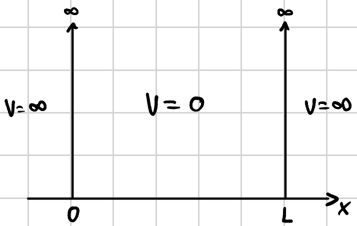
# ÜS 11 - Quantenmechanik I

Das Teilchen im Kasten ist ein recht einfaches quantenmechanisches Modell bei dem sich ein Teilchen der Masse $m$ in einem Potenzialtops mit unendlichen hohen Wänden befindet. Nach der klassischen Physik würde man unendlich viel Energie benötigen, dass sich das Teilchen ausserhalb des Kastens befindet.




Der Hamiltonian $\hat{H}$ setzt sich aus dem 1D Kinetikoperator $\hat{T}_{kin}$ und dem Potenzialoperator $\hat{V}_{pot}$ zusammen.

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } 0 \le x \le L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \qquad \hat{H} = \hat{T}_{kin,1D} + \hat{V}_{pot} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

Das ergibt für die zeitunabhängige Schrödingergleichung im Kasten:

$$\hat{H}\psi = E\psi \iff \Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \overset{0 \le x \le L}{\cancel{V}}\Big)\psi = E\psi \iff -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi = E\psi \iff \frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + E\psi(x) = 0$$

Es liegt eine homogene, lineare Differenzialgleichung 2. Ordnung mit konst. Koeff. vor, welche wir mit dem Euleransatz lösen können:

① Charakteristisches Polynom: $\chi(\lambda) = \frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2 + E \overset{!}{=} 0$

② $-E = \frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2 \iff -\frac{2mE}{\hbar^2} = \lambda^2 \Rightarrow \lambda = \pm i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ (kompl. konj. NS)

③ $\psi(x) = A\cancel{e^{0x}}^{\,1}\cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) + B\cancel{e^{0x}}^{\,1}\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar^2}x\right)$
$= A\cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) + B\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar^2}x\right)$

Eine Bedingung für eine sinnvolle Wellenfunktion $\psi(x)$ ist, dass sie stetig ist und da für $x > L$ und $x < 0$ für die Wellenfunktion $\psi = 0$ gelten muss haben wir folgende Randbedingung: $\psi(0) = \psi(L) = 0$

$\psi(0) = A\cancel{\cos}^{\,1}(0) + B\cancel{\sin}^{\,0}(0) = A \overset{!}{=} 0 \quad \boxed{A=0} \qquad n \in \mathbb{N}$

$\psi(L) = B\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L\right) \overset{!}{=} 0 \Rightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L = n\pi \iff \frac{2mE}{\hbar^2}L^2 = n^2\pi^2$

Der Sinus wird null, wenn in seinem Argument $n\pi$ ist!

**Vorgehen: Homogene Lösung nach Euler-Ansatz**

1. Charakteristisches Polynom ($y^{(n)}(x) \Rightarrow \lambda^n$).
2. Nullstellen des Polynoms mit ggf. Polynomdiv.
3. Nullstellen $\lambda_1, \lambda_2, \cdots \Rightarrow$ Fundamentallösungen:
   a) Unterschiedliche reelle Nullstellen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$:
   $$y(x) = Ae^{\lambda_1 x} + Be^{\lambda_2 x} + Ce^{\lambda_3 x}$$
   b) Mehrfache Nullstellen $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$:
   $$y(x) = x^0Ae^{\lambda x} + x^1Ae^{\lambda x} + x^2Ae^{\lambda x}$$
   Die Summanden werden sukzessive mit höheren Potenzen von $x$ multipliziert.
   c) Komplexe Nullstellen (in kompl. konj. Paaren) $\lambda = a \pm ib$:
   $$y(x) = Ae^{ax}\cos(bx) + Be^{ax}\sin(bx)$$
4. $y(x) =$ Summe der Fundamentallösungen

**Beispiel: Homogene DGL höherer Ordnung**

$$y''' - 2y'' - y' + 2y = 0$$
*Euler* $\Rightarrow \lambda^3 - 2\lambda^2 - \lambda + 2 = 0$

*Polyn.div.* $\Rightarrow$ *geratene Nullstelle:* $\lambda_1 = 1$

$(\lambda^3 - 2\lambda^2 - \lambda + 2) : (\lambda - 1) = \lambda^2 - \lambda - 2$

