

für $0 \leq x \leq L$. Die Eigenwerte sind

$$E_n = n^2 \hbar^2 / 8mL^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

Das Energiespektrum eines Teilchens in einem Potentialkasten ist, wie wir schon wissen, völlig diskret und nicht entartet.

Unsere erste Aufgabe ist die Berechnung des folgenden Integrals

$$\int \psi_n^* x \psi_k dx \quad (3)$$

(vgl. Gl.8) für zwei beliebige Funktionen ψ_n und ψ_k .

Wir verfahren wie folgt:

$$\begin{aligned} & \int_{0,L} x \sin(n\pi x/L) \sin(k\pi x/L) \exp(-i(\gamma_k - \gamma_n)) \exp(i(E_n - E_k)t/\hbar) dx = \\ & = 2/L \cdot \exp(-i(\gamma_k - \gamma_n)) \exp(i(E_n - E_k)t/\hbar) \int_{0,L} x \sin(n\pi x/L) \sin(k\pi x/L) dx \end{aligned}$$

Partielle Integration $\int u dv = uv - \int v du$ mit $u := x$, $du = dx$,
 $dv = \sin(n\pi x/L) \sin(k\pi x/L) dx$ und

$$v = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sin \frac{(n-k)\pi x}{L}}{\frac{(n-k)\pi 1}{L}} - \frac{\sin \frac{(n+k)\pi x}{L}}{\frac{(n+k)\pi 1}{L}} \right\} \quad (4)$$

ergibt $\int_{0,L} x \sin(n\pi x/L) \sin(k\pi x/L) dx = xv - \int_{0,L} v dx$

Für das letzte Integral erhalten wir $\frac{L^2}{2} \left[\frac{\cos(n-k)\pi - 1}{(n-k)^2 \pi^2} - \frac{\cos(n+k)\pi - 1}{(n+k)^2 \pi^2} \right]$.

Wenn $n+k =$ ungerade (und dann auch $n-k =$ ungerade) ist, sind die Terme $\sin(n+k)\pi$ und $\sin(n-k)\pi$ null, und die Terme $\cos(n+k)\pi$ und $\cos(n-k)\pi$ sind gleich -1. So haben wir dann für diesen Fall

$\int_{0,L} x \sin(n\pi x/L) \sin(k\pi x/L) dx = L^2/2 \cdot [-4nk/(n^2-k^2)^2 \pi^2 - 4nk/(n^2-k^2)^2 \pi^2]$, d.h.

$$\int_{0,L} x \sin(n\pi x/L) \sin(k\pi x/L) dx = -4L^2 nk / (n^2 - k^2)^2 \pi^2 \quad (5)$$

Das Integral $\int_{0,L} x \sin(n\pi x/L) \sin(k\pi x/L) dx$ ist null, wenn $n \pm k = \text{gerade}$, denn die Sinusterme sind null, und die Kosinusterme sind 1.

Es fehlt der Fall $n = k$. Wir erhalten

$$I_0 := \int_{0,L} 2/L \cdot x \sin^2(n\pi x/L) dx = 2/L \int_{0,L} x \sin^2(n\pi x/L) dx := 2/L \cdot I_1$$

Wenn das Integral I_1 auch wenig auffällig aussieht, so hat man seiner Auflösung doch einige Aufmerksamkeit zu widmen. Zunächst ist die Einführung einer neuen Variablen empfehlenswert, etwa $z := n\pi x/L$. Daraus folgt $dx = L/n\pi \cdot dz$.

Es wird auch nötig sein, die obere Grenze des Integrals zu ändern, d.h. wir müssen L durch $n\pi$ ersetzen, denn $z = n\pi L/L = n\pi$. (Vgl. auch 3.3, Beispiel 1.)

$$I_1 = \left(\frac{L}{n\pi}\right)^2 \cdot \int_0^{n\pi} z \sin^2 z dz = \left(\frac{L}{n\pi}\right)^2 \cdot I_2$$

I_2 berechnen wir partiell mit $u := z$; $du = dz$; $dv = \sin^2 z dz$ und $v = z/2 - \sin 2z/4$

$$I_2 = n^2\pi^2/2 - n\pi/4 \cdot \sin 2n\pi - [z^2/4]_{0,n\pi} - 1/8 [\cos 2z]_{0,n\pi} = n^2\pi^2/4$$

$I_1 = L^2/n^2\pi^2 \cdot n^2\pi^2/4 = L^2/4$. Daraus folgt

$$I_0 = 2/L \cdot I_1 = L/2 \quad (6)$$

Jetzt sammeln wir alle Zwischenergebnisse ein, und geben Gl. (3) die folgende aufregende Gestalt:

$$\int_0^L \psi_n^*(x) x \psi_k(x) dx = \begin{cases} -e^{-i(\gamma_n - \gamma_k)} \cdot \frac{8Lnk}{(n^2 - k^2)^2 \pi^2} \cdot e^{\frac{i(E_n - E_k)t}{\hbar}}, & n + k = \text{ungerade} \\ L/2, & n = k \\ 0, & \text{für die anderen Fälle} \end{cases}$$

