

week1: Das quantenmechanische Vielteilchenproblem

1.1 Hamilton-Operator

In der klassischen Mechanik wird ein System von n Teilchen beschrieben durch eine Funktion, die Hamilton-Funktion H , die durch die Gesamt-Energie des Systems gegeben ist. Diese setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der n Teilchen,

$$H_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (1)$$

mit dem klassischen, linearen Impuls $p_i = m_i \dot{x}_i$ des i -ten Teilchens und der Wechselwirkungs-Energie (engl.: interaction) gegeben durch

$$H_{\text{int}} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n V(x_i - x_j) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n V(x_i - x_j) \quad (2)$$

Dabei haben wir $V(x_i - x_j) = V(x_j - x_i)$ vorausgesetzt was zum Beispiel immer der Fall ist, falls das V , wie etwa beim Coulomb-Potential, nur vom Abstand zwischen dem i -ten und dem j -ten Teilchen abhängt, $V = V(\|x_i - x_j\|)$.

In der Quantenmechanik muss man die Hamilton-Funktion durch einen Operator ersetzen, das ist dann der Hamilton-Operator. Dabei bleiben die Ortsraum-Variablen x_i einfach x_i 's, die dann als Multiplikationsoperatoren mit x_i zu interpretieren sind, und die Impulse p_i sind zu ersetzen durch Ableitungsoperatoren

$$p_i = \begin{pmatrix} p_{1,i} \\ p_{2,i} \\ p_{3,i} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{quanten-}} \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_{1,i}} \\ \frac{\partial}{\partial x_{2,i}} \\ \frac{\partial}{\partial x_{3,i}} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \nabla_{x_i} \quad (3)$$

Das i im Nenner von \hbar/i ist die komplexe imaginäre Einheit $i = \sqrt{-1}$, hat also nichts mit dem Index i für das i -te Teilchen zu tun. Mit

$$p_i^2 = -\hbar^2 \Delta_{x_i} = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_{1,i}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{2,i}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{3,i}^2} \right\} \quad (4)$$

bekommen wir dann den Hamilton-Operator (wir benutzen ebenfalls den Buchstaben H , anstatt H_{kin} ist es üblich, die Notation H_0 zu verwenden)

$$H = H_0 + H_{\text{int}} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{x_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n V(x_i - x_j) \quad (5)$$

Dieser Operator ist anzuwenden auf n -Teilchen Wellenfunktionen, das müssen quadratintegrale Funktionen von n Variablen sein:

$$\psi = \psi(x_1, \dots, x_n) \in L^2(\mathbb{R}^{3n}) \quad (6)$$

mit

$$L^2(\mathbb{R}^{3n}) := \left\{ \psi : \mathbb{R}^{3n} \rightarrow \mathbb{C} \mid \int_{\mathbb{R}^{3n}} |\psi(x_1, \dots, x_n)|^2 d^3x_1 \cdots d^3x_n < \infty \right\} \quad (7)$$

Mit dem Skalarprodukt

$$(\varphi, \psi)_{L^2(\mathbb{R}^{3n})} := \int_{\mathbb{R}^{3n}} \overline{\varphi(x_1, \dots, x_n)} \psi(x_1, \dots, x_n) d^3x_1 \cdots d^3x_n \quad (8)$$

ist das dann ein Hilbertraum. Wir werden später nicht den ganzen \mathbb{R}^3 als Ortsraum für die n Teilchen nehmen, sondern eine mit Gitterabstand $\Delta x > 0$ diskretisierte Box $[-L, +L]_{\Delta x}^3$ die dann nur endlich viele Gitterpunkte enthält, die genaue Definition schreiben wir dann nächste Woche hin. Der Formalismus wird dann so gehalten werden, dass man jederzeit den Kontinuumsliches $\Delta x \rightarrow 0$ oder den infinite volume Limes $L \rightarrow \infty$ ablesen kann wenn man das möchte. Das hat den Vorteil, dass, wenn wir uns dann später den Formalismus der zweiten Quantisierung anschauen werden, das ist einfach nur ein Umschreiben des Hamilton-Operators (5), dass wir dann nicht über ‘operatorwertige Distributionen’ sprechen müssen, sondern wir haben es immer nur mit endlichdimensionalen Matrizen zu tun.