$\lambda^2 - \lambda - 2 \overset{!}{=} 0$

$$\lambda_{2,3} = -\frac{-1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{9}{4}} = \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2}\begin{cases}\lambda_2 = 2\\ \lambda_3 = 3\end{cases}$$

$$y(x) = Ae^{x} + Be^{-x} + Ce^{2x}$$

$$\frac{2mE}{\hbar^2}L^2 = n^2\pi^2 \Leftrightarrow E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi} \qquad \boxed{E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}}$$

Energieeigenwerte

Damit ergibt sich die Quantisierung durch die Erfüllung der Randbedingungen. Den Wert von E lässt sich nun in die Wellenfunktion einsetzen.

$$\psi_n(x) = B\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) = B\sin\left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{\frac{\hbar^2 n^2\pi^2}{2mL^2}}\,x\right) = B\sin\left(\frac{\cancel{\sqrt{2m}}}{\cancel{\hbar}}\frac{\cancel{\hbar} n\pi}{\cancel{\sqrt{2m}}\,L}x\right) = B\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

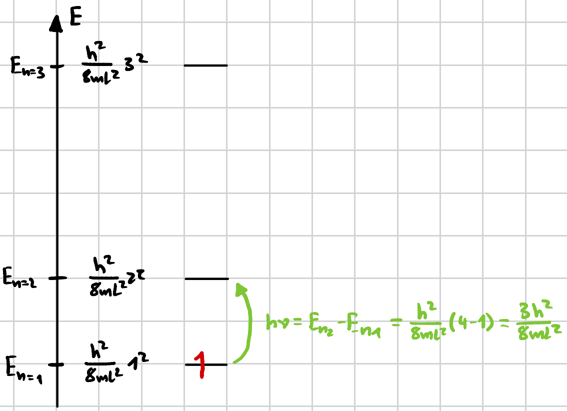
Um die Konstante $B \in \mathbb{R}$ herauszufinden nutzen wir die Normierungsbedingung, denn die Wellenfunktion im Betragsquadrat ist nach der Interpretation nach Born eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichtefunktion. Folgedessen muss sie integriert über den ganzen Raum 1 ergeben.

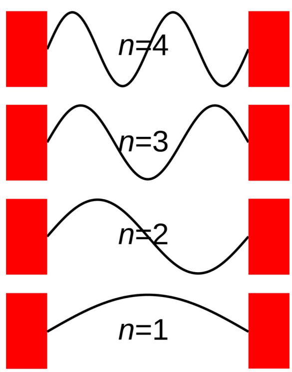
$$\int_\Omega \psi^*\psi\, d\tau \overset{!}{=} 1 \qquad \int_\Omega \psi^*\psi\, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^L B^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = B^2 \int_0^L \frac{1-\cos\left(2\frac{n\pi x}{L}\right)}{2} dx$$

$$\Rightarrow \frac{B^2}{2}\left[x - \sin\left(2\frac{n\pi x}{L}\right)\frac{L}{2n\pi}\right]_0^L = \frac{B^2}{2}\left(L - \sin\left(\frac{2n\pi \cancel{L}}{\cancel{L}}\right)\frac{L}{2\pi n} - \left(0 - \cancelto{0}{\sin(0)}\frac{L}{2\pi n}\right)\right) = \frac{B^2}{2}\left(L - \cancelto{0}{\sin(2\pi n)}\frac{L}{2\pi n}\right) = \frac{B^2 L}{2}$$

$$\Rightarrow 1 \overset{!}{=} \frac{B^2 L}{2} \Leftrightarrow B^2 = \frac{2}{L} \Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow \boxed{\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}$$

Damit haben wir die Energieeigenwerte und die Wellenfunktion für das Teilchen im Kasten hergeleitet. Würde sich ein Elektron im Kasten befinden, so könnte es nur Energien von $E_n$ (Energieniveaus) annehmen




**Vorgehen bei QM-Problemen:**

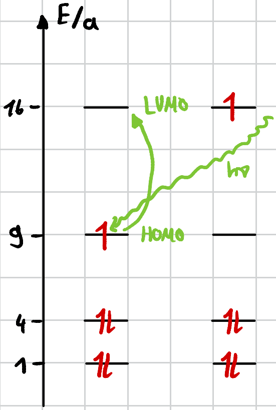
1. $\hat{H}$ bestimmen (vor allem $V$)
2. Schrödingergleichung aufstellen
3. Mit entsprechendem Ansatz lösen
4. Randbedingungen einsetzen (Quantisierung)
5. Normieren mit $\int |\psi(x)|^2\, dx = 1$
6. $\psi$ in die Schrödingergleichung einsetzen und $E$ bestimmen

