Technische Universität
Wien

Prof. K. Held, Prof. A. Toschi, Dr. J. Tomczak
Dr. A. Kauch

# 1. Plenum zur Quantenmechanik I

*Wintersemester 2013/2014*

**PLENUM: Mittwoch, 17.10.2018.**

## 1. Endliches Kastenpotential in einer Dimension

Wir betrachten das folgende eindimensionale Potential ($V_0 > 0$)

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \geq L/2 \\ -V_0 & |x| < L/2 \end{cases} \tag{1}$$

**a)** Geben Sie Ansätze für die Wellenfunktionen $\psi_i(x)$ ($i$ =I, II, III) an, welche die Schrödingergleichung in den drei Teilbereichen (I: $x < -L/2$, II: $-L/2 \leq x \leq L/2$, III: $x > L/2$) lösen.

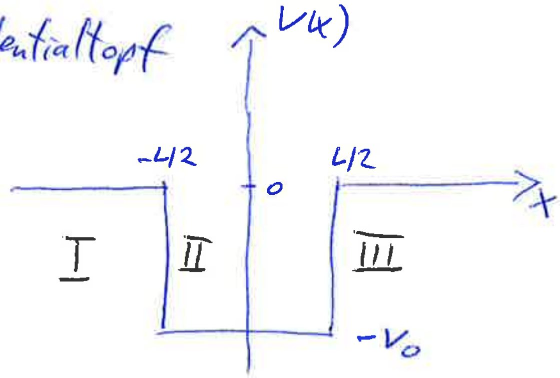
**b)** Das System hat *a priori* drei Energieregime: (i) $E < -V_0$, (ii) $-V_0 < E < 0$, (iii) $E > 0$. Existiert in allen Fällen eine Lösung? Charakterisieren Sie mögliche Lösungen gemäß des Abklingverhaltens bei großen Distanzen der Ansätze aus (a): Für welche Fälle gibt es gebundene Zustände?

**c)** Die Lösung eines Problems kann oft vereinfacht werden, indem man sich Symmetrieeigenschaften zu Nutze macht. Das Potential (1) ist symmetrisch: $V(x) = V(-x)$. Zeigen Sie, dass in solch einem Fall (nicht entartete) Eigenzustände $\psi(x)$ entweder symmetrisch oder anti-symmetrisch sind.

**d)** Stellen Sie nun die Randbedingungen für die globale Lösung des Problems auf. Leiten Sie aus den entstehenden linearen Gleichungssystemen für symmetrische und anti-symmetrische Zustände Bedingungen für die Energieeigenwerte her. Mit den Abkürzungen $k = \sqrt{-2mE}/\hbar$, $\kappa = \sqrt{2m(V_0 + E)}/\hbar$, sowie $k_0^2 = k^2 + \kappa^2$ ergeben sich z.B. für symmetrische Lösungen die Bedingungen: $k = k_0 |\cos(kL/2)|$ mit $\tan(kL/2) > 0$.

**e)** Lösen Sie diese Bedingungsgleichungen graphisch und diskutieren Sie das Ergebnis. Ist der Grundzustand symmetrisch oder anti-symmetrisch? Gibt es immer beide Arten von Lösungen?

# Plenum 1    17.10.2018    Endlicher Potentialtopf




$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \geq \frac{L}{2} \\ -V_0 & |x| < \frac{L}{2} \end{cases}$$

Herangehensweise:

1. Ansätze für $\psi_i$ $i \in \{I, II, III\}$
2. Anschlußbedingungen $\psi, \psi'$
3. det(Koeffizientenmatrix) $= 0$

$\Rightarrow$ Quantisierung gebundener Zustände

harmonischer Ansatz:

$$\psi(x) \sim e^{\pm \kappa x}$$

mit

$$\kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \in \mathbb{C}$$

hier noch keine Beschränkungen

a) Ansätze für die Wellenfunktionen

I: $V(x) = 0 \quad \leadsto \quad H\psi(x) = E\psi(x)$

$$\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\psi_I(x) = A_I e^{\kappa x} + B_I e^{-\kappa x}$$

