

Vorlesungsnotizen zu
QUANTENTHEORIE FÜR

FORTGESCHRITTENE

D. BAUER

I Näherungsmethoden

II Streuung

III Mehrelektronenatome

IV Einfache Moleküle

V Vielteilchensysteme

VI Relativistische Wellengleichungen

VII Einführung in die Feldtheorie

WS 10/11
Uni Rostock

I. Näherungsmethoden

1

- Eigenwertproblem

$$E|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle, \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

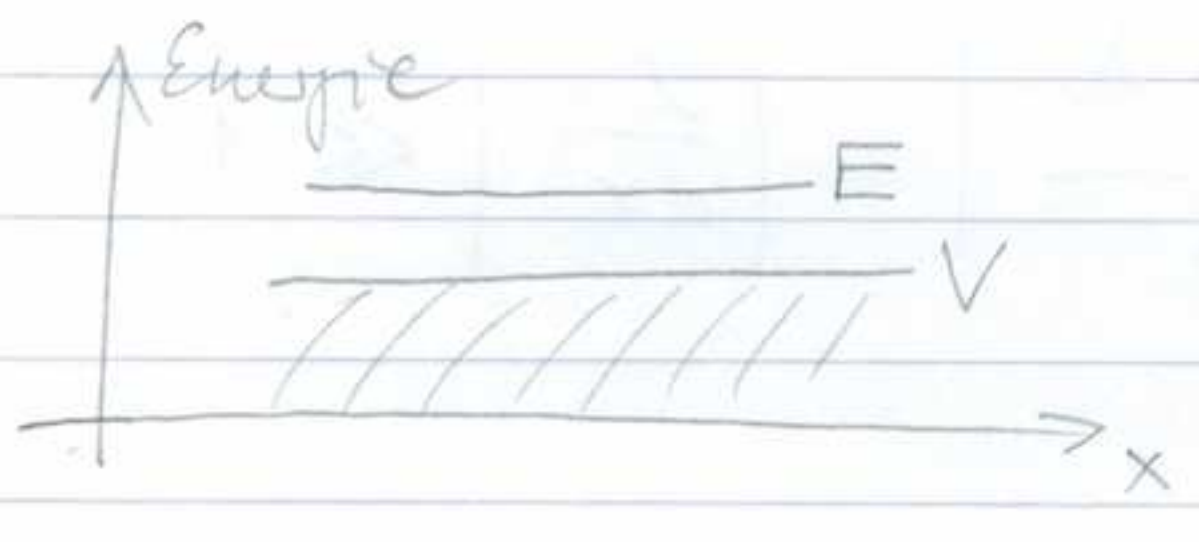
↑ ↑
kinetische potentielle
Energie

in den meisten Fällen nicht exakt lösbar.

- Näherungsmethoden: Störungstheorie, Variationsverfahren, quasiklassische Näherung

I. 1. Quasiklassische (semi-klassische) Näherung: Wentzel-Kramers-Brillouin Methode (WKBM)

- Betrachte zunächst konstantes Potential:


$$E_{\text{kin}} = E - V = \frac{p^2}{2m}$$
$$\Rightarrow p = \sqrt{2m(E - V)}$$

- Lösungen der Schrödingers-Gleichung

$$(E - V)\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x)$$

$$\psi(x) = \psi(0) e^{\pm i p x / \hbar} \quad (\text{I.1})$$

(nach rechts bzw. links laufende ebene Wellen)

- Da $p = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \hbar \frac{2\pi}{p}$
- Wenn V sich langsam ändert, kann man annehmen, dass sich λ auch langsam verändert und ψ sich lokal noch immer wie ebene Welle verhält:

$$\lambda(x) = \frac{2\pi\hbar}{p(x)} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m(E - V(x))}}$$

- Dann haben wir statt (I1) ($0 \rightarrow x_0$)

$$\psi(x) = \psi(x_0) e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'}$$

- "Langsam veränderliche Wellenlänge" bedeutet

$$\left| \frac{\delta\lambda}{\lambda} \right| = \left| \frac{\frac{d\lambda}{dx} \cdot \lambda}{\lambda} \right| = \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1$$

