

# Kapitel 9

## Quantenmechanik von Mehr-Teilchen-Systeme

Mehr-Teilchen-Systeme sind aus zwei Gründen schwieriger zu behandeln als Ein-Teilchen-Systeme. Zum einen führt Wechselwirkung zwischen Teilchen dazu, dass ihre Wellenfunktion nicht mehr in Produkte aus Ein-Teilchen-Wellenfunktionen separiert. Zum anderen verhindern (auch ohne Wechselwirkung) die Symmetrieanforderungen identischer (=ununterscheidbarer) Teilchen eine Separierung.

Als Vorbereitung betrachte man zunächst die Quantenmechanik unterscheidbarer Teilchen

### 9.1 Unterscheidbare Teilchen

Man betrachte zunächst die Quantenmechanik zweier Teilchen. Jedes Teilchen für sich werde durch die übliche Einteilchen-Quantenmechanik beschrieben:

- Teilchen 1: Hilbertraum  $\mathcal{H}_1^{(1)}$ ,  
Hamiltonian  $\hat{H}_1^{(1)}$  (z.B.  $(\hat{\mathbf{p}}_1^{(1)})^2/2m_1 + \hat{V}_1^{(1)}$ ),  
mit Eigenzuständen  $\hat{H}_1^{(1)}|\phi_m^{(1)}\rangle = E_m^{(1)}|\phi_m^{(1)}\rangle$  .
- Teilchen 2: Hilbertraum  $\mathcal{H}_1^{(2)}$ ,  
Hamiltonian  $\hat{H}_1^{(2)}$  (z.B.  $(\hat{\mathbf{p}}_1^{(2)})^2/2m_2 + \hat{V}_1^{(2)}$ ),  
mit Eigenzuständen  $\hat{H}_1^{(2)}|\psi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(2)}|\psi_n^{(2)}\rangle$  .
- Meistens werden die Energie-Eigenzustände als Basis verwendet; es gibt aber natürlich auch andere Möglichkeiten, eine Basis in  $\mathcal{H}_1^{(j)}$  zu definieren.

- Bei der hier verwendeten Nomenklatur bezieht sich der hochgestellte Index auf das Teilchen (1 oder 2), während der tiefgestellte Index anzeigt, dass es sich hier um Ein-Teilchen-Größen handelt.
- Die beiden Hilberträume, Zustände, etc. können verschieden sein (z.B. zwei Teilchen in unterschiedlichen Potenzialen), sie können aber auch gleich sein (z.B. ein Potenzial, in dem zwei Teilchen gleichzeitig vorliegen mögen — Achtung: in diesem Falle wäre wahrscheinlich bereits Ununterscheidbarkeit der Teilchen gegeben!).

Für die gemeinsame Quantenmechanik der beiden Teilchen definiert man nun einen Produkt-Hilbertraum

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \mathcal{H}_1^{(2)} \quad (9.1)$$

dessen Elemente durch Produkt-Zustände

$$|m, n\rangle \equiv |\Psi_{m,n}\rangle = |\phi_m^{(1)}\rangle |\psi_n^{(2)}\rangle \quad (9.2)$$

gegeben sind. In diesem Produktzustand befindet sich offenbar Teilchen 1 in Zustand  $|\phi_m^{(1)}\rangle$  und Teilchen 2 in Zustand  $|\psi_n^{(2)}\rangle$ .

Falls die  $\{|\phi_m^{(1)}\rangle\}$  und  $\{|\psi_n^{(2)}\rangle\}$  jeweils vollständige Orthonormalsysteme (VONS) in  $\mathcal{H}_1^{(1)}$  bzw.  $\mathcal{H}_1^{(2)}$  sind (bei normierten Energieeigenzuständen ist das automatisch gegeben), so bilden die Produktzustände ein VONS in  $\mathcal{H}_2$ :

- Orthogonalität:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{m,n} | \Psi_{m',n'} \rangle &= \langle \phi_m^{(1)} | \langle \psi_n^{(2)} | \langle \phi_{m'}^{(1)} | \langle \psi_{n'}^{(2)} \rangle \\ &= \langle \phi_m^{(1)} | \phi_{m'}^{(1)} \rangle \cdot \langle \psi_n^{(2)} | \psi_{n'}^{(2)} \rangle \quad (\text{Kochrezept für Skalarprodukte}) \\ &= \delta_{m,m'} \delta_{n,n'} \end{aligned} \quad (9.3)$$

- Vollständigkeit:

$$\begin{aligned} \sum_{m,n} |\Psi_{m,n}\rangle \langle \Psi_{m,n}| &= \sum_{m,n} |\phi_m^{(1)}\rangle |\psi_n^{(2)}\rangle \langle \phi_m^{(1)}| \langle \psi_n^{(2)}| \\ &= \sum_m |\phi_m^{(1)}\rangle \langle \phi_m^{(1)}| \sum_n |\psi_n^{(2)}\rangle \langle \psi_n^{(2)}| \\ &= \hat{1}_1^{(1)} \hat{1}_1^{(2)} = \hat{1}_2 \end{aligned} \quad (9.4)$$

[  $\hat{1}_1^{(j)}$  = Einheitsoperator in  $\mathcal{H}_1^{(j)}$ ,  $\hat{1}_2$  = Einheitsoperator in  $\mathcal{H}_2$  ].