III: $\psi_{III}(x) = A_{III} e^{\kappa x} + B_{III} e^{-\kappa x}$

II: $V(x) = -V_0 \quad \leadsto \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = (E + V_0)\psi(x)$

$$\psi_{II}(x) = A_{II} e^{i\ell x} + B_{II} e^{-i\ell x}$$

$$\ell = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar} \in \mathbb{C}$$

bisher willkürliche Wahl, wir hätten auch $\ell = \sqrt{-2m(E+V_0)}/\hbar$ definieren können

b) Mögliche Energie regime

(i) $E < -V_0$

Klassisch klarerweise nicht erlaubt, da $E <$ (kinetische + potentielle Energie) nicht möglich

QM? Annahme $E < -V_0 \leq V(x)$ mit Lösung $\psi(x)$:

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

$$\to \int dx \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\psi^*(x)\,\psi''(x) = \int dx \underbrace{\left(E - V(x)\right)}_{<0}\underbrace{|\psi(x)|^2}_{>0} \underline{\underline{< 0}}$$

$\downarrow$ partielle Integration

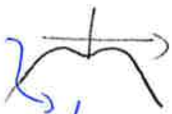
$$\left(+\frac{\hbar^2}{2m}\right)\underbrace{\int dx\, |\psi'(x)|^2}_{\underline{\underline{>0}}} \quad ⚡$$

$\to$ auch quanten-mechanisch nicht möglich.

Anmerkung: Wir haben hier $\psi^*(x)\,\psi'(x)\Big|_{-\infty}^{\infty} \to 0$ verwendet.

Es gibt exotische Fälle, nach unten unbeschränkte Potentiale, für die dies nicht gilt.

Unser Potential ist beschränkt



dann ist auch $E - V(x) < 0$ nicht garantierbar

(ii) $-V_0 < E < 0 \quad \to \quad q, k \in \mathbb{R}$, in der Tat $q > 0$, $k > 0$

Quadratintegrabilität von $\psi_I$, $\psi_{III}$ erfordert: $B_I = A_{III} = 0$ → 4 verbleibende Koeffizienten

Damit wird das globale $\psi$ um den Potentialtopf herum "lokalisiert" sein.

$\to$ gebundener Zustand.

(iii) $E > 0 \quad \to \quad k = i|k|$ : $\psi_I$, $\psi_{III}$ fallen für $x \to \pm\infty$ nicht ab.

$\to$ Streuzustand (kein gebundener Zustand)

---

c): "Theoreme" 1) gebundene Zustände von eindimensionalen Potentialen* sind nicht entartet [d.h. $\psi_1$, $\psi_2$ Eigenzustände zum Eigenwert $E \Rightarrow \psi_1$, $\psi_2$ linear abhängig]

2) Nicht entartete Lösungen der eindimensionalen Schrödinger-GL mit symmetrischem Potential [d.h. $V(x) = V(-x)$] sind entweder symmetrisch oder anti-symmetrisch.

* nicht singulär, von unten beschränkt

c) $V(x) = V(-x)$ und sei $\psi(x)$ eine (nicht entartete!) Lösung der betreffenden Schrödingergleichung.

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

Transformation $x \mapsto -x$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(-x) + \underbrace{V(-x)}_{V(x)}\psi(-x) = E\psi(-x)$$

$\rightarrow$ auch $\psi(-x)$ ist eine Lösung.

$\rightarrow$ $\psi(x) \overset{\uparrow}{=} c\,\psi(-x) \overset{\uparrow}{=} c^2\psi(x)$ $\rightarrow$ $c^2 = 1$

$\psi$ nicht entartet $\quad$ $\Sigma |c|^2 = 1$ $\quad$ weitere $x \mapsto -x$ Transformation

$c = \pm 1$

$$\Rightarrow \psi(x) = \begin{cases} +\psi(-x) & \rightarrow \text{symmetrisch (gerade)} \\ \text{oder} & \\ -\psi(-x) & \rightarrow \text{antisymmetrisch (ungerade)} \end{cases}$$

[ Nicht entartete Eigenzustände symmetrischer Potentiale in einer Dimension sind entweder gerade oder ungerade.

zusätzlich: gebundene Zustände (nicht singulärer, von unten beschränkter) Potentiale in einer Dimension sind nicht-entartet.