- Wir listen nun die quasiklassischen Wellenfunktionen etwas formaler her:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \right] \psi(x) = 0$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\hbar^2} p^2(x) \right] \psi(x) = 0 \quad (\text{I2})$$

- Ansatz: $\psi(x) = e^{i\phi(x)/\hbar}$

$\phi(x)$ komplex, $\phi(x) = \phi_r(x) + i\phi_i(x)$

$$\Rightarrow \psi(x) = e^{-\phi_i/\hbar} e^{i\phi_r/\hbar} \quad \begin{array}{l} \text{reell} \\ \text{imaginär} \end{array}$$

$$=: \int e^{i\phi_r/\hbar}$$

- In (I2) $\Rightarrow$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i}{\hbar} \phi' e^{i\phi/\hbar} \right) + \frac{p^2}{\hbar^2} e^{i\phi/\hbar} = 0$$

$$\frac{i}{\hbar} e^{i\phi/\hbar} \left(\phi'' + \frac{i}{\hbar} \phi'^2 \right) + \frac{p^2}{\hbar^2} e^{i\phi/\hbar} = 0$$

$$\Rightarrow i\hbar \phi'' - \phi'^2 + p^2 = 0 \quad (\text{I3})$$

- Entwicklung in $\hbar$:

$$\phi = \phi_0 + \hbar \phi_1 + \hbar^2 \phi_2 + \dots$$

Im Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ geht $\lambda \rightarrow 0$ (für $p \neq 0$), und jedes Potential kann als langsam veränderlich im oberen Sinn angesehen werden.

Einsetzen in (I3)

$$\Rightarrow -\phi_0'^2 + p^2 + i\hbar \phi_0'' - 2\hbar \phi_0' \phi_1' + \mathcal{O}(\hbar^2) = 0$$

$\mathcal{O}(\hbar^0)$ $\Rightarrow$

$$\phi'_0 = \pm p(x)$$

4

$$\text{also } \phi_0(x) = \pm \int^x p(x') dx'$$

- In nullter Näherung ist also in der Tat

$$\begin{aligned}\psi(x) &\approx A e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} \\ &= \psi(x_0) e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'},\end{aligned}$$

wie oben angenommen.

- Nächste Ordnung:

$$i \phi_0'' = 2 \phi_1' \phi_0'$$

$$\frac{\phi_0''}{\phi_0'} = -2i \phi_1'$$

$$\ln \phi_0' = -2i \phi_1 + c$$

$$\phi_1 = -\frac{1}{2i} \ln \phi_0' + \frac{c}{2i}$$

$$= i \ln \underbrace{(\phi_0')^{1/2}}_p + \underbrace{\left(\frac{c}{2i}\right)}_{\tilde{c}}$$

$$\Rightarrow \psi(x) = A e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} e^{-\ln p^{1/2}}$$

$$= \frac{A}{[p(x)]^{1/2}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'}$$

oder

5

$$\psi(x) = \psi(x_0) \left[\frac{p(x_0)}{p(x)} \right]^{1/2} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'} \quad (I4)$$

- Wahrscheinlichkeitsdichte (Wdichte)

$$\sim \frac{1}{p(x)}, \text{ wie klassisch erwartet}$$

- Annäherung: Die Entwicklung

$$\phi = \phi_0 + \hbar \phi_1 + \dots$$

macht nur Sinn, wenn ϕ_0 nicht selbst nur von Ordnung $\hbar$ ist (und ϕ_1 nicht). Nach Einsetzen in (I3) erhalten wir

$$p^2 - \phi_0'^2 + \hbar (i \phi_0'' - 2 \phi_0' \phi_1') + \mathcal{O}(\hbar^2) = 0.$$

