

findet man die Einteilchenwellenfunktion $\varphi_n(\vec{r})$ durch den formellen Ausdruck

$$\langle 0 | \Psi(\vec{r}) c_n^\dagger | 0 \rangle = \varphi_n(\vec{r}) \quad (7a)$$

der einem Skalarprodukt zwischen den Einteilchenzustand $c_n^\dagger | 0 \rangle$ und dem Zustand $\Psi^\dagger(\vec{r}) | 0 \rangle$ entspricht, wo der Feldoperator Ψ^\dagger ein Teilchen am Ort \vec{r} erzeugt und c_n^\dagger ein Teilchen mit φ_n .

Analog kann man eine Zweiteilchenfunktion erzeugen

$$\begin{aligned} \langle 0 | \Psi(\vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1) c_n^\dagger c_m^\dagger | 0 \rangle &= \\ \varphi_m(\vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_1) \langle 0 | c_m c_n c_n^\dagger c_m^\dagger | 0 \rangle &+ \varphi_n(\vec{r}_2) \varphi_m(\vec{r}_1) \langle 0 | c_n c_m c_n^\dagger c_m^\dagger | 0 \rangle \\ &= \varphi_n(\vec{r}_1) \varphi_m(\vec{r}_2) - \varphi_m(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (7b)$$

Von den Summen in $\Psi(\vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1)$ bleiben nur Terme mit n und m übrig. Da die Anordnung der $c_n c_m$ in den beiden $\langle 0 | \dots | 0 \rangle$ -Termen verschieden ist, bekommt man ein Minuszeichen zwischen den beiden Zweiteilchentermen.

Es ist nicht schwierig zu erraten, was man für N Teilchen erhalten wird

$$\langle 0 | \Psi(\vec{r}_N) \dots \Psi(\vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1) c_{n_1}^\dagger c_{n_2}^\dagger \dots c_{n_N}^\dagger | 0 \rangle = \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\vec{r}_1) & \varphi_{n_2}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{n_N}(\vec{r}_1) \\ \varphi_{n_1}(\vec{r}_2) & \varphi_{n_2}(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_{n_N}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{n_1}(\vec{r}_N) & \varphi_{n_2}(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_{n_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (7c)$$

wobei $|\cdot \cdot \cdot|$ die Determinante bezeichnet. Bei einer Einteilchenbasis ist also die einfachste antisymmetrische Wellenfunktion eine Determinante.

Diese Determinantenwellenfunktion erhält man auch mit Hilfe des *Antisymmetrisierers* \mathcal{A} der Gl.(4). Startet man von dem Produkt der Diagonale der Matrix (7c)

$$\mathcal{A} \varphi_{n_1}(\vec{r}_1) \varphi_{n_2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{n_N}(\vec{r}_N) = \frac{1}{N!} \sum_P \delta_P \mathcal{P} \prod_{\nu=1}^N \varphi_{n_\nu}(\vec{r}_\nu)$$

dann erhält man die Summe aller Permutationen P der Argumenten in der Produktwellenfunktion, wobei die richtigen Vorzeichen $\delta_P = \pm 1$ für die Determinante bei einer gerade Permutation $+1$ und bei einer ungeraden Permutation -1 berücksichtigt worden sind.

Läßt man diese Vorzeichen weg, dann erhält man mit (4) die symmetrisierte Wellenfunktion

$$\mathcal{S} \varphi_{n_1}(\vec{r}_1) \varphi_{n_2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{n_N}(\vec{r}_N) = \frac{1}{N!} \sum_P \mathcal{P} \prod_{\nu=1}^N \varphi_{n_\nu}(\vec{r}_\nu), \quad (8)$$

die man auch erhalten würde, wenn man wie in (7c) $\langle 0 | \Psi(\vec{r}_N) \dots \Psi(\vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1) b_{n_1}^\dagger b_{n_2}^\dagger \dots b_{n_N}^\dagger | 0 \rangle$ berechnen würde, mit Operatoren $b_{n_1} b_{n_2}^\dagger - b_{n_2}^\dagger b_{n_1} = \delta_{n_1 n_2}$, $\Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) - \Psi(\vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1) = 0$ usw., die kommutieren.