Beweis $\cdot$ seien $\psi_1, \psi_2$ Eigenzustände zum Eigenwert $E$

$$\Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi_{1,2} = E\,\psi_{1,2}$$

$$\Rightarrow \psi_1\psi_2'' - \psi_2''\psi_1 = 0$$

gebundene Zustände + $(x \rightarrow \pm\infty)$

$$\Rightarrow \psi_1\psi_2' - \psi_2'\psi_1 = \text{const} \overset{\downarrow}{=} 0$$

siehe Buch Messiah

$$\Leftrightarrow \psi_1'/\psi_1 = \frac{\psi_2'}{\psi_2} \Leftrightarrow \frac{d}{dx}(\ln\psi_1 - \ln\psi_2) = 0$$

$\psi_1, \psi_2$ linear abhängig!

$$\Leftrightarrow \ln\psi_1 = \ln\psi_2 + c \Leftrightarrow \psi_1 = c\,\psi_2$$

d) symmetrische Lösung: $A_{II} = B_{II}$

$A_I = B_{III}$

$A_{III} = B_I = 0$ (gebundene Zustände, siehe dort)

anti-symmetrische Lsg: $A_{II} = -B_{II}$

$A_I = -B_{III}$

$A_{III} = -B_I = 0$

obiges "Theorem" anwendbar: wir können uns auf gerade/ungerade Lösungen beschränken ⤳ weniger Koeffizienten, weniger Arbeit

Anschlußbedingungen (siehe Vorlesung)

$$\psi_{II}(L/2) = \psi_{III}(L/2) \qquad (*)$$

$$\psi'_{II}\left(\frac{L}{2}\right) = \psi'_{III}(L/2) \qquad (**)$$

Warum brauchen wir $\psi_I^{(1)}(-\frac{L}{2}) = \psi_{II}^{(1)}(-\frac{L}{2})$ nicht mehr explizit zu berücksichtigen? Wegen Symmetrie bereits erfüllt! keine neue Information.

(i) symmetrische Lösung

$$(*) \qquad \underbrace{A_{II}\, e^{i\ell L/2} + A_{II}\, e^{-i\ell L/2}}_{2A_{II}\cos \ell L/2} = B_{III}\, e^{-\kappa L/2}$$

$$(**) \qquad -2A_{II}\,\ell \sin\frac{\ell L}{2} = -\kappa B_{III}\, e^{-\kappa L/2}$$

$$(\Rightarrow) \qquad \underbrace{\begin{pmatrix} 2\cos\frac{\ell L}{2} & -e^{-\kappa L/2} \\ -2\ell\sin\frac{\ell L}{2} & +\kappa e^{-\kappa L/2} \end{pmatrix}}_{} \begin{pmatrix} A_{II} \\ B_{III} \end{pmatrix} = 0$$

ohne die Symmetrieüberlegungen hätten wir hier eine 4x4 Matrix!

Lösungen, falls $\det(\cdot) \overset{!}{=} 0$

$$2\cos\left(\frac{\ell L}{2}\right)\kappa\, e^{-\kappa L/2} - 2\ell\sin\left(\frac{\ell L}{2}\right) e^{-\kappa L/2} = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \tan\left(\frac{\ell L}{2}\right) \overset{!}{=} \frac{\kappa}{\ell} > 0$$

Um diese Bedingung besser zu veranschaulichen, formen wir um.

Verwende $\ell_0^2 \equiv \ell^2 + \kappa^2 = 2mV_0/\hbar^2$

$\Rightarrow$ eliminiere $\kappa$

$$\ell_0^2 = \ell^2 + \ell^2\tan^2\left(\frac{\ell L}{2}\right)$$

$$= \frac{\ell^2}{\cos^2\left(\frac{\ell L}{2}\right)} \underbrace{\left(\cos^2\left(\frac{\ell L}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{\ell L}{2}\right)\right)}_{1}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\ell = \ell_0 \left|\cos\frac{\ell L}{2}\right| \quad \text{mit zusätzlich } \tan\left(\frac{\ell L}{2}\right) > 0 \text{ weil wir quadriert haben}}$$

(ii) antisymmetrische Lösung:

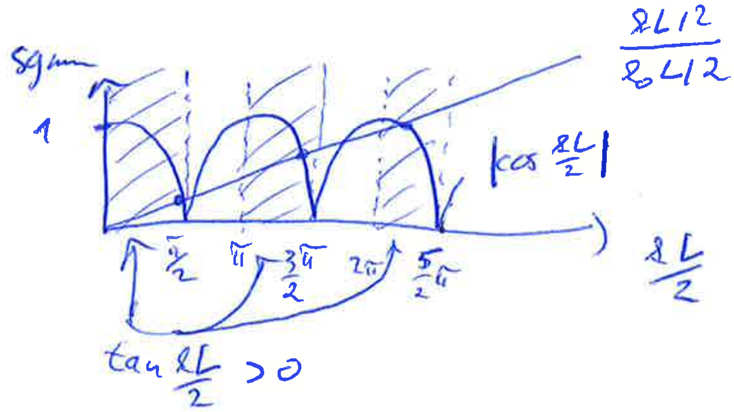
$$(*) \rightarrow \quad 2i A_{II} \sin\frac{\ell L}{2} = B_{III}\, e^{-\kappa L/2}$$