Daher sollte

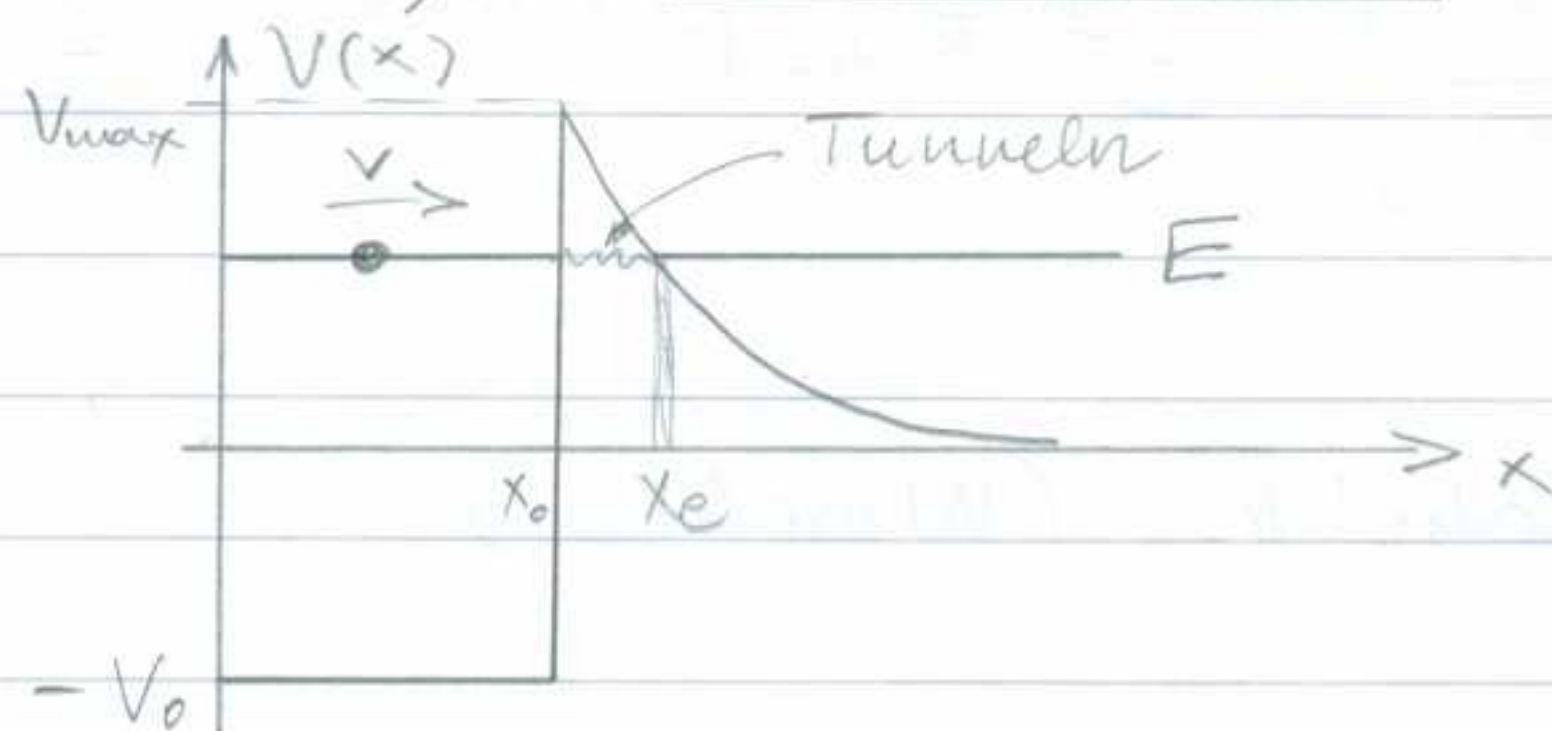
$$|\phi_0'^2| \gg \hbar |\phi_0''|$$

erfüllt sein, bzw.