- Verwendung als Basis: jeder Zustand aus  $\mathcal{H}_2$  lässt sich als

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} a_{m,n} |\Psi_{m,n}\rangle = \sum_{m,n} a_{m,n} |\phi_m^{(1)}\rangle |\psi_n^{(2)}\rangle \quad (9.5)$$

darstellen. Falls hierbei mehr als ein Koeffizient von Null verschieden ist, so ist der Zustand meistens **kein** Produkt aus zwei Einteilchen-Zuständen mehr (Beispiel:  $1/\sqrt{2} \cdot (|m=1\rangle|n=2\rangle + |m=2\rangle|n=1\rangle)$  ) !

- Skalarprodukt zweier Zustände  $|\Psi\rangle = \sum_{mn} a_{mn} |mn\rangle$  und  $|\Phi\rangle = \sum_{mn} b_{mn} |mn\rangle$ :

$$\langle\Psi|\Phi\rangle = \sum_{m,n,m',n'} a_{m,n}^* b_{m',n'} \langle mn|m'n'\rangle = \sum_{m,n} a_{m,n}^* b_{m,n} \quad (9.6)$$

Für **Operatoren** gelten folgende Regeln:

- Ein Operator  $\hat{A}$ , der in  $\mathcal{H}_2$  wirkt, lässt sich als

$$\hat{A} = \hat{1}\hat{A}\hat{1} = \sum_{mnm'n'} |mn\rangle \underbrace{\langle mn|\hat{A}|m'n'\rangle}_{=A_{mn,m'n'}} \langle m'n'| \quad (9.7)$$

darstellen, d.h. durch Angabe der Matrixelemente  $A_{mn,m'n'}$  in den "Doppelindizes"  $mn$  und  $m'n'$ .

- Falls  $\hat{A} = \hat{A}_1^{(1)}$  ein Einteilchen-Operator ist, der z.B. nur auf Teilchen 1 wirkt (z.B. die kinetische Energie des Teilchens 1), so gilt:

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_{mnm'n'} |mn\rangle \underbrace{\langle mn|\hat{A}|m'n'\rangle}_{=\langle m|\hat{A}_1^{(1)}|m'\rangle\langle n|n'\rangle=A_{1:mm'}\delta_{nn'}} \langle m'n'| \\ &= \left( \sum_{mm'} |m'\rangle A_{1:mm'} \langle m| \right) \left( \sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{A}_1^{(1)} \hat{1}_1^{(2)} \right) \quad (9.8) \end{aligned}$$

d.h. der Einteilchen-Operator in  $\mathcal{H}_1^{(1)}$  wird durch Ergänzung um den Einheitsoperator aus  $\mathcal{H}_1^{(2)}$  zum Operator  $\hat{A}$  erweitert, der dann in  $\mathcal{H}_2$  wirkt.

- Falls  $\hat{A}$  ein Operator ist, der sich additiv aus Einteilchen-Operatoren in den beiden einzelnen Hilberträumen zusammensetzt, so wird er mittels

$$\hat{A} = \hat{A}_1^{(1)} \hat{1}_1^{(2)} + \hat{1}_1^{(1)} \hat{A}_1^{(2)} \quad (9.9)$$

in  $\mathcal{H}_2$  dargestellt.

Prominentes Beispiel:  $\hat{H} :=$  Summe der beiden Einteilchen-Hamiltonoperatoren ( $\implies$  Operator der Gesamtenergie, sofern keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen besteht); man wende auf  $|mn\rangle$  an:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}|mn\rangle &= \hat{H}_1^{(1)}\hat{1}_1^{(2)}|m^{(1)}\rangle|n^{(2)}\rangle + \hat{1}_1^{(1)}\hat{H}_1^{(2)}|m^{(1)}\rangle|n^{(2)}\rangle \\
 &= \hat{H}_1^{(1)}|m^{(1)}\rangle\hat{1}_1^{(2)}|n^{(2)}\rangle + \hat{1}_1^{(1)}|m^{(1)}\rangle\hat{H}_1^{(2)}|n^{(2)}\rangle \\
 &= E_{1,m}^{(1)}|m^{(1)}\rangle|n^{(2)}\rangle + |m^{(1)}\rangle E_{1,n}^{(2)}|n^{(2)}\rangle \\
 &= (E_{1,m}^{(1)} + E_{1,n}^{(2)})|mn\rangle
 \end{aligned} \tag{9.10}$$

Man erkennt also, dass (bei Abwesenheit von Wechselwirkung) das Produkt zweier Einteilchen-Energieeigenzustände Einteilchen-Energieeigenzustand in  $\mathcal{H}_2$  ist, und der Energie-Eigenwert ist einfach die Summe der beiden einzelnen Energie-Eigenwerte.

Anders ausgedrückt: Falls keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen vorliegt, so ist der gesamte Formalismus überflüssig (allerdings nicht bei identischen Teilchen, s.u.), denn die "Zweiteilchen-Physik" ist ein direktes Produkt aus den beiden "Einteilchen-Physiken", und die Energien addieren sich einfach. Man betrachte also jedes Teilchen einzeln! Dies ist der "tiefere Grund" für die Verwendung von Separations-Ansätzen in der Quantenmechanik.

