Näherungsmethoden-Fazit

- Stö. anwendbar, wenn Problem sich nur wenig von einem exakt lösbaren unterscheidet
- Vari. gut für Berechnung der Grundzustands-Energie, wenn man eine qualitative Vorstellung von der Form der Wellenfkt. hat

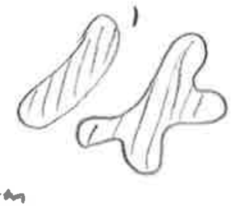
7. Identische Teilchen ; Pauliprinzip

bzw. ununterscheidbare T.

→ wir betrachten nun Systeme mit mehreren identischen Teilchen (d.h. T. mit derselben Masse, Ladung usw.);
z.B. : Atom mit vielen e^-

→ klass. Mechanik: Teilchen sind unterscheidbar, weil jedes seine eigne Bahn hat

→ QM ist fundamental verschieden: Ort und Impuls können nicht gleichzeitig genau best. werden!



→ diese Tatsache hat wichtige physikalische Konsequenzen

mathem. Beschreibung: $\hat{H} = \hat{H}(\hat{\vec{p}}_1, \hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{S}}_1; \dots ; \hat{\vec{p}}_N, \hat{\vec{r}}_N, \hat{\vec{S}}_N)$

$$|\psi\rangle = |1; \dots ; N\rangle$$

Paarvertauschungs-Operator: $\hat{P}_{ij} |\dots; i; \dots; j; \dots\rangle \equiv |\dots; j; \dots; i; \dots\rangle$

es gilt $\hat{P}_{ij}^2 = \mathbb{1}$, also $\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij}$

ein System ist symmetrisch, falls $|\psi\rangle$ und $|\psi'\rangle = \hat{P}_{ij}|\psi\rangle$ dieselbe Gleichung erfüllen (vgl. §5):

$$i\hbar\, \partial_t \hat{P}_{ij} |\psi\rangle = \hat{H} \hat{P}_{ij} |\psi\rangle \quad \text{und} \quad i\hbar \partial_t |\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{P}_{ij}^{-1} \hat{H} \hat{P}_{ij} = \hat{H}$$

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

unter welchen Voraussetzungen ist dies der Fall?

$$0 = \left[\hat{H}(i,j)\hat{P}_{ij} - \hat{P}_{ij}\hat{H}(i,j) \right] |i,j\rangle = \left[\hat{H}(i,j) - \hat{H}(j,i) \right] |j,i\rangle$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\hat{H}(i,j) \overset{!}{=} \hat{H}(j,i)}$$

also z.B. für $\hat{H} = \ldots + \frac{\hat{\vec{p}}_i^{\,2}}{2m_e} + \frac{\hat{\vec{p}}_j^{\,2}}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j|} + \ldots$

oder für $\hat{H} = T(\hat{\vec{p}}_1, \ldots, \hat{\vec{p}}_N) + V(\hat{\vec{r}}_1, \ldots, \hat{\vec{r}}_N)$

$$= \sum_i T(\hat{\vec{p}}_i) + \sum_{i,j} V(|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j|)$$

Bem.:

- $[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0 \Rightarrow$ Energie-Eigenzustände können als EZ von $\hat{P}_{ij}$ gewählt werden.
  $\rightarrow$ der EW von $\hat{P}_{ij}$ ist eine Erhaltungsgröße.
- mögliche Eigenwerte: $\hat{P}_{ij}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$
  es gilt $|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = \hat{P}_{ij}^2|\psi\rangle = \lambda^2|\psi\rangle \Rightarrow \lambda \overset{!}{=} \pm 1$
  $\lambda = 1$: symmetrische Zustände $|\ldots; j; \ldots; i; \ldots\rangle = +|\ldots; i; \ldots; j; \ldots\rangle$
  $\lambda = -1$: antisy. Zustände $|\ldots; j; \ldots; i; \ldots\rangle = -|\ldots; i; \ldots; j; \ldots\rangle$
- kann man jeweils sy/antisy Zustände wählen?
  $\rightarrow$ in der Natur gibt es keine Möglichkeit für eine Wahl; es gibt einfach zwei Arten von Teilchen,
  Bosonen (z.B. Photonen): $\lambda = +1$
  Fermionen (z.B. Elektronen): $\lambda = -1$
- es gilt ein tiefes Naturgesetz, das "Spin-Statistik-Theorem", dessen Beweis allerdings erst mit Hilfe relativistischer Quantenfeldtheorie gegeben werden kann [W. Pauli, 1940]:
  Spin ganzzahlig $\Leftrightarrow$ Boson
  Spin halbzahlig $\Leftrightarrow$ Fermion