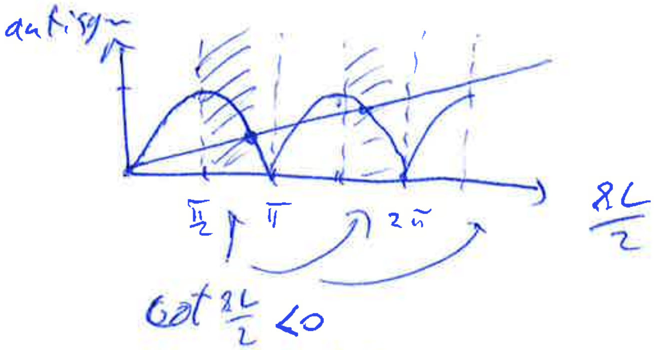
$$(**) \rightarrow \quad 2i\ell A_{II} \cos\frac{\ell L}{2} = -B_{III}\,\kappa\, e^{-\kappa L/2}$$

$$\Leftrightarrow \quad \underbrace{\begin{pmatrix} 2i\sin\frac{\ell L}{2} & -e^{-\kappa L/2} \\ 2i\ell\cos\frac{\ell L}{2} & +\kappa e^{-\kappa L/2} \end{pmatrix}}_{\det(\cdot) \overset{!}{=} 0} \begin{pmatrix} A_{II} \\ B_{III} \end{pmatrix} = 0$$

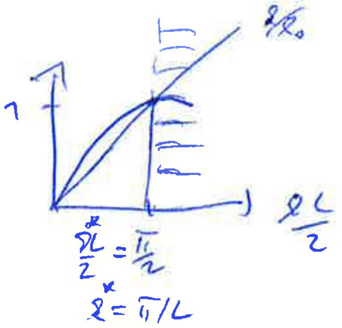
$$\Rightarrow \quad -\cot\frac{\ell L}{2} = \frac{\kappa}{\ell} > 0$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\ell = \ell_0 \left|\sin\frac{\ell L}{2}\right| \quad \text{mit } \cot\frac{\ell L}{2} < 0}$$




- Spektrum diskret: Eigenenergien quantisiert!
- Grundzustand ist symmetrisch
- gerade, ungerade ~~sym~~ wechseln sich ab
- Kriterium für Existenz ungerader Lsg:




~~$\kappa_0 L > \pi$~~

$$\frac{\kappa^*}{\kappa_0} < 1 \quad \Leftrightarrow \kappa_0 L > \pi$$

$$\kappa_0^2 L^2 > \pi^2$$

$$(\kappa^2 + \chi^2) L^2 > \pi^2$$

$$\frac{2 m V_0 L^2}{\hbar^2} > \pi^2$$

Minimale Tiefe des Potentials für ungerade Lösungen.

Ende 6

Zusatz: Wellenfunktionen

$\cancel{B_{III}} =$ aus $*$, S. 4

$$A_{II} = B_{III} \frac{e^{-\varkappa L/2}}{2\cos\frac{kL}{2}} = \cancel{\left[\frac{1}{2}\left(1+\frac{\varkappa^2}{k^2}\right)e^{-\varkappa L/2} B_{III}\right]}$$