An dieser Stelle lässt sich bereits erkennen, dass bei Hinzunahme von Wechselwirkung, d.h.  $\hat{H} = \hat{H}_1^{(1)} + \hat{H}_1^{(2)} + \hat{V}^{(12)}$ , das oben Gesagte nicht mehr gilt, sondern die Energie-Eigenzustände komplizierter aufgebaut sein werden:  $|\Psi\rangle = \sum_{m,n} a_{m,n}|mn\rangle$ , und  $E \neq E_{1,m}^{(1)} + E_{1,n}^{(2)}$ . Aufbauend auf all diesen Vorbemerkungen ist die Erweiterung von 2 auf  $N$  Teilchen nicht schwierig; hier ergibt sich ein Produkt-Hilbertraum

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1^{(N)} \tag{9.11}$$

mit Produkt-Zuständen

$$|m_1, \dots, m_N\rangle = |\psi_{m_1}^{(1)}\rangle \dots |\psi_{m_N}^{(N)}\rangle \tag{9.12}$$

etc.

Im Ortsraum wird  $|\Psi\rangle$  durch eine Wellenfunktion

$$\Psi_{m_1, \dots, m_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_{1,m_1}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \psi_{1,m_N}(\mathbf{r}_N) \tag{9.13}$$

beschrieben.

Da der Spin im folgenden eine wichtige Rolle spielen wird, sei darauf hingewiesen, dass auf Einteilchen-Niveau die Quantenzahl  $m$  sowohl Orts- als auch Spin-Physik zusammenfasst und somit auch als  $(n, \sigma)$  notiert werden könnte (z.B. beim Elektron im Atom:  $n \hat{=} 1s, 2p$  etc. und  $\sigma \hat{=} \uparrow$  oder  $\downarrow$ ). Einteilchen-Zustände werden dann als  $|n, \sigma\rangle$  notiert bzw. als Wellenfunktion  $\psi_{n,\sigma}(\mathbf{r})$  oder  $\psi_n(\mathbf{r})|\sigma\rangle$  oder  $\psi_n(\mathbf{r}, \sigma)$  (die in der Literatur verwendete Nomenklatur ist da sehr reichhaltig).

Ein Vielteilchen-Produktzustand notiert somit als

$$|m_1, \dots, m_N\rangle \equiv |n_1\sigma_1, \dots, n_N\sigma_N\rangle = |\psi_{m_1}^{(1)}\rangle \dots |\psi_{m_N}^{(N)}\rangle \equiv |n_1^{(1)}\rangle |\sigma_1^{(1)}\rangle \dots |n_N^{(N)}\rangle |\sigma_N^{(N)}\rangle \quad (9.14)$$

Hierbei bedeutet z.B.  $|\psi_{m_j}^{(j)}\rangle$  bzw.  $|n_j^{(j)}\rangle |\sigma_j^{(j)}\rangle$ , dass sich Teilchen  $j$  im Einteilchen-Quantenzustand  $m_j$  befindet, der sich seinerseits durch eine "räumliche" Quantenzahl  $n_j$  und eine Spin-Quantenzahl  $\sigma_j$  charakterisieren lässt.

Wie schon erwähnt, sind bei Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung die Eigenzustände des Systems in der Regel nicht mehr durch Produkt-Zustände gegeben, bzw. eine Separation in  $N$  unabhängige Einteilchen-Probleme ist nicht mehr möglich.

Bei Berücksichtigung der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung ist definitiv keine Separation mehr möglich, und man muss in einem  $3N$ -dimensionalen Raum operieren. Dies ist bei kleinen Teilchenzahlen möglich ( $\rightarrow$  Quantenchemie), ab  $N \sim 10$  aber undurchführbar. Daher zählt die (näherungsweise) Berücksichtigung der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung nach wie vor zu den größten Herausforderungen der Quantenmechanik und stellt ein Problem dar, das grundsätzlich nicht exakt lösbar ist.

## 9.2 Symmetrieanforderungen an Vielteilchen-Zustände

Die andere Schwierigkeit (völlig unabhängig von der Frage nach Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung) betrifft die prinzipielle Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen (Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos, Photonen, ...). Anders als in der klassischen Physik macht es in der Quantenmechanik gar keinen Sinn, etwa im Helium-Atom die beiden Elektronen als "Elektron 1" und "Elektron 2" zu indizieren; selbst wenn solch eine 'Etikettierung' zu einem Zeitpunkt  $t$  gelänge, wäre sie zu späterer Zeit  $t + dt$  bereits wieder

hinfällig. In Hamiltonian, Wellenfunktion etc. wird zwar formal eine Nummerierung der Teilchen eingeführt, aber gewissermaßen nur als generelle "Platzhalter", ohne dass damit eine echte Reihenfolge der tatsächlich vorhandenen Teilchen gemeint sei. Man macht hier die Unmöglichkeit, identische Teilchen zu unterscheiden, zum Prinzip und fordert:

- Sämtliche Observablen, die sich aus der Quantenmechanik ergeben, müssen invariant sein gegenüber der Vertauschung zweier beliebiger Teilchen-Indizes.