1.2 Identische Teilchen: Fermionen und Bosonen

Es ist ein experimenteller Sachverhalt, dass identische Teilchen, etwa die Leitungselektronen in einem Metall oder die Helium-Atome in einer Flasche von hinreichend tiefgekühltem flüssigen Helium so dass quantenmechanische Eigenschaften relevant sind, entweder durch symmetrische oder antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden müssen. Dabei gilt die folgende Regel: Teilchen mit halbzahligen Spin, also Spin $1/2, 3/2, 5/2$ usw., müssen durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden, solche Teilchen werden dann auch Fermionen genannt (nach dem Kernphysiker Enrico Fermi, 1901-1954). Und Teilchen mit ganzzahligem Spin $0, 1, 2, \dots$ müssen durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden, solche Teilchen werden dann auch Bosonen genannt (nach dem indischen Physiker Satyendranath Bose, 1894-1974). Vielleicht kurz ein bisschen Hintergrund zum Spin (der erste Absatz bis zum Inhaltsverzeichnis reicht aus, wir müssen hier zunächst nur wissen, dass es so etwas wie Spin überhaupt gibt):

<https://de.wikipedia.org/wiki/Spin>

Ein System von n identischen quantenmechanischen Teilchen muss also entweder durch symmetrische oder durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden. Wir definieren die entsprechenden Räume:

$$L_s^2(\mathbb{R}^{3n}) := \left\{ \psi \in L^2(\mathbb{R}^{3n}) \mid \psi(x_{\pi_1}, \dots, x_{\pi_n}) = \psi(x_1, \dots, x_n) \quad \forall \pi \in S_n \right\} \quad (9)$$

$$L_a^2(\mathbb{R}^{3n}) := \left\{ \psi \in L^2(\mathbb{R}^{3n}) \mid \psi(x_{\pi_1}, \dots, x_{\pi_n}) = \text{sign } \pi \psi(x_1, \dots, x_n) \quad \forall \pi \in S_n \right\} \quad (10)$$

Dabei bezeichnet S_n die Permutationsgruppe von n Elementen, die auch symmetrische Gruppe genannt wird und deshalb üblicherweise den Buchstaben S_n bekommt, das π in den beiden Definitionen oben ist dann also eine Permutation der Zahlen $\{1, 2, \dots, n\}$. Jede Permutation lässt sich als Hintereinanderschaltung von Transpositionen schreiben, da werden immer nur zwei Elemente vertauscht, und je nachdem, ob man eine gerade oder ungerade Anzahl von Transpositionen braucht (diese Anzahl ist nicht eindeutig, aber gerade/ungerade ist eindeutig), ist das $\text{sign } \pi$ dann $+1$ oder -1 .

Ein quantenmechanisches Vielteilchensystem, das aus n identischen Teilchen der Masse m besteht, wird also beschrieben durch einen Hamilton-Operator

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_{x_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n V(x_i - x_j) \quad (11)$$

der dann entweder auf symmetrische oder antisymmetrische n -Teilchen Wellenfunktionen anzuwenden ist,

$$H_n : L_s^2(\mathbb{R}^{3n}) \rightarrow L_s^2(\mathbb{R}^{3n}) \quad (\text{Bosonen}) \quad (12)$$

$$H_n : L_a^2(\mathbb{R}^{3n}) \rightarrow L_a^2(\mathbb{R}^{3n}) \quad (\text{Fermionen}) \quad (13)$$

Genau genommen müssen wir für Spin ungleich 0, und der relevante Fall sind da Elektronen mit einem Spin $1/2$, noch Spin-Freiheitsgrade in den Wellenfunktionen mit berücksichtigen. Das werden wir dann später machen, im wesentlichen müssen wir nur die Ortsraum-Variablen x_i durch (Ortsraum,Spin)-Variablen $\xi_i = (x_i, \sigma_i)$ ersetzen, das σ_i ist dabei eine Spin-Variable, die nur zwei unterschiedliche Werte annehmen kann, etwa $\sigma_i \in \{\uparrow, \downarrow\}$ für $i \in \{1, \dots, n\}$.

1.3 Was soll berechnet werden?

a) Eigenwerte und Eigenfunktionen

Der Hamilton-Operator ist ein selbstadjungierter Operator und stellt die Gesamt-Energie des Systems dar. Wenn wir für den Ortsraum ein endliches Gitter wählen, was wir machen werden, dann ist das H_n durch eine sehr, sehr grosse, aber endlich-dimensionale Matrix gegeben. Das Erste, was man dann etwa wissen möchte, wären Informationen zu den Eigenwerten und Eigenfunktionen,

$$H_n \psi_j = E_j \psi_j \quad (14)$$

Wenn wir die Energie-Eigenwerte der Grösse nach ordnen,

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots \quad (15)$$

interessiert man sich insbesondere für die Grundzustandsenergie E_0 und die entsprechende Eigenfunktion (oder Eigenfunktionen) dazu, den Grundzustand ψ_0 . Explizit werden wir da nur für die idealen Gase etwas berechnen können, die sind definiert durch $V(x_i - x_j) = 0$, also man hat da keine Wechselwirkung. Das sieht auf den ersten Blick etwas trivial aus aber allein aus der Tatsache, dass die Wellenfunktionen ψ_j entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein müssen, ergeben sich selbst für diesen Fall schon sehr relevante physikalische

Konsequenzen wie etwa Bose-Einstein Kondensation oder die Existenz einer Fermi-Fläche für das ideale Vielelektronensystem.