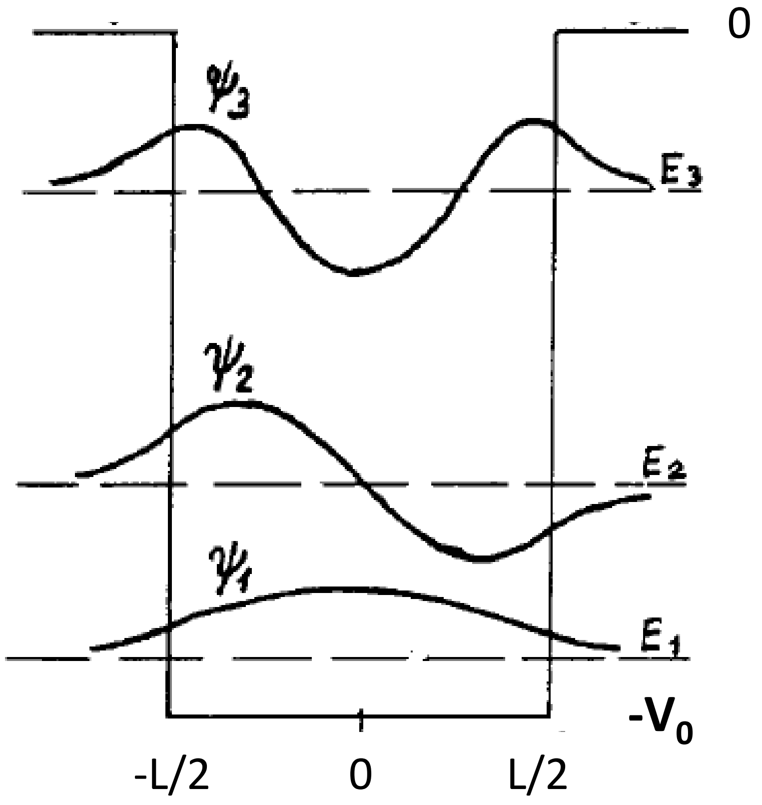
$$\psi_+(x) = B_{III} \begin{cases} e^{\varkappa x} & x < -\frac{L}{2} \\ \frac{e^{-\varkappa L/2}}{\cos\frac{kL}{2}} \cos(kx) & -\frac{L}{2} \le x \le \frac{L}{2} \\ e^{-\varkappa x} & x > \frac{L}{2} \end{cases}$$

bestimmt aus Normierung

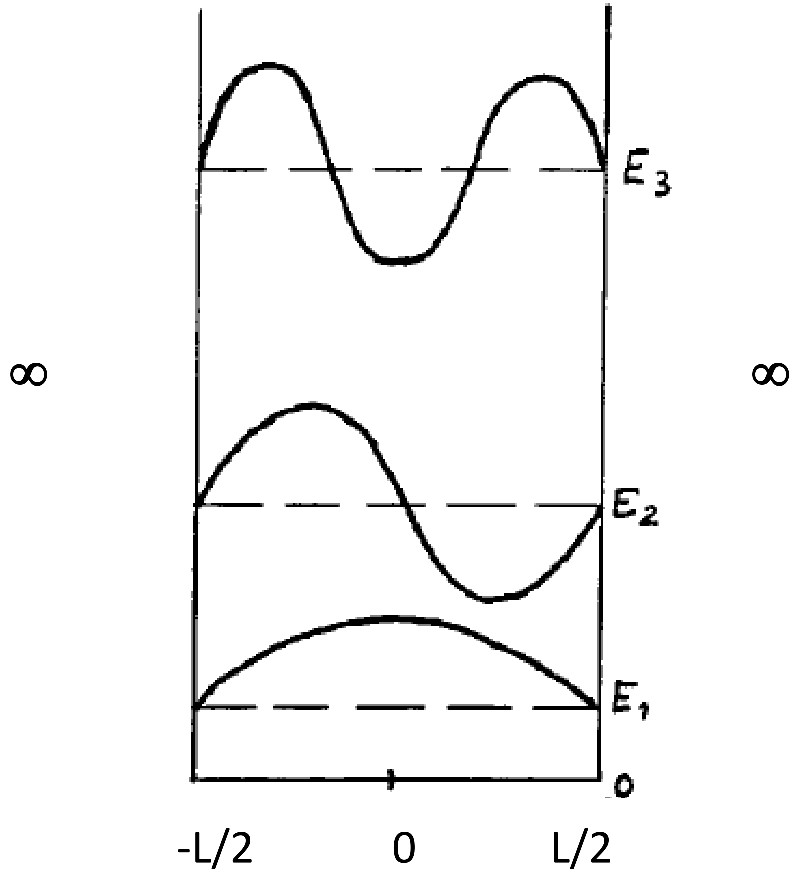
$$B_{III} = e^{+\varkappa L/2} \left[\left(1+\frac{\varkappa^2}{k^2}\right)\left(\frac{L}{2}+\frac{1}{\varkappa}\right)\right]^{-1/2}$$

$$\psi_-(x) = B_{III} \begin{cases} \sim \\ -\frac{e^{-\varkappa L/2}}{\sin\frac{kL}{2}} \sin kx \\ \sim \end{cases}$$