Das betrifft insbesondere die Wahrscheinlichkeits-Verteilung des Systems:

$$|\Psi(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots)|^2 = |\Psi(\dots, x_k, \dots, x_j, \dots)|^2 \quad . \quad (9.15)$$

Die Natur wendet zwei Möglichkeiten an, um dieser Forderung zu genügen:

- Bei Teilchen, die der **Bose-Statistik** genügen (**Bosonen**; hierzu zählen sämtliche Teilchen mit ganzzahligem Spin: Photonen, Exzitonen, H-Atome insgesamt,  $^4\text{He}$ -Atome,  $^7\text{Li}$ -Atome, ...), ist  $\Psi(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots)$  invariant gegenüber der Vertauschung zweier beliebiger Teilchen-Indizes:

$$\Psi(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots) = \Psi(\dots, x_k, \dots, x_j, \dots) \quad . \quad (9.16)$$

(total symmetrische Wellenfunktion)

- Bei Teilchen, die der **Fermi-Statistik** genügen (**Fermionen**; hierzu zählen sämtliche Teilchen mit halbzahligem Spin: Elektronen, Protonen, Neutronen,  $^3\text{He}$ -Atome, ...), wechselt  $\Psi(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots)$  das Vorzeichen bei der Vertauschung zweier beliebiger Teilchen-Indizes:

$$\Psi(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_j, \dots) \quad . \quad (9.17)$$

(total antisymmetrische Wellenfunktion)

Der **Spin-Statistik-Zusammenhang**, der in den hier angeführten Regeln deutlich wird, lässt sich mit großem Aufwand auch beweisen. Es zählt zu den Erfahrungstatsachen der Quantenphysik, dass dieser Zusammenhang niemals durchbrochen wird. Wird ein System zur Zeit  $t$  durch einen total (anti)symmetrischen Zustand  $|\Psi\rangle$  beschrieben, so bleibt  $|\Psi\rangle$  für alle Zeiten total (anti)symmetrisch. Eine

Mischung von symmetrisch und antisymmetrisch findet nicht statt.

Man nehme dies als Prinzip hin!

Beispiel: Die beiden Elektronen im Helium-Atom (beide im  $1s$  Zustand) müssen einen antisymmetrischen Gesamtzustand bilden.

Versuch 1:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \stackrel{?}{=} \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow^{(1)}\rangle \cdot \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\uparrow^{(2)}\rangle \quad (9.18)$$

ist symmetrisch bei Indexvertauschung, d.h.  $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \Psi(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1)$ .

Falsch!

Versuch 2:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \stackrel{?}{=} \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow^{(1)}\rangle \cdot \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\downarrow^{(2)}\rangle \quad (9.19)$$

ist weder symmetrisch noch antisymmetrisch bei Indexvertauschung.

Falsch!

Versuch 3:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \stackrel{?}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow^{(1)}\rangle \cdot \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\downarrow^{(2)}\rangle - \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\downarrow^{(1)}\rangle \cdot \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\uparrow^{(2)}\rangle \right) \quad (9.20)$$

ist antisymmetrisch bei Indexvertauschung, d.h.  $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1)$ . Einzige zulässige Möglichkeit! Man identifiziert dies leicht als

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) &= \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\uparrow^{(1)}\rangle \cdot |\downarrow^{(2)}\rangle - |\downarrow^{(1)}\rangle \cdot |\uparrow^{(2)}\rangle \right) \\ &= \Phi_{Ort}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot |S = 0, M_S = 0\rangle \end{aligned} \quad (9.21)$$

also als Produkt einer räumlichen Wellenfunktion mit einem Gesamt-Spin-Zustand (hier: Singulett). Die räumliche Wellenfunktion ist hier symmetrisch gegen Teilchenvertauschung, der Gesamt-Spin-Zustand ist hier antisymmetrisch, so dass  $\Psi$  korrekterweise antisymmetrisch ist.

## 9.3 Permutationen und Besetzungszahl-Darstellung

Die Symmetrie-Forderung reduziert die Zahl zulässiger Zustände erheblich, so dass dem System nicht mehr der volle Produkt-Hilbertraum  $\mathcal{H}_N$  zur Verfügung steht. Statt dessen spielt sich die Physik eines Systems aus identischen Teilchen im Hilbert-Unterraum  $\mathcal{H}_N^{(+)}$  (für Bosonen) bzw.  $\mathcal{H}_N^{(-)}$  (für Fermionen) ab, die aus allen total symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zuständen bestehen. Es ist leicht

zu zeigen, dass sowohl  $\mathcal{H}_N^{(+)}$  als auch  $\mathcal{H}_N^{(-)}$  Unterräume von  $\mathcal{H}_N$  sind, ihrerseits wieder jeweils einen Hilbertraum definieren, und dass die zeitliche Propagation eines Systems, das zu einem beliebigen Zeitpunkt in  $\mathcal{H}_N^{(+)}$  präpariert wurde, niemals aus  $\mathcal{H}_N^{(+)}$  herausführt (gilt für  $\mathcal{H}_N^{(-)}$  analog).

Zur weiteren Behandlung benötigt man dringend eine Basis in  $\mathcal{H}_N^{(\pm)}$ . Während eine Basis in  $\mathcal{H}_N$  sofort durch die Produktzustände aus den  $\mathcal{H}_1^{(1)}$  konstruiert werden konnte, muss hier zusätzlich die Symmetrieforderung erfüllt werden. Zur systematischen Beschreibung betrachte man zunächst zwei Arten von Operatoren, die die Vertauschung von Teilchen-Indizes beschreiben:

- Der **Transpositions-Operator**  $P_{jk}$  vertauscht die Indizes zweier Teilchen, d.h.

$$(P_{jk}\Psi)(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots) = \Psi(\dots, x_k, \dots, x_j, \dots) \quad (9.22)$$

Falls  $\Psi\rangle$  ein Produkt-Zustand ist, so gilt

$$P_{jk}| \dots, m_j^{(j)}, \dots, m_k^{(k)}, \dots \rangle = | \dots, m_j^{(k)}, \dots, m_k^{(j)}, \dots \rangle \quad (9.23)$$