1. Die Quantisierung eines Systems kommt durch das Erfüllen der Randbedingungen zustande. Eine Quantenzahl beschreibt einen Zustand des Systems.
2. Die Anzahl der verschiedenen Quantenzahlen entspricht der Dimension des Problems
3. Nullstellen der Wellenfunktion sind **Knoten**, wobei die Energie des Systemzustands mit steigender Knotenzahl zunimmt.
4. QM-Systeme haben oft eine **Nullpunktsenergie** ungleich null. Beim Teilchen im Kasten enspricht das

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

① Es befinden sich 5 Elektronen in einem Kasten und sie interagieren nicht miteinander. Welche Wellenlänge hat dasjenige Licht, welches ein Elektron von HOMO ins LUMO anzuregen.

$E_1 = \overbrace{\frac{h^2}{8mL^2}}^{a} \cdot 1^2 \qquad E_2 = \overbrace{\frac{h^2}{8mL^2}}^{a} \cdot 2^2 \qquad E_n = an^2$




$$\Delta E = E_4 - E_3 = \frac{h^2}{8mL^2}(16-9) = \frac{7h^2}{8mL^2}$$

$$E_{ph} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{\cancel{h}c}{\lambda} = \frac{7h^{\cancel{2}}}{8mL^2} \Leftrightarrow \boxed{\lambda = \frac{8mL^2c}{7h}}$$

② Wie hoch ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen im linken Viertel des Kastens befindet?

Born: $P_{[0,1/4L]} = \int_0^{1/4L} \psi^*\psi \, d\tau = \int_0^{1/4L} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^{1/4L} \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \frac{\cancel{2}}{L}\int_0^{1/4L} \frac{1-\cos\left(2\frac{n\pi x}{L}\right)}{\cancel{2}} dx = \frac{1}{L}\left[x - \sin\left(\frac{2\pi x n}{L}\right)\frac{L}{2n\pi}\right]_0^{1/4L}$

$= \frac{1}{L}\left(\frac{L}{4} - \sin\left(\frac{2n\pi}{\cancel{L}}\frac{\cancel{L}}{4}\right)\frac{L}{2n\pi} - \left(0 - \cancel{\sin(0)}^{0}\frac{L}{2n\pi}\right)\right) = \frac{1}{L}\left(\frac{L}{4} - \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right)$

n = even: $\frac{1}{4}$

n = odd: $\frac{1}{L}\left(\frac{L}{4} - 1\right)$

③ Wo befinden sich für n = 4 die Knoten der Wellenfunktion?

Nullstellen von $\psi_{n=4}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \Rightarrow 0 = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{4\pi x}{L}\right) \Rightarrow \frac{4\pi x}{L} = k\pi \Rightarrow x = \frac{kL}{4}$ $\quad k = 0,1,2,3,n$

$x = 0, \frac{L}{4}, \frac{L}{2}, \frac{3L}{4}, L$

④ Überprüfe, ob $\psi$ eine Eigenfunktion des Impulsoperator $\hat{p}_x$ bzw. $\hat{p}^2$ ist.

$$\hat{p}_x\psi(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}\left[\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right] = -i\hbar\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\cdot\frac{n\pi}{L} = -\frac{i\hbar n\pi\sqrt{2}}{\sqrt{L^3}}\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \neq \lambda\psi(x)$$

$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx} \qquad \hat{p}_x^2 = \hat{p}_x\cdot\hat{p}_x = \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right) = (-i)^2\hbar^2\frac{d^2}{dx^2} = -\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}$

Eigenwertgleichung: $\hat{p}_x^2\psi = \lambda\psi \Rightarrow -\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\left[\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right] = -\hbar^2\cdot\sqrt{\frac{2}{L}}\cdot\frac{d}{dx}\left[\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right]\cdot\frac{n\pi}{L}$

$= \hbar^2\cdot\sqrt{\frac{2}{L}}\cdot\frac{n^2\pi^2}{L^2}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \frac{\hbar^2 n^2\pi^2}{L^2}\cdot\sqrt{\frac{2}{L}}\cdot\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$

$= \frac{\hbar^2 n^2\pi^2}{L^2}\cdot\psi(x)$