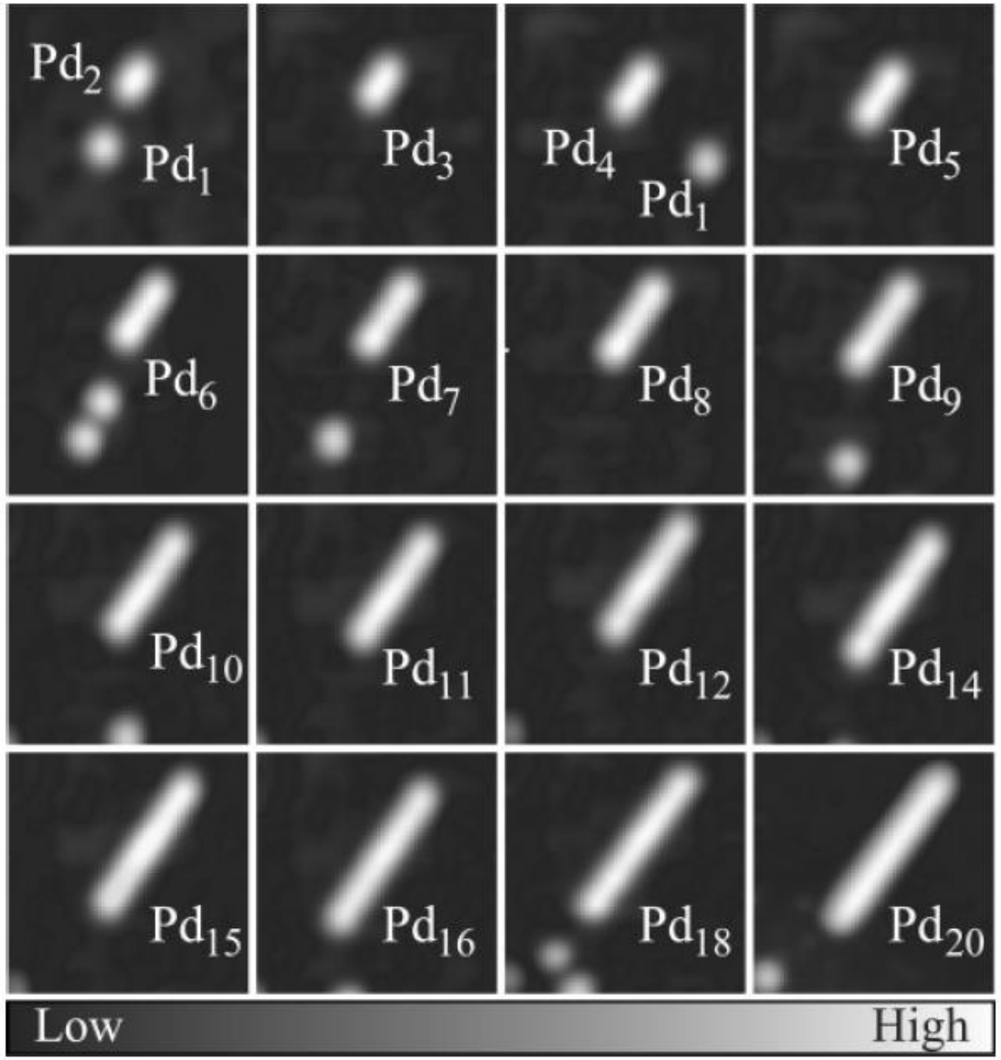
endliches Kastenpotential




unendlich tiefes Kastenpotential



**Beispiel: "Realization of a Particle-in-a-Box: Electron in an Atomic Pd Chain"**

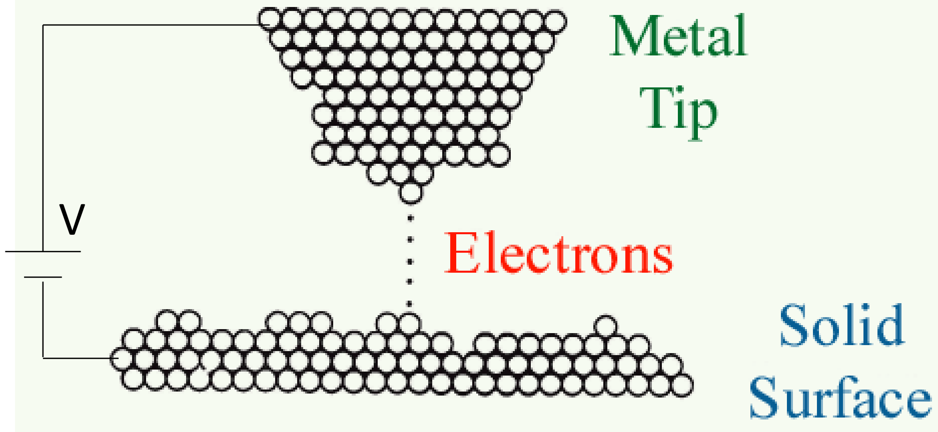


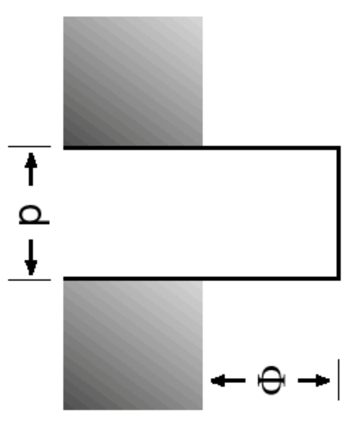

Pd auf NiAl(110) Substrat