- Ein **Permutations-Operator**  $P$  vertauscht allgemein die Indizes von Teilchen miteinander, d.h.

$$(P\Psi)(x_1, \dots, x_N) = \Psi(x_{P(1)}, \dots, x_{P(N)}) \quad (9.24)$$

Hierzu zählt auch die "Nicht-Vertauschung", bei der alle Indizes so bleiben, wie sie sind. Falls  $\Psi\rangle$  ein Produkt-Zustand ist, so gilt

$$P|m_1^{(1)}, \dots, m_N^{(N)}\rangle = |m_1^{(P(1))}, \dots, m_N^{(P(N))}\rangle \quad (9.25)$$

- Jede Permutation lässt sich aus Transpositions-Operatoren zusammensetzen (sukzessive Vertauschung von je zwei Indizes).
- Zu  $N$  Indizes gibt es  $N!$  Permutationen.

Mittels aller  $N!$  Permutationen wird nun in folgender Weise ein Basiszustand in  $\mathcal{H}_N^{(\pm)}$  definiert:

$$|m_1, \dots, m_N\rangle^{(\pm)} := \alpha \sum_P (\pm)^P P |m_1^{(1)}, \dots, m_N^{(N)}\rangle \quad (9.26)$$

Hierbei bedeutet  $(\pm)^P = (\pm)^{\text{ZahlderTranspositionen,ausdenenPbesteht}}$ ; dieser Faktor ist bei Bosonen immer =1, während er bei Fermionen



die Werte  $+1$  und  $-1$  annimmt (je nach  $P$ ); hier stellt er die **Antisymmetrie** sicher. Durch die Verwendung aller möglicher Permutationen in der Summe wird zweierlei erreicht:

- Der Zustand  $|m_1, \dots, m_N\rangle^{(\pm)}$  ist, wie gefordert, (anti)symmetrisch.
- Es gibt keine direkte Zuordnung zwischen den Teilchen und den Indizes mehr.

Man beachte, dass bei identischen Teilchen naturgemäß die  $N$  Einteilchen-Hilberträume alle gleich sind (z.B. die Einteilchen-Zustände in dem betrachteten Atom)!

Beispiele:

- Zwei Bosonen; verschiedene Einteilchen-Indizes:

$$\begin{aligned} |m_1, m_2\rangle^{(+)} &= \alpha(|m_1^{(1)}, m_2^{(2)}\rangle + |m_1^{(2)}, m_2^{(1)}\rangle) \\ &= \alpha(|m_1^{(1)}\rangle|m_2^{(2)}\rangle + |m_2^{(1)}\rangle|m_1^{(2)}\rangle) \end{aligned} \quad (9.27)$$

- Zwei Bosonen; gleiche Einteilchen-Indizes  $m_1=m_2=m$ :

$$\begin{aligned} |m_1, m_2\rangle^{(+)} &= \alpha(|m^{(1)}, m^{(2)}\rangle + |m^{(2)}, m^{(1)}\rangle) \\ &= 2\alpha|m^{(1)}\rangle|m^{(2)}\rangle \end{aligned} \quad (9.28)$$

- Zwei Fermionen; verschiedene Einteilchen-Indizes:

$$\begin{aligned} |m_1, m_2\rangle^{(-)} &= \alpha(|m_1^{(1)}, m_2^{(2)}\rangle - |m_1^{(2)}, m_2^{(1)}\rangle) \\ &= \alpha(|m_1^{(1)}\rangle|m_2^{(2)}\rangle - |m_2^{(1)}\rangle|m_1^{(2)}\rangle) \end{aligned} \quad (9.29)$$

- Zwei Fermionen; gleiche Einteilchen-Indizes  $m_1=m_2=m$ :

$$\begin{aligned} |m_1, m_2\rangle^{(-)} &= \alpha(|m^{(1)}, m^{(2)}\rangle - |m^{(2)}, m^{(1)}\rangle) \\ &= \alpha(|m^{(1)}\rangle|m^{(2)}\rangle - |m^{(1)}\rangle|m^{(2)}\rangle) = 0 \end{aligned} \quad (9.30)$$

- Man erkennt also insbesondere bei Fermionen:

**Jede Einteilchen-Quantenzahl darf nur einmal auftreten, sonst ist der Zustand automatisch Null. Also kann jeder Einteilchen-Zustand nur mit maximal einem Teilchen besetzt sein: Pauli-Prinzip!**

- Ferner erkennt man, dass folgende Normierungskonstante  $\alpha$  gewählt werden muss, damit  $|m_1, \dots, m_N\rangle^{(\pm)}$  normiert ist:

- Fermionen:  $\alpha = \frac{1}{\sqrt{N!}}$
- Bosonen:  $\alpha = \frac{1}{\sqrt{N!n_{\alpha_1}!n_{\alpha_2}!n_{\alpha_3}!\dots}}$ , wobei  $n_{\alpha}$  angibt, wie oft der Einteilchen-Zustand  $|\alpha\rangle$  in den  $m_j$  auftritt.