b) Zustandssummen und Korrelationsfunktionen

Quanteneffekte in Vielteilchensystemen wie etwa Supraleitung in Metallen oder Suprafluidität von flüssigem Helium sind typischerweise bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt $T = 0$ Kelvin relevant. Befindet sich ein Vielteilchensystem nicht am absoluten Nullpunkt, sondern hat eine Temperatur $T > 0$, dann sind die Gesetze der statistischen Physik anzuwenden und nach denen sind sogenannte Zustandssummen geeignete Grössen, um Information über das physikalische Verhalten des Systems zu bekommen. Diese sehen folgendermassen aus (es gibt mikrokanonische, kanonische und grosskanonische Zustandssummen, wir schreiben hier erstmal eine kanonische Zustandssumme hin):

$$Z_n := \text{Tr} e^{-\beta H_n} \quad (16)$$

wobei die Spur (engl.: trace) über den Raum $L_s^2(\mathbb{R}^{3n})$ oder $L_a^2(\mathbb{R}^{3n})$ zu nehmen ist. Dabei ist

$$\beta := \frac{1}{k_B T} \quad (17)$$

mit T die absolute Temperatur und k_B ist die Boltzmann-Konstante, gegeben durch

$$k_B \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \approx 8.62 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \quad (18)$$

Kennt man etwa das Z_n als Funktion von β , dann kann man daraus gemäss

$$E_0 = - \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\log Z_n(\beta)}{\beta} \quad (19)$$

die Grundzustandsenergie berechnen, denn

$$Z_n = \sum_j (\psi_j, e^{-\beta H_n} \psi_j) = \sum_j e^{-\beta E_j} = e^{-\beta E_0} \sum_j e^{-\beta(E_j - E_0)} \quad (20)$$

und damit, falls g die Anzahl der Eigenzustände mit Eigenwert E_0 bezeichnet,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\beta} \log Z_n &= E_0 - \frac{1}{\beta} \log \left[\sum_j e^{-\beta(E_j - E_0)} \right] \\ &= E_0 - \frac{1}{\beta} \log \left[g + \underbrace{\sum_{j>0} e^{-\beta(E_j - E_0)}}_{\rightarrow 0 \text{ fuer } \beta \rightarrow \infty} \right] \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} E_0 \end{aligned} \quad (21)$$

Eine typische Korrelationsfunktion wäre etwa die folgende Grösse (ist H_n eine endlich-dimensionale Matrix, geht die Summe nicht bis nach unendlich, sondern bricht bei einem sehr, sehr grossen j ab):

$$\langle \rho \rangle_\beta(x, y) := \frac{\sum_{j=0}^{\infty} \rho_j(x, y) e^{-\beta E_j}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta E_j}} \quad (22)$$

wobei $\rho_j(x, y)$ die Dichte-Matrix des j -ten Eigenzustandes ψ_j ist. Die ist definiert durch

$$\rho_j(x, y) := \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} \bar{\psi}_j(x, x_2, \dots, x_n) \psi_j(y, x_2, \dots, x_n) d^3 x_2 \cdots d^3 x_n \quad (23)$$

Diese Grössen werden wir dann zuerst wieder für die idealen Bose und Fermi Gase berechnen.

c) Zeitevolution

Befindet sich ein n -Teilchensystem am absoluten Temperaturnullpunkt $T = 0$ und konnte es so präpariert werden, dass man sagen kann, dass zur Zeit $t = 0$ das System durch die Wellenfunktion (der Index 0 an dem ψ meint jetzt Zeit $t = 0$, da ist jetzt also nicht der Grundzustand $j = 0$ mit gemeint)

$$\psi_0 = \psi_0(x_1, \dots, x_n) \quad (24)$$

beschrieben wird, dann ist die zeitliche Entwicklung des Systems gegeben durch

$$\psi_t = e^{-\frac{i}{\hbar} t H_n} \psi_0 \quad (25)$$

das ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Beträgt dann etwa die Teilchendichte an der Stelle x zur Zeit $t = 0$

$$\rho_0(x) = \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} |\psi_0(x, x_2, \dots, x_n)|^2 d^3x_2 \cdots d^3x_n \quad (26)$$

dann möchte man wissen, wie sich das zeitlich entwickelt. Also man möchte die Dichte zur Zeit $t > 0$

$$\rho_t(x) = \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} |\psi_t(x, x_2, \dots, x_n)|^2 d^3x_2 \cdots d^3x_n \quad (27)$$

oder allgemeiner die Dichte-Matrix, das ist dann wieder die Funktion

$$\rho_t(x, y) = \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} \bar{\psi}_t(x, x_2, \dots, x_n) \psi_t(y, x_2, \dots, x_n) d^3x_2 \cdots d^3x_n \quad (28)$$

wie in (23), nur mit ψ_t anstatt ψ_j , für Zeiten $t > 0$ berechnen.