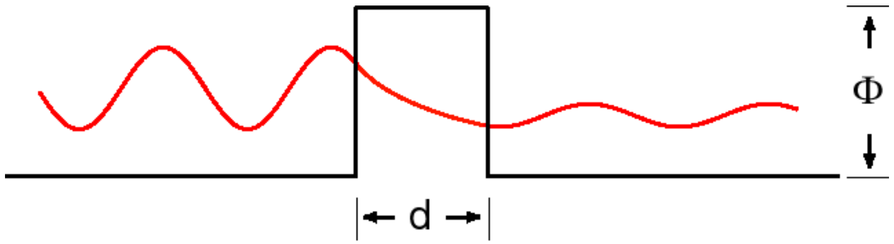
Länge: 6nm

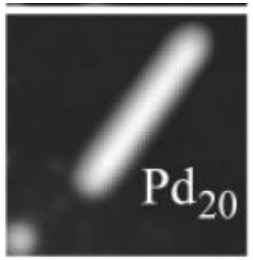
Nilius et al, J. Phys. Chem. B **109** 20657 (2005)

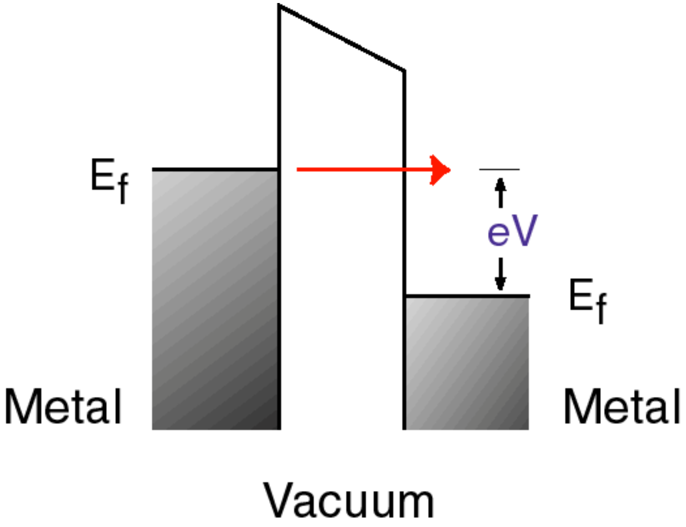
**Scanning tunneling microscopy** → verwandtes Problem der endlichen Potentialbarriere




(1) Topographie Messungen (I=const)