Bei Fermionen lässt sich der Basis-Zustand  $|m_1, \dots, m_N\rangle^{(-)}$  auch als sogenannte **Slater-Determinante** niederschreiben:

$$|m_1, \dots, m_N\rangle^{(-)} := \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |m_1^{(1)}\rangle & |m_1^{(2)}\rangle & \dots & |m_1^{(N)}\rangle \\ |m_2^{(1)}\rangle & |m_2^{(2)}\rangle & \dots & |m_2^{(N)}\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |m_N^{(1)}\rangle & |m_N^{(2)}\rangle & \dots & |m_N^{(N)}\rangle \end{vmatrix} \quad (9.31)$$

Man erkennt, dass es bei der Angabe der Einteilchen-Indizes in  $|m_1, \dots, m_N\rangle^{(\pm)}$  auf die Reihenfolge gar nicht so sehr ankommt (bis auf Vorzeichen bei Fermionen), sondern vielmehr darauf, wie oft jeder Einteilchen-Quantenzustand in den  $N$  Teilchen vorkommt. Dies nutzt man bei der **Besetzungszahl-Darstellung** aus, bei der man die Einteilchen-Indizes in ihrer Reihenfolge festlegt (typischerweise in aufsteigender Einteilchen-Energie) und dann nur noch angibt, wie oft dieser Einteilchen-Index im Vielteilchen-Zustand auftreten soll:

$$|N; n_1, n_2, n_3, \dots\rangle^{(\pm)} \quad (9.32)$$

wobei offenbar  $n_1 + n_2 + n_3 + \dots = N$  gelten muss.

Beispiel: 5 Bosonen im Kastenpotenzial; drei im Grundzustand  $m = 1$ , eines in  $m = 2$  eines in  $m = 4$ : Offenbar  $n_1 = 3, n_2 = 1, n_3 = 0, n_4 = 1, n_5 = 0, \dots$

$\implies$  Zustand:

$$|5; 3, 1, 0, 1, 0, 0, \dots\rangle = |m_1 = 1, m_2 = 1, m_3 = 1, m_4 = 2, m_5 = 4\rangle^{(+)} \quad (9.33)$$

Beispiel: 2 Elektronen im Helium-Atom: Benenne die Einteilchen-Zustände folgendermaßen:

1. Zustand:  $1s \uparrow$
2. Zustand:  $1s \downarrow$
3. Zustand:  $2s \uparrow$
4. Zustand:  $3s \downarrow$
5. Zustand:  $2p_x \uparrow$
6. Zustand:  $3p_x \downarrow$

...

⇒ Zustand:

$$|2; 1, 1, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle = |1s \uparrow, 1s \downarrow\rangle^{(-)} \quad (9.34)$$

Hier gilt folgendes bzgl. der Besetzungszahlen  $n_j$ :

- Bei Bosonen kann jede Besetzungszahl  $n_j$  jeden beliebigen Wert 0, 1, 2, 3, ... annehmen.
- Bei Fermionen kann jede Besetzungszahl  $n_j$  nur den Wert 0 oder 1 annehmen;  $n_j > 1$  lässt den Zustand sofort Null werden (Pauli-Prinzip).

Bei Fermionen achte man peinlichst genau darauf, dass die einmal gewählte Reihenfolge der Einteilchen-Quantenzahlen immer beibehalten wird, sonst passieren böse Vorzeichen-Fehler!

Alle erlaubten  $|N; n_1, n_2, n_3, \dots\rangle^{(\pm)}$  bilden zusammen eine Basis in  $\mathcal{H}_N^{(\pm)}$ ; diese Basis ist vollständig und orthonormal, sofern die  $|m\rangle^{(1)}$  in  $\mathcal{H}_N^{(1)}$  ein VONS bilden.

- Orthonormalität:

$$\langle N; n_1, n_2, n_3, \dots \rangle^{(\pm)} |N; n'_1, n'_2, n'_3, \dots\rangle^{(\pm)} = \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2} \delta_{n_3, n'_3} \dots \quad (9.35)$$

- Vollständigkeit:

$$\sum_{n_1, n_2, \dots} |N; n_1, n_2, \dots\rangle^{(\pm)} \langle N; n_1, n_2, \dots|^{(\pm)} = \hat{1}_N^{(\pm)} \quad (9.36)$$

- Jeder Zustand aus  $\mathcal{H}_N^{(\pm)}$  lässt sich darstellen:

$$|\Psi\rangle^{(\pm)} = \sum_{n_1, n_2, \dots} c_{n_1, n_2, \dots} |N; n_1, n_2, \dots\rangle^{(\pm)} \quad (9.37)$$

Die Darstellung von Operatoren ist kniffliger; siehe nächster Abschnitt.

## 9.4 Operatoren; Zweite Quantisierung

Operatoren der Vielteilchen-Physik bestehen in der Regel aus Einteilchen-Operatoren  $\hat{A}_1^{(i)}$  (z.B. Energie eines Teilchens, Ort eines Teilchens, Impuls eines Teilchens, ...;  $i = 1, \dots, N$  Teilchen-Index) und Zweiteilchen-Operatoren Einteilchen-Operatoren  $\hat{A}_2^{(i, i')}$  (z.B. Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen, etwa Coulomb-Wechselwirkung  $\hat{V}_2^{(i, i')} = e^2 / (4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i -$

$\mathbf{r}_{i'}$ ) zwischen zwei Elektronen;  $i, i' = 1, \dots, N$  Teilchen-Indizes). Für das  $N$ -Teilchen-Gesamtsystem lautet der Operator somit

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N \hat{A}_1^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'=1}^N ' \hat{A}_2^{(i,i')} \quad (9.38)$$

wobei in der zweiten Summe der Vorfaktor  $1/2$  Doppelzählung kompensiert und der Strich an der Summe den Ausschluss der Terme  $i=i'$  bedeutet (d.h. Ausschluss von Selbst-Wechselwirkung).