$$\hbar \left| \frac{d}{dx} \frac{1}{\phi_0'} \right| \ll 1$$

$$= \left| \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{p(x)} \right| = \frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right|,$$

also die gleiche Bedingung, wie oben vorausgesetzt,

I.1 a) Tunnelraten

„Im Tunnel“ ist $p(x) = \sqrt{2m [E - V(x)]}$
 imaginär,

$$p(x) = i \sqrt{2m [V(x) - E]}$$

reell zwischen x_0 und x_e

$$\Rightarrow \psi(x_e) = \psi(x_0) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^{x_e} i \sqrt{2m [V - E]} dx}$$

$$= : \psi(x_0) e^{-\gamma/2}$$

$$\gamma = \frac{2}{\hbar} \int_{x_0}^{x_e} \sqrt{2m [V - E]} dx$$

ist die Tunnelrate, denn

$$|\psi(x_e)|^2 \sim e^{-\gamma}$$

- Man kann noch eine weitere klassische Abschätzung machen, um zur mittleren Lebensdauer des Teilchens im Potential zu kommen:

Die Geschw. im Potential ist

$$v = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{m},$$

und das Teilchen trifft auf die äußere Barriere mit der Frequenz

$$f = \frac{v}{2x_0}.$$

Bei jedem Auftreffen hat es die Wahrscheinlichkeit $e^{-\gamma}$ herauszutunneln.

Die Wahrsch. pro Zeiteinheit zu entkommen ist daher

$$R = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{2m x_0} e^{-\gamma},$$

und die mittlere Lebensdauer somit

$$\tau = 1/R.$$

- Beispiele für Tunnelprozesse

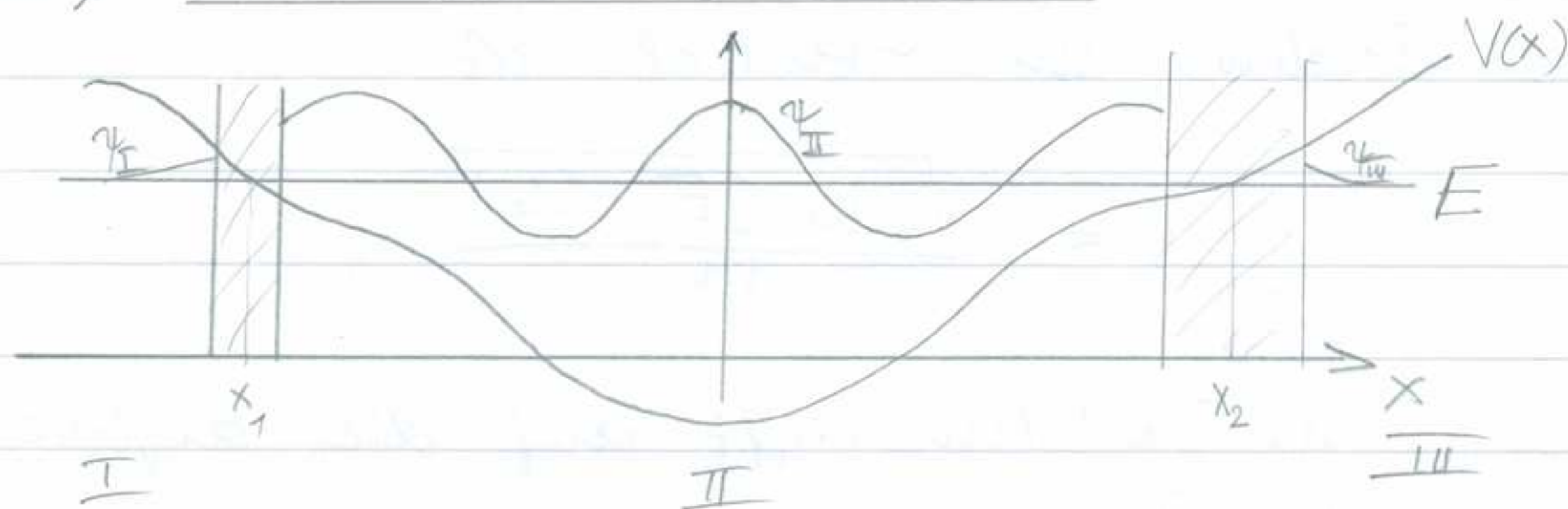
- α -Zerfall [Übungsaufgabe]

- Feldemission / Rastertunnelmikroskop

- Tunnelionisation

I.16) Gebundene Zustände

8



- Klassische Umkehrpunkte bei x_1 und x_2 .