(7)

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist durch den folgenden Ausdruck gegeben

$$A_{n \rightarrow k} = \frac{64\pi^4 e^2 (v_{n \rightarrow k})^3}{3hc^3} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x \psi_k(x) dx \right|^2 \quad (8)$$

Vgl. Rojansky, V. *Introductory Quantum Mechanics*, p. 165

4.6.2 Das Spektrum eines Teilchens der Masse m und der Ladung e in einem Potentialkasten

Zeige mithilfe von (7) und (8), dass die Übergangswahrscheinlichkeiten eines Teilchens der Masse m und der Ladung e in einem eindimensionalen Potentialtopf der Breite L gegeben ist durch

$$A_{n \rightarrow k} = \begin{cases} \frac{8e^2 h^2}{3c^3 m^3 L^4} \cdot \frac{n^2 k^2}{n^2 - k^2}, & \text{wenn } n + k = \text{ungerade} \\ 0, & \text{wenn } n + k = \text{gerade} \end{cases} \quad (9)$$

Lösung:

Wir wissen, dass $E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$, $n = 1, 2, 3, \dots$, vgl. Gl. (2). Nun ist

$$v_{n \rightarrow k} = \frac{n^2 h}{8mL^2} - \frac{k^2 h}{8mL^2} = \frac{h}{8mL^2} (n^2 - k^2) \quad (10)$$

Also

$$A_{n \rightarrow k} = \frac{\pi^4 e^2 h^2}{3c^3 m^3 L^6} \cdot \frac{(n^2 - k^2)^3}{8} \cdot \left| \frac{-8Lnk}{(n^2 - k^2)^2 \pi^2} e^{-i(\gamma_n - \gamma_k)} e^{\frac{i(E_n - E_k)t}{\hbar}} \right|^2 \quad (11)$$

Dies vereinfachen wir und erhalten schließlich für $n+k = \text{ungerade}$

$$A_{n \rightarrow k} = \frac{8e^2 h^2}{3c^3 m^3 L^4} \cdot \frac{n^2 k^2}{n^2 - k^2} \quad (12)$$

Für $n + k = \text{gerade}$ ist das Integral null und auch $A_{n \rightarrow k} = 0$. Wir haben nur Übergänge für $n + k = \text{ungerade}$. Wir wählen als Beispiel $n = 6$ als oberes Niveau. Damit ergeben sich die folgenden Übergänge:

$6 \rightarrow 5$ $5 \rightarrow 4$ $4 \rightarrow 3$ $3 \rightarrow 2$ $2 \rightarrow 1$

$6 \rightarrow 3$ $5 \rightarrow 2$ $4 \rightarrow 1$

$6 \rightarrow 1$

Die dazugehörigen Frequenzen sind

$$\nu_{6 \rightarrow 5} = h/8mL^2 \cdot (36-9) = 11 h/8mL^2, \nu_{6 \rightarrow 3} = 27 h/8mL^2, \nu_{6 \rightarrow 1} = 35 h/8mL^2, \text{ usw.}$$

Insgesamt können wir 9 Spektrallinien beobachten.

Wenn wir von $n = 8$ ausgehen, erhalten wir 16 Übergänge, aber nur 15 Spektrallinien, denn die Übergänge $8 \rightarrow 7$ und $4 \rightarrow 1$ erzeugen dieselbe Linie mit der Frequenz $\nu = 15 h/8mL^2$.

4.6.3 Das freie Teilchen

Schauen wir uns für einen Augenblick nochmals die Gleichung $E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$, $n = 1,2,3,\dots$ an. Dieser Ausdruck für die erlaubten Energieniveaus eines Teilchens, das sich in einem linearen Potentialtopf der Breite L befindet, zeigt, dass die Energie eines jeden Niveaus umgekehrt proportional zum Quadrat der Breite ist. Wenn man die Breite L vergrößert, rücken die Energieniveaus näher zusammen. Wenn in der Grenze L gegen unendlich strebt, verliert die Quantenbedingung ihren Sinn, und das Teilchen ist ein *freies Teilchen*. (Die Abstände der Energieniveaus werden so klein, dass man praktisch ein Kontinuum erhält, in dem jeder Energiewert möglich ist.)

Das freie Teilchen kann keine spontanen Übergänge machen, auch nicht, wenn es eine Ladung trägt.

4.6.4 Der Erwartungswert der Energie

In Abschnitt 3.3 haben wir die Erwartungswerte von x , p , x^2 und p^2 für ein Teilchen in einem Potentialkasten berechnet. Jetzt werden wir den Erwartungswert der Energie berechnen, d.h. $\langle E_n \rangle = \langle E_{\text{kin},n} \rangle$, vgl. Gl. (26) in Teil 4.4.3.

