

2. Vielteilchenquantenmechanik

2.1. Identische Teilchen

• Betrachte System identischer Teilchen

"Identische Teilchen haben gleiche Teilcheneigenschaften
(Masse, Spin, ...)

Klassisch: "Markierung" der Teilchen durch Nummerierung sei möglich

QM: Identische Teilchen sind grundsätzlich ununterscheidbar
Grund: statistischer Charakter des Teilchenzustandes

Frage: Was sind zulässige Zustände für diese Teilchen?

Bsp. N-Elektronen ohne WW

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}(\hat{r}_i)$$

Ansatz Produktzustände aus 1-Teilchen Basis-
Teilchennummer Zuständen

$$|a_1, a_2, \dots, a_j, \dots, a_N\rangle = |a_1\rangle^{(1)} \cdot |a_2\rangle^{(2)} \dots |a_j\rangle^{(j)} \dots |a_N\rangle^{(N)} \in \tilde{\mathcal{H}}_N$$

↑
Quantenzahl
z.B. n, l, m
r_i, m_s

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \mathcal{H}_1^{(2)} \otimes \dots$$

|a_i⟩ Basis in \mathcal{H}_i

$|a_i\rangle^{(1)} \dots |a_j\rangle^{(n)}$ Basis im \mathcal{H}_N

Problem: allein durch Anordnung ist Nummerierung
vorgegeben \downarrow

physikalisch relevante Aussagen müssen
von Nummerierung unabhängig sein

Definiere Permutationsoperator $\hat{P}_{(ij)}$ (unitär
hermitisch [wie Paritätsep.])

$$\text{durch } \hat{P}_{(ij)} |a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_j, \dots\rangle = |a_1, a_2, \dots, a_j, \dots, a_i, \dots\rangle$$

Wegen der Ununterscheidbarkeit müssen alle Observablen
mit $\hat{P}_{(ij)}$ vertauschen: $[\hat{F}, \hat{P}_{(ij)}] = 0$

$$[\hat{H}, \hat{P}_{(ij)}] = 0$$

$\Rightarrow \hat{P}_{(ij)}$ ist Erhaltungsgröße und es ex. gemeinsame Eigen-
zustände mit \hat{H}

Es gilt $\hat{P}_{(ij)}^2 = \mathbb{1} \rightarrow$ Eigenwert $\lambda_{ij}^2 = 1$

$$\left(\left| \hat{P}_{(ij)} \psi(q_1, q_2, \dots, t) \right|^2 = \left| \psi(q_1, q_2, \dots, t) \right|^2 \Rightarrow |\lambda_{ij}|^2 = 1 \right)$$

wegen Ununterscheidbarkeit

$\Rightarrow \lambda_{ij} = \pm 1$ Dieser eigenwert ist ein
"ewiges" charakteristikum des
zustandes

Speziell 2-Teilchen system

Sei $|a, b\rangle = |a\rangle_1 |b\rangle_2$ ein 2-Teilchenzustand $\in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$

Dann ist $|a, b\rangle_s := \frac{1}{2} (1 + \hat{P}_{(12)}) |a, b\rangle$ Eigenzustand von $\hat{P}_{(12)}$ zum Eigenwert $+1$
 (symmetrisch)

$$\text{denn } \hat{P}_{(12)} |a, b\rangle_s = \frac{1}{2} \left(\hat{P}_{(12)} + \underbrace{\hat{P}_{(12)}^2}_{1} \right) |a, b\rangle = |a, b\rangle_s$$

sowie $|a, b\rangle_a := \frac{1}{2} (1 - \hat{P}_{(12)}) |a, b\rangle$ Eigenzustand von $\hat{P}_{(12)}$ zum EW -1
 denn $\hat{P}_{(12)} |a, b\rangle_a = \frac{1}{2} (\hat{P}_{(12)} - 1) |a, b\rangle = -|a, b\rangle_a$

N-Teilchensystem:

Alle $\hat{P}_{(ij)}$ kommutiert mit \hat{H} , aber i.a. nicht untereinander

$$\text{z.B. } \hat{P}_{(12)} \hat{P}_{(23)} |a, b, c\rangle = \hat{P}_{(12)} |a, c, b\rangle = |c, a, b\rangle$$

$$\hat{P}_{(23)} \hat{P}_{(12)} |a, b, c\rangle = \hat{P}_{(23)} |b, a, c\rangle = |b, c, a\rangle$$

Daher wären komplizierte Symmetrieeigenschaften denkbar
 (nicht nur symm. oder antisymm.)

Tatsächlich sind in der Natur nur Zustände realisiert,
 die bei Vertauschung zweier beliebiger ununterscheidbarer Teilchen
 symmetrisch ($\lambda_{ij} = +1$) oder antisymmetrisch ($\lambda_{ij} = -1$)

Hilbertraum \mathcal{H}_N auf einen symm. (\mathcal{H}_N^+) und einen
 antisymmetrischen (\mathcal{H}_N^-) Teilraum reduzieren

Bosonen (= Teilchen mit symm. Zustand)

sind alle Teilchen mit ganzzahligem Spin $s=0, 1, 2, \dots$

z.B. π, K -Mesonen, Photon, Phonon,

"Bose-Einstein-Statistik"

Fermionen (= Teilchen mit antisymmetrischem Zustand) sind alle

Teilchen mit halbzahligen Spin $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$

z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, Myon

"Fermi-Dirac-Statistik"

(Erfahrungstatsache, Beweis folgt aus relativistischer Quantenfeldtheorie, Pauli 1940)

Pauli-Prinzip für Fermionen:

Die Wellenfunktion ist total antisymmetrisch.

→ 2 identische Fermionen können sich nicht im gleichen Einpartikenzustand α befinden (Pauli-Verbot)

$$\begin{aligned} \text{denn } |\alpha, \alpha\rangle_{\alpha} &= \frac{1}{2} (1 - \hat{P}_{(12)}) |\alpha, \alpha\rangle \\ &= \frac{1}{2} (|\alpha, \alpha\rangle - |\alpha, \alpha\rangle) = 0 \end{aligned}$$

z.B. $\alpha = (n, l, m, m_s)$ oder $\alpha = (\ell, m_s)$

Anwendung auf Ortsdarstellung

Die Wahrscheinlichkeit, 2 identische Fermionen am gleichen Ort \underline{r} mit gleichem Spin m_s zu finden, ist Null.

2.2. (Anti)symmetrisierung, Operatoren

im 2-Teilchen-Raum $\hat{A} := \frac{1}{2} (1 - \hat{P}_{(12)})$

N-Teilchen-Raum $\hat{A} := \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \hat{P}_{(\mathcal{P})}$

$\mathcal{P}_{(\mathcal{P})}$ stellt die \mathcal{P} -te Permutation von $(1\ 2\ 3 \dots N)$ her.

Es gibt $N!$ Permutationen (incl. $\mathcal{P}=1$ Identität).

P ist Zahl der Vertauschungen von je 2 Teilchen,
 d.h. $(-1)^P = \pm 1$ gerade ungerade Permutationen

$$|a_1 a_2 \dots a_N\rangle_a = \hat{A} |a_1, a_2 \dots a_N\rangle \quad \text{antisymm. bei Vertauschung von je 2 Teilchen}$$

$$\text{z.B. } N=3 \quad |abc\rangle_a = \frac{1}{6} \left\{ |abc\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle - |bac\rangle - |cba\rangle - |acb\rangle \right\}$$

Symmetrisierung Operator

$$\hat{S} := \frac{1}{N!} \sum_{s=1}^{N!} \hat{P}(s)$$

$$|a_1, a_2 \dots a_N\rangle_s = \hat{S} |a_1 a_2 \dots a_N\rangle$$

symm. bei Vertauschung von je 2 Teilchen

\hat{A} und \hat{S} sind hermitesch und idempotent

d.h. orthogonale Projektoren

$$\underline{N=2} \quad \hat{S} + \hat{A} = \mathbb{1}$$

\rightarrow jede 2-Teilchen Zust. ist entweder symm. oder antisymm.

$$\begin{array}{cc} \downarrow & \downarrow \\ \text{symm} & \text{antisymm} \\ \mathcal{H}_N^+ & \mathcal{H}_N^- \end{array}$$

Unterraum des Hilbertraumes $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$

Wechselwirkung, freie, identische Teilchen

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i$$

$$\text{Schrödingergl. } \hat{H} |a_1 \dots a_N\rangle = E |a_1 \dots a_N\rangle$$

$$\hat{H}_i |a_i\rangle_i = E_i |a_i\rangle_i \quad \text{mit } E = \sum_{i=1}^N E_i$$

Fermionen: Antisymmetrisierung

$$|a_1 \dots a_N\rangle_a = \hat{A}(|a_1\rangle_1 \dots |a_N\rangle_N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |a_1\rangle_1 & |a_1\rangle_2 & \dots & |a_1\rangle_N \\ |a_2\rangle_1 & |a_2\rangle_2 & & |a_2\rangle_N \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |a_N\rangle_1 & |a_N\rangle_2 & & |a_N\rangle_N \end{vmatrix}$$

Slater - Determinante

Determinante verschwindet, wenn 2 Zeilen (d.h. $|a_i\rangle$) gleich sind \Rightarrow Pauli - Prinzip

Bosonen: Symmetrisierung $|a_1 \dots a_N\rangle_s = \hat{S}(|a_1\rangle_1 \dots |a_N\rangle_N)$

Normierung (für orthogonale, normierte 1-Teilchen-Zustände)

$$1 \stackrel{!}{=} \int_N \langle a_1 \dots a_N | a_1 \dots a_N \rangle_a = \int_N \left(\underbrace{\langle a_1 | a_1 \rangle_1 \dots \langle a_N | a_N \rangle_N}_{\hat{A} \hat{A}} \right) \underbrace{\hat{A}}_{\text{Slater-Determin.}}$$

$$= \frac{\int_N}{N!} \begin{vmatrix} \langle a_1 | a_1 \rangle_1 & \langle a_2 | a_1 \rangle_2 & \dots & \langle a_N | a_1 \rangle_N \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle a_1 | a_N \rangle_1 & \langle a_2 | a_N \rangle_2 & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

$$\int_N = \frac{1}{N!}$$

normierte antisymm. Zustände:

$$|a_1 \dots a_N\rangle^- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} (|a_1\rangle_1 \dots |a_N\rangle_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\text{Skalar Det}|$$

Ortsdarstellung:

$$\langle r_1 \dots r_N | a_1 \dots a_N \rangle^- = \psi^-(r_1 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(r_1) & \dots & \psi_{a_1}(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{a_N}(r_1) & & \psi_{a_N}(r_N) \end{vmatrix}$$

2.3. Hartree Fock Näherung

Problem: N -Elektronen im äußeren Potenzial V mit
Coulomb Wechselwirkung $\omega(|r_i - r_j|)$

$$\text{Hamilton Op.: } \hat{H}_{\text{Full}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \tilde{V}(\hat{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overbrace{\omega(|r_i - r_j|)}^{H_{ij}}$$

↑
2 Teilchen Operator
→ separiert nicht in Produktzustände

Ziel: \hat{H}_{Full} durch möglichst guten 1-Teilchen
Hamiltonoperator ersetzen

d.h. Die Elektron-Elektron WW soll selbstkonsistent im
Potenzial $\tilde{V}(r)$ der Einteilchen Schrödingergleichung
berücksichtigt werden

$$\underbrace{\left[\frac{p^2}{2m} + \tilde{V}(r) \right]}_{\hat{H}_{1T}} \psi_{n_k}(r) = E(n_k) \psi_{n_k}(r)$$

Ausgangspunkt

$$\hat{H}_{\text{Full}} \phi(r_1 \dots r_N) = E \phi(r_1 \dots r_N)$$

$$\frac{1}{2} \omega(|r_i - r_j|) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

Produktansatz $\phi(r_1, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i)$

Energie Erwartungswert:

$$\langle \phi | \hat{H}_{\text{Full}} | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N (\langle \varphi_1 | \dots \langle \varphi_i | \dots \langle \varphi_N | H_i | \varphi_1 \rangle \dots | \varphi_i \rangle \dots | \varphi_N \rangle) \\ + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N (\langle \varphi_1 \dots \langle \varphi_N | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_1 \rangle \dots | \varphi_N \rangle)$$

Mit Normierung $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$

Energiefunktional $E(\phi) = \frac{\langle \phi | \hat{H}_{\text{Full}} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$

nimmt absolutes Minimum für Grundzustand von \hat{H} an.
(Ritz'sches Variationsprinzip)

Ansatz für $|\phi\rangle \rightarrow$ Variation bezüglich dieser Teilklasse von Zuständen

(falls Variation bzgl. aller Zustände findet man exakte Lösung)

hier: Teilklasse der Produktzustände