Bsp: N unabhängige Fermionen
($\approx e^-$ im Atom oder Molekül ?)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_1(\hat{\vec{p}}_i, \hat{\vec{r}}_i) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_1(\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{r}}) = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}})$$

→ also keine direkten WW'n wie $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$, bzw solche WW'n als Störung behandelt

Einteilchen-Wellenfkt: $\hat{H}_1 \psi_n(\vec{r}, s_3) = E_n \psi_n(\vec{r}, s_3)$

→ eine mögliche Mehrteilchen-Lösung wäre dann

$$\psi(1,\dots,N) = \psi_{n_1}(1)\, \psi_{n_2}(2) \cdot \ldots \cdot \psi_{n_N}(N)$$

$$\hat{H}\psi = (E_{n_1} + E_{n_2} + \ldots + E_{n_N})\,\psi$$

diese Lsg ist aber nicht antisymmetrisch!

→ die antisymmetrische Lsg: "Slater-Determinante"

$$\psi(1,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{n_1}(1) & \psi_{n_1}(2) & \cdots & \psi_{n_1}(N) \\ \psi_{n_2}(1) & \psi_{n_2}(2) & & \\ \vdots & & \ddots & \\ \psi_{n_N}(1) & & & \psi_{n_N}(N) \end{pmatrix}$$

Normierung

Bem:
- falls ein Zustand zweimal auftaucht ($n_i = n_j$), ist $\psi = 0$.
  d.h. es gilt das Pauli-Verbot [1925]:
  alle Fermionen sind in verschiedenen Zuständen
  ⇒ Periodensystem der Elemente
- es gilt $\psi = 0$ auch wenn "$1 = 2$", d.h. wenn $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ und $s_3^{(1)} = s_3^{(2)}$ ist. Also vermeiden zwei Fermionen einander, als gäbe es eine abstoßende WW!

Anwendung: Heliumgrundzustand in dieser Näherung für $\hat{H}$?

→ hier muss auch der Spinzustand betrachtet werden (obwohl in $\hat{H}$ keine Spins auftauchen).

→ Addition von zwei Spin-$\frac{1}{2}$-Zuständen (vgl. Ü 33a):

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1+\rangle|2-\rangle - |2+\rangle|1-\rangle\right) \qquad \text{antisym.}$$

$$\left.\begin{aligned} |11\rangle &= |1+\rangle|2+\rangle \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1+\rangle|2-\rangle + |2+\rangle|1-\rangle\right) \\ |1-1\rangle &= |1-\rangle|2-\rangle \end{aligned}\right\} \qquad \text{symm.}$$

es gibt also zwei Möglichkeiten einer antisymm. Wellenfkt. $\psi = \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\cdot\chi(\vec{s}_1,\vec{s}_2)$

$$\psi_{100}(\vec{r}_1)\,\psi_{100}(\vec{r}_2)\;|00\rangle \qquad \text{"Parahelium"}$$

und z.B. $\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{100}(\vec{r}_1)\,\psi_{200}(\vec{r}_2) - \psi_{200}(\vec{r}_1)\,\psi_{100}(\vec{r}_2)\right]|10\rangle$ "Orthohelium"

→ die GZ-Energie von Parahelium ergibt sich als [s. Münster § 18.4.2]

$$E \approx \underbrace{-2\underset{\uparrow Z=2}{Z^2}\cdot 13{,}6\,\text{eV}}_{E_0\,\approx\,-108{,}8\,\text{eV}} + \underbrace{\left\langle \varphi_0 \middle| \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \middle| \varphi_0 \right\rangle}_{E_0^{(1)}\,>\,0\,,\;\approx\,34\,\text{eV}} + \ldots \quad \Rightarrow -74{,}8\,\text{eV}$$

$$\approx -78{,}975\ \text{eV} \quad (\text{experimentell})$$

Bem.: • höhere Ordnungen der Stö. geben systematisch bessere Ergebnisse, z.B. (2./3./4.) Ordn. → (−79,1 / −78,97 / −78,9763) eV

• alternativ: Variationsverfahren ...

Erinnerung S. 65: hatten mit $\varphi \sim e^{-br_1}e^{-br_2}$

mittels b-Optimierung $E_\varphi \approx -77.5$ eV

als obere Schranke bekommen $\left(b_{opt} = \frac{27}{32}\cdot\frac{2}{a}\right)$

$$\left[\;\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r)\,Y_{00}(\vartheta,\varphi) \overset{\text{Ü 35; } Z=2}{=} 2\left(\tfrac{2}{a}\right)^{3/2} e^{-2r/a}\right.$$

$$\left.\Rightarrow \text{Parahelium: } \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3}\,e^{-2(r_1+r_2)/a}\;\right]$$