Die Anwendung solch eines Operators auf einen Vielteilchen-Zustand (der seinerseits eine Summe von  $N!$  Produkten aus je  $N$  Einteilchen-Zuständen ist) gestaltet sich extrem unübersichtlich. Viel einfacher ist die Darstellung von  $\hat{A}$  in Form der zweiten Quantisierung.

Zur Vorbereitung hierzu betrachte man zunächst die sogenannten **Erzeugungs-Operatoren**  $\hat{a}_j^\dagger$  und **Vernichtungs-Operatoren**  $\hat{a}_j$ .

- Der Erzeugungs-Operator  $\hat{a}_j^\dagger$  erzeugt ein (weiteres) Teilchen im Einteilchen-Zustand  $j$ .

Bei Bosonen:

$$\hat{a}_j^\dagger \underbrace{|N; \dots, n_j, \dots\rangle}_{\in \mathcal{H}_N^{(+)}} = \sqrt{n_j + 1} \underbrace{|N + 1; \dots, n_j + 1, \dots\rangle}_{\in \mathcal{H}_{(N+1)}^{(+)}} \quad (9.39)$$

wobei der Vorfaktor  $\sqrt{n_j + 1}$  zur Normierung erforderlich ist (beachte die Ähnlichkeiten zu den Auf- und Absteige-Operatoren beim harmonischen Oszillator).

Bei Fermionen:

$$\hat{a}_j^\dagger |N; \dots, n_j = 0, \dots\rangle = (-1)^{N_j} |N + 1; \dots, n_j = 1, \dots\rangle \quad (9.40)$$

$$\hat{a}_j^\dagger |N; \dots, n_j = 1, \dots\rangle = 0 \quad (9.41)$$

wobei  $N_j := \sum_{i=1}^{j-1} n_i$  die Gesamtzahl der Teilchen in allen Einteilchen-Zuständen mit Index unterhalb  $j$  angibt;  $(-1)^{N_j}$  hängt mit der Anti-Symmetrie der fermionischen Vielteilchen-Zustände zusammen. Man beachte, dass die Anwendung von  $\hat{a}_j^\dagger$  Null ergibt, falls der Einteilchen-Zustand bereits besetzt war ( $n_j=1$ ): Pauli-Prinzip!

- Der Vernichtungs-Operator  $\hat{a}_j$  vernichtet ein (vorhandenes) Teilchen im Einteilchen-Zustand  $j$ .

Bei Bosonen:

$$\hat{a}_j |N; \dots, n_j, \dots\rangle = \sqrt{n_j} |N - 1; \dots, n_j - 1, \dots\rangle \quad (9.42)$$

wobei der Vorfaktor  $\sqrt{n_j}$  zur Normierung erforderlich ist.

Bei Fermionen:

$$\hat{a}_j|N; \dots, n_j = 1, \dots\rangle = (-1)^{N_j}|N-1; \dots, n_j = 0, \dots\rangle \quad (9.43)$$

$$\hat{a}_j|N; \dots, n_j = 0, \dots\rangle = 0 \quad (9.44)$$

Sowohl bei Bosonen als auch bei Fermionen liefert der Vernichter den Null-Zustand, falls  $n_j=0$  war.

- $\hat{a}_j^\dagger$  und  $\hat{a}_j$  sind zueinander adjungiert.

Man zeigt leicht, dass (sowohl bei Bosonen als auch bei Fermionen) der **Besetzungszahl-Operator**  $\hat{n}_j := \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j$  die Besetzungszahl des Einteilchen-Zustands  $j$  angibt:

$$\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j|N; \dots, n_j, \dots\rangle = n_j|N; \dots, n_j, \dots\rangle \quad (9.45)$$

Ferner wird durch  $\hat{N} := \sum_j \hat{n}_j = \sum_j \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j$  der **Operator der Gesamt-Teilchenzahl** angegeben:

$$\sum_j \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j|N; \dots, n_j, \dots\rangle = \sum_j n_j|N; \dots, n_j, \dots\rangle = N|N; \dots, n_j, \dots\rangle \quad (9.46)$$

Ohne Beweis wird nun dargelegt, dass der oben angegebene Operator  $\hat{A}$  in folgende Darstellung übergeht:

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_{i=1}^N \hat{A}_1^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'=1}^N \hat{A}_2^{(i,i')} \\ &= \sum_{j,k=1}^{\infty} A_1^{(j,k)} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2} \sum_{j,k,l,m=1}^{\infty} A_2^{(j,k,l,m)} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_l \end{aligned} \quad (9.47)$$

(man beachte die besondere Index-Reihenfolge  $\hat{a}_m \hat{a}_l$  im jetzten Term!). Man beachte die grundsätzlich anderen Summen: während in der ersten Zeile über die  $N$  Teilchen addiert wird, laufen die Summen in der zweiten Zeile über sämtliche Einteilchen-Zustände (ohne Berücksichtigung ihrer Besetzungszahl - die wird erst bei Anwendung des Operators durch die Erzeuger und Vernichter "abgefragt").