- Im klass. verbotenen Bereich III z. B.

$$\psi_{\text{III}}(x) \sim \frac{1}{\sqrt{2m[V(x)-E]}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int^x \sqrt{2m[V(x')-E]} dx'} \quad (\text{I5})$$

- Im klass. erlaubten Bereich II oszilliert die Wellenfunktion. Wir können sieuell wählen,

$$\psi_{\text{II}}(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int^x p(x') dx' + B \right] \quad (\text{I6})$$

- $p(x)$ verschwindet an den Umkehrpunkten, d.h. (I5), (I6)

sind dort nicht anwendbar;

$p(x) \rightarrow 0$ bedeutet $\lambda(x) \rightarrow \infty$, sodaß $V(x)$ sich niemals langsam über eine Wellenlänge ändern kann.

- Dabei: Näheres Potential durch lineares Potential in den Übergangsregionen um x_1 und x_2 an (schraffierte Flächen in obiger Abbildung).

$$\begin{aligned} V(x) &\approx V(x_1) + V' \cdot (x - x_1) \\ &= E + V' \cdot (x - x_1) \end{aligned}$$

Die Schrödinger-Gl. lautet in dieser Region also

$$E \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + E - \underset{\substack{\uparrow \\ \text{negativ}}}{|V'|} \cdot (x - x_1) \right) \psi$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = - \frac{2m |V'|}{\hbar^2} (x - x_1) \psi$$

$$\text{bzw. mit } y = x - x_1, \quad c^2 = \frac{2m |V'|}{\hbar^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi = -c^2 y \psi$$

Die Lösungen sind Airy-Funktionen, d.h. Linearkombinationen von

$$\psi(y) = y^{1/2} J_{\pm 1/3} \left(\frac{2c}{3} y^{3/2} \right),$$

wobei $J_n(z)$ die Bessel-Funktionen n -ter Ordnung darstellt.

Für große Argumente

$$\frac{2c}{3} y^{3/2} = \left(\frac{y}{l_0}\right)^{3/2} \gg 1,$$

also $l_0 = \left(\frac{3}{2c}\right)^{2/3}$ und $y \gg l_0$,

$$y^{1/2} J_{\pm 1/3} \left(\frac{2c}{3} y^{3/2} \right) \sim y^{1/4} \cos \left(\frac{2c}{3} y^{3/2} \mp \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (\text{I7})$$

Man beachte, daß $\int dy \sqrt{2m |V'| y| / \hbar} = \frac{2}{3} c y^{3/2}$

ist. Man kann also die Lösung (I7) durch geeignete Wahl von B an die Wellenfunktion (I6) anschließen und erhält

$$\psi_{\text{II}}(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (\text{I8})$$

Hätten wir die ganze „matching“-Prozedur an der Stelle x_2 gemacht, bekommen wir

$$\psi_{\text{II}}(x) = \frac{A'}{\sqrt{p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (\text{I9})$$

Damit (I8) und (I9) gleich sind, muß

$$|A| = |A'|$$

sein

und die Phasendifferenz darf nur ein Vielfaches von π sein

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx' - \frac{\pi}{4} - \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx' + \frac{\pi}{4} \right) = n\pi$$