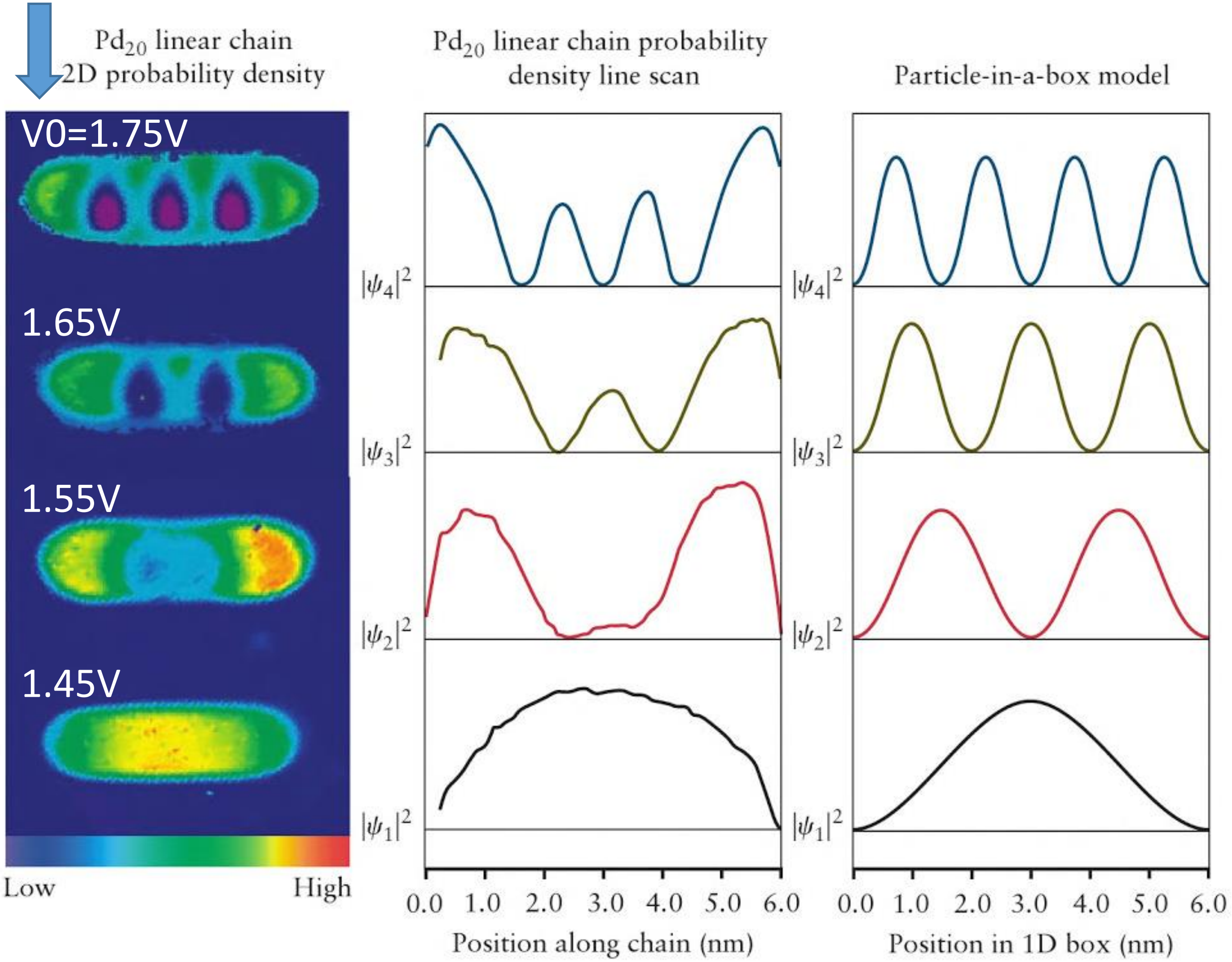
(2) differentielle Leitfähigkeit → Zustandsdichte

$$dI/dV \propto |\psi(x)|^2$$

Grundspannung V0 → Zugang zu Anregungszustaenden

Spannung V0 → angeregte Zustaende

**FIGURE 4.39** Quantized energy states for electrons in a linear chain of 20 atoms of Pd on the surface of a NiAl crystal. The atoms were assembled using a scanning tunneling microscope (STM). (a) These images show the two-dimensional probability distribution measured by the STM. (b) These curves are line scans across the measured probability densities, showing their variation along the chain. (c) These curves show the predictions of the one-dimensional particle-in-a-box model for this system. (Courtesy of Professor Wilson Ho, University of California, Irvine.)


(a) $dI/dV$ (b) (c)

$$|\psi(x)|^2$$

suggested mechanism:
Pd: $4d^{10}\,5s^0 \rightarrow 4d^9\,5s^1$

from: Principles of Modern Chemistry, Oxotoby et al