Die Rechnung sieht folgendermaßen aus

$$\langle E_n \rangle = 2/L \cdot \int_{0,L} \sin kx \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \sin kx \cdot dx, \text{ mit } k = n\pi/L$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{mL} \cdot \int_{0,L} \sin^2 kx \, dx = \frac{\hbar^2 k^2}{mL} \cdot L/2$$

$$= \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}, \text{ was mit Gl. (2) übereinstimmt und auch mit der}$$

allgemeinen Beziehung

$$E = \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle, \text{ wenn } E_p = U = 0, \text{ vgl. 4.2.1}$$

4.6.5 Ein dreidimensionaler Potentialtopf und entartete Zustände

Die bisherigen Resultate für ein Teilchen in einem eindimensionalen Topf können leicht auf drei Dimensionen erweitert werden. Wir stellen uns einen kubischen Potentialtopf mit der Kantenlänge L vor. Im Innern des Würfels ist das Teilchen (Elektron) frei, denn $U = 0$. Die Schrödingergleichung lautet

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (13)$$

Wir suchen jetzt Lösungen von folgender Gestalt

$$\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad , \quad (14)$$

worin X , Y , Z Funktionen sind, die nur von einer Variablen abhängen. Die partielle Differenzialgleichung (13) lässt sich in drei gewöhnliche Gleichungen separieren:

$$\begin{aligned}
 1/X \cdot d^2X/dx^2 &= -2m/\hbar^2 E_x \\
 1/Y \cdot d^2Y/dy^2 &= -2m/\hbar^2 E_y \\
 1/Z \cdot d^2Z/dz^2 &= -2m/\hbar^2 E_z
 \end{aligned}$$

(15)

E_x , E_y und E_z sind Konstanten mit $E_x + E_y + E_z = E$.

Die Wellenfunktion des Teilchens muss an den Stellen $x = L$, $y = L$, $z = L$ null sein. Wir können die eindimensionalen Argumente wiederholen und feststellen, dass die Wellenfunktion einfach sinus-oder kosinusförmig ist:

$$\psi(x,y,z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (16)$$

A ist eine Konstante, $A = (8/L^3)^{1/2}$, und $k_x = \pi n_x/L$, $k_y = \pi n_y/L$, $k_z = \pi n_z/L$. Die n_x , n_y und n_z sind ganze Zahlen (Quantenzahlen). Mit Lösungen in Kosinusform kann man die Randbedingungen für die Gleichungen (15) nicht erfüllen. Aber die Funktion (16) wird an den Wänden des Kastens null, wenn die $k_x L$, $k_y L$ und $k_z L$ ganzzahlige Vielfache von π sind.

(16) beschreibt also korrekt ein Teilchen, das in einem dreidimensionalen Potentialkasten eingesperrt ist. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung lautet

$$|\psi(x,y,z)|^2 = A^2 \sin^2(k_x x) \sin^2(k_y y) \sin^2(k_z z) \quad (17)$$

Die möglichen Energien im Innern des Kastens sind quantisiert gemäß

$$E = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2 \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (18)$$

Die Nullpunktenergie ist $E_{1,1,1} = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2 \cdot (1^2 + 1^2 + 1^2)$. Dieser Wert ist das Dreifache des Wertes, den ein Teilchen in einem eindimensionalen Kasten besitzt. In einigen Fällen stellt sich heraus, dass zwei oder mehr Eigenfunktionen denselben Eigenwert besitzen. Zum Beispiel ergibt sich mit $2^2 + 1^2 + 1^2 = 1^2 + 2^2 + 1^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$

$$\begin{aligned}
 \psi_{2,1,1} &= A \sin(2\pi x/L) \sin(\pi y/L) \sin(\pi z/L) \\
 \psi_{1,2,1} &= A \sin(\pi x/L) \sin(2\pi y/L) \sin(\pi z/L) \\
 \psi_{1,1,2} &= A \sin(\pi x/L) \sin(\pi y/L) \sin(2\pi z/L)
 \end{aligned}$$

(19)

Diese Funktionen stimmen nicht überein, denn sie haben verschiedene räumliche Abhängigkeiten. Aber alle drei haben dieselbe charakteristische Energie:

$$E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = \hbar^2 \pi^2 (1^2 + 1^2 + 2^2) / 2mL^2 \quad (20)$$

Das Energieniveau $E = 6 \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$ des ersten angeregten Zustands eines Teilchens in einem kubischen Kasten entspricht also einem der drei Tripel von Quantenzahlen, nämlich $(1,1,2)$, $(1,2,1)$ oder $(2,1,1)$.

Andererseits, trotz der Tatsache, dass sie dieselbe Energie haben, werden diese drei Quantenzustände von drei verschiedenen Wellenfunktionen dargestellt. Man sagt, dass dieses Energieniveau dreifach *entartet* sei.

Das Phänomen der *Entartung* ist eine Folge der Symmetrieeigenschaften des Systems. Wenn wir die Symmetrie des Kastens brechen würden, z.B. dadurch, dass wir einen rechteckigen Kasten mit drei verschiedenen Seitenlängen wählten, so würde die Entartung aufgehoben. Weiter unten werden wir sehen, dass die Erscheinung der Entartung auch beim *Wasserstoffatom* auftritt, denn dieses besitzt einen hohen Grad an Symmetrie. In diesem Fall können wir die Symmetrie durch eine Störung brechen, z.B. durch