$n=0,1,2,\dots$

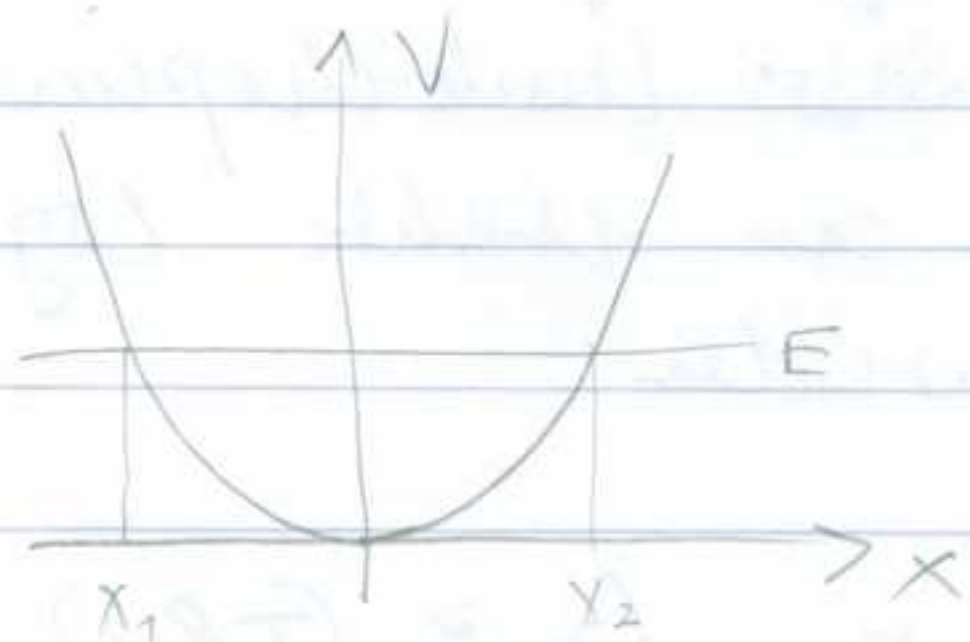
$$\Rightarrow \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx' - \frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx' - \frac{\pi}{2} = n\pi$$

$$\Rightarrow \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar \quad (\text{I10})$$

$$\text{bzw. } \oint p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) 2\pi \hbar \quad (\text{I11})$$

Für gerade n ist $A = A'$, für ungerade $A = -A'$.

- Anmerkungen: (I10), (I11) stellen Quantisierungsbedingungen dar. Beispiel: harmonischer Oszillator.



$$V(x_2) = \frac{1}{2} m \omega^2 x_2^2 = E$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

$$x_1 = -x_2$$

$$Q = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m \left[E - \frac{1}{2} m \omega^2 x'^2 \right]} dx' = 2 \int_0^{x_2} \sqrt{2mE - m^2 \omega^2 x'^2} dx'$$

$$u^2 = m^2 \omega^2 x^2, \quad du = m\omega dx$$

$$a^2 = 2mE$$

$$\begin{aligned}
 \gamma &= 2 \int_0^a \sqrt{a^2 - u^2} \frac{du}{u\omega} = \frac{1}{u\omega} \left(u \sqrt{a^2 - u^2} + a^2 \arcsin \frac{u}{a} \right) \Big|_0^a \\
 &= \frac{1}{u\omega} a^2 \frac{\pi}{2} = \frac{E}{\omega} \pi \\
 &= \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \checkmark \quad \text{exakt}$$

- Potential $V(x) = k|x|$ wird in den Übungen behandelt. Dort kommen nicht die exakten Energieeigenwerte heraus. Üblicherweise wird die Näherung mit höheren n besser. Die WKB-Methode ist in diesem Sinn komplementär zu anderen störungstheoretischen Methoden (s.u.).
- Die WKB-Wellenfunktionen werden mit wachsendem n ebenfalls "besser". Divergenzen an den klass. Umkehrpunkten können durch Anpassen an exakte Lösungen für lin. Pot. beseitigt werden.
- Die WKB-Wellenfunktion (z.B. (I8)) hat die richtige Anzahl Knoten, denn auf dem Weg von x_1 nach x_2 geht die Phase von $-\frac{\pi}{4}$ bis $(n + \frac{1}{2})\pi - \frac{\pi}{4}$