Die auftretenden Matrixelemente des Operators bestimmen sich wie folgt:

$$A_1^{(j,k)} = \langle \phi_j^{(1)} | \hat{A}_1 | \phi_k^{(1)} \rangle \quad \left( = \int \phi_j^{(1)*}(\mathbf{r}) \hat{A}_1 \phi_k^{(1)}(\mathbf{r}) d^3r \right) \quad (9.48)$$

$$A_2^{(j,k,l,m)} = \langle \phi_j^{(1)} | \langle \phi_k^{(1)} | \hat{A}_2 | \phi_l^{(1)} \rangle | \phi_m^{(1)} \rangle \quad \left( = \int \phi_j^{(1)*}(\mathbf{r}) \phi_k^{(1)*}(\mathbf{r}') \hat{A}_2 \phi_l^{(1)}(\mathbf{r}) \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}') d^3r d^3r' \right) \quad (9.49)$$

d.h. dies sind die gleichen Matrixelemente, die bereits bei der Einteilchen-Quantenmechanik auftreten (zumindest  $A_1^{(j,k)}$ ) und hier direkt weiterverwendet werden. Hier wird deutlich, dass die Darstellung der Operatoren von der ursprüngliche gewählten Einteilchen-Basis  $\{|\phi_j^{(1)}\rangle\}$  abhängt. Das ist auch zu erwarten, denn diese Einteilchen-Basis definiert ja auch die Basis-Zustände  $|N; n_1, n_2, \dots\rangle$  und findet sich auch bei den Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren wieder; selbstverständlich beeinflussen die  $|\phi_j^{(1)}\rangle$  dann auch die Matrix-Darstellung der Operatoren.

Beispiel: es sei  $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_1^{(i)}$  der Hamiltonian des Vielteilchensystems (offenbar bei Vernachlässigung von Wechselwirkung zwischen den Teilchen). Ferner seien die  $|\phi_j^{(1)}\rangle$  Einteilchen-Eigenzustände zu  $\hat{H}_1$ , d.h.  $\hat{H}_1|\phi_j^{(1)}\rangle = E_j|\phi_j^{(1)}\rangle$ . Dann gilt offenbar  $H_1^{(j,k)} = E_j\delta_{j,k}$ , somit also

$$\hat{H} = \sum_{j,k=1}^{\infty} H_1^{(j,k)} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k = \sum_{j=1}^{\infty} E_j \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j = \sum_{j=1}^{\infty} E_j \hat{n}_j \quad (9.50)$$

Somit ist der  $N$ -Teilchen-Basiszustand  $|N; n_1, n_2, \dots\rangle$  Eigenzustand zum Vielteilchen-Hamiltonian mit Energie-Eigenwert  $E = \sum_j E_j n_j$ :

$$\hat{H}|N; n_1, n_2, \dots\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} E_j \hat{n}_j |N; n_1, n_2, \dots\rangle = \left( \sum_{j=1}^{\infty} E_j n_j \right) |N; n_1, n_2, \dots\rangle \quad (9.51)$$

[Das gilt bei Wechselwirkung zwischen den Teilchen natürlich nicht mehr; da wird's dann richtig interessant!]

Beispiel für Zweiteilchen-Wechselwirkung: hier betrachte man z.B. die Coulomb-Wechselwirkung, d.h.  $\hat{V}_2 = e^2/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  und entsprechende Matrixelemente

$$V_2^{(jk,lm)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_j^{(1)*}(\mathbf{r}) \phi_k^{(1)*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_l^{(1)}(\mathbf{r}) \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}') d^3r d^3r' \quad (9.52)$$

Wichtig sind noch die folgenden **fundamentalen (Anti-)Kommutator-Relationen**, die hier ebenfalls ohne Beweis angeführt werden.

- Bei Bosonen: Kommutatoren

$$[\hat{a}_j^\dagger, \hat{a}_k^\dagger]_- = 0 \quad [\hat{a}_j, \hat{a}_k]_- = 0 \quad [\hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger]_- = \delta_{j,k} \quad (9.53)$$

- Bei Fermionen: Anti-Kommutatoren (zur Erinnerung:  $[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ )

$$[\hat{a}_j^\dagger, \hat{a}_k^\dagger]_+ = 0 \quad [\hat{a}_j, \hat{a}_k]_+ = 0 \quad [\hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger]_+ = \delta_{j,k} \quad (9.54)$$

- Diese Relationen enthalten letztlich die vollständige Information über den Vielteilchen-Charakter der Gesamtwellenfunktion sowie über ihre (Anti-)Symmetrie. Man betrachte zum Vergleich die Auf- und Absteige-Operatoren des harmonischen Oszillators; ähnlich wie dort dienen hier die Erzeuger und Vernichter und die fundamentalen (Anti-)Kommutator-Relationen zur Umformulierung des Problems in eine abstrakte, algebraische Darstellung.

Im Rahmen der hier vorgestellten **Zweiten Quantisierung** spielen die einzelnen Teilchen keine "aktive" Rolle mehr (das ist letztlich nur eine logische Konsequenz der Ununterscheidbarkeit). Einzige Arbeitsgrößen sind die Matrixelemente der Einteilchen- bzw. Zweiteilchen-Operatoren sowie die Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren, die den Vielteilchen-Charakter des Systems und die geforderte totale (Anti-)Symmetrie kontrollieren, ausgedrückt durch die fundamentalen (Anti-)Kommutator-Relationen. Dementsprechend allgemeingültig sind auch viele Erkenntnisse, die sich zu Vielteilchen-Systemen gewinnen lassen (z.B. die thermodynamischen Eigenschaften in der Quanten-Statistik, s.u.). Das konkrete Arbeiten mit  $N$ -Teilchen-Produktwellenfunktionen bzw. mit Summen aus  $N!$  solchen Ausdrücken wird hierbei vollständig vermieden.