2. Vielteilchenquantenmechanik

2.1. Identische Teilchen

- Betrachte System identischer Teilchen

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

Klassisch: "Markierung" der Teilchen durch Messung bei t_0 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 Basiszuständen

$$|a_1, a_i \dots a_j\rangle = |a_1\rangle^{(1)} \cdot |a_i\rangle^{(2)} \dots |a_j\rangle^{(N)} \in \hat{\mathcal{H}}_N$$

Teilchennummer

↑

Quantenzahl z.B. n, l, m, r_i, m_{s_i}

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

$|a_i\rangle$ Basis im $\mathcal{H}_1$

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

Problem: allein durch Anordnung ist Nummerierung vorgegeben ↯

physikalisch relevante Aussagen müssen von Nummerierung unabhängig sein

Definiere <u>Permutationsoperator</u> $\hat{P}_{(ij)}$ (unitär hermitesch [wie Paritätsop.])

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

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 Eigenzustände mit $\hat{H}$

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

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

wegen Ununterscheidbarkeit

$\Rightarrow \lambda_{ij} = \pm 1$ Dieser Eigenwert ist ein "ewiges" Charakteristikum des Zustandes

Speziell <u>2-Teilchensystem</u>

Sei $|a, b\rangle = |a\rangle_1 |b_2\rangle$ ein 2-Teilchenzustand $\in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$

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

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

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

denn $\hat{P}_{(12)}|a,b\rangle_a = \frac{1}{2}(\hat{P}_{(12)} - \mathbb{1})|a,b\rangle = -|a,b\rangle_a$

<u>N - Teilchensystem</u>:

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

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

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

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

<u>Tatsächlich</u> sind in der Natur nur Zustände realisiert, die bei Vertauschung zweier <u>beliebiger</u> 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

<u>Bosonen</u> (= Teilchen mit symm. Zustand)

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

z.B. π, K - Meson, Photon, Phonon,

„Bose - Einstein - Statistik"

Fermionen (= Teilchen mit antisymm. Zustand) sind alle Teilchen mit **halbzahligem** Spin $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$

z.B. Elektronen, Proton, Neutronen, Myon

"Fermi - Dirac - Statistik"

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

Pauli - Prinzip für Fermionen:

Die Wellenfunktion ist total antisymm.

$\rightarrow$ 2 identische Fermionen können sich nicht im gleichen Einteilchenzustand a befinden (Pauli - Verbot)

$$\text{denn } |a, a\rangle_a = \frac{1}{2}(1 - \hat{P}_{(12)})|a, a\rangle$$
$$= \frac{1}{2}(|a, a\rangle - |a, a\rangle) = 0$$

z.B. $a = (n, l, m, m_s)$ oder $a = (\underline{r}, m_s)$

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)symmetrisierungs Operatoren

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

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

$P_{(\varsigma)}$ stellt die ς-te Permutation von $(1 2 3 \ldots N)$ dar.

Es gibt $N!$ Permutationen (incl. $\varsigma = 1$ Identität).

P ist Zahl der Vertauschungen von je 2 Teilchen,

d.h. $(-1)^P = \pm 1$ gerade / ungerade Permutation

$$|a_1 a_2 \dots a_N\rangle_a = \hat{A}\,|a_1, a_2 \dots a_N\rangle$$

antisymm. bei Vertauschung von je 2 Teilchen

z.B. $N=3$
$$|a\,b\,c\rangle_a = \frac{1}{6}\Big\{|abc\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle - |bac\rangle - |cba\rangle - |acb\rangle\Big\}$$

Symmetrisierungs-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

$N=2$ $\quad \hat{S} + \hat{A} = \mathbb{1}$ $\quad\rightarrow$ jeder 2-Teilchen Zustand ist entweder symm. oder antisymm.

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

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

Wechselwirkungsfreie, identische Teilchen

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

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

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

Fermionen: Antisymmetrisierung

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

Slater-Determinante

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

Bosonen: Symmetrisierung $\quad |a_1 \dots a_N\rangle_s \doteq \hat{S}\left(|a_1\rangle_1 \dots a_N\right)$

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

$$1 \overset{!}{=} f_N^2 \; {}_a\langle a_1 \dots a_N | a_1 \dots a_N\rangle_a = f_N^2 \underbrace{\left({}_1\langle a_1| \dots {}_N\langle a_N| \underbrace{\hat{A}\hat{A}}_{\hat{A}} |a_1\rangle_1 \dots |a_N\rangle_N \right)}_{\text{Slater-Determ.}}$$

$$= \frac{f_N^2}{N!} \begin{vmatrix} \overbrace{{}_1\langle a_1|a_1\rangle_1}^{1} & \overbrace{{}_2\langle a_2|a_1\rangle_2}^{0} & \dots & {}_N\langle a_N|a_N\rangle_N \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \underbrace{{}_1\langle a_1|a_N\rangle_1}_{0} & \underbrace{{}_2\langle a_2|a_N\rangle_2}_{0} & \dots & \end{vmatrix}$$

$$\boxed{f_N = \sqrt{N!}}$$

normierte antisymm. Zustände:

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

Ortsdarstellung:

$$\langle \underline{r}_1 \dots \underline{r}_N | a_1 \dots a_N\rangle^- = \psi^-(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\underline{r}_1) & \dots & \psi_{a_1}(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{a_N}(\underline{r}_1) & & \psi_{a_N}(r_N) \end{vmatrix}$$

2.3. Hartree Fock Näherung

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

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

↑ 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 $\tilde{V}(\underline{r})$ der Einteilchen Schrödingergleichung berücksichtigt werden $\underbrace{\left[\frac{p^2}{2m} + \tilde{V}(r)\right]}_{\hat{H}_{1T}} \psi_{nk}(r) = E(k)\psi_{nk}(r)$

Ausgangspunkt

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

$$\frac{1}{2} W(|r_i - r_j|) = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

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

Energie Erwartungswert:

$$\langle \phi | \hat{H}_{FN} | \phi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \left(\langle \varphi_1 | \dots \langle \varphi_i \dots \langle \varphi_N | H_i | \varphi_1 \rangle \dots | \varphi_i \rangle \dots | \varphi_N \rangle \right)$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{ij=1}^{N} \left(\langle \varphi_1 \dots \langle \varphi_N | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_1 \rangle \dots | \varphi_N \rangle \right)$$

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

Energiefunktional $E(\phi) = \dfrac{\langle \phi | \hat{H}_{FN} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$

nimmt absolutes Minimum für Grundzustand von $\hat{H}$ an.
(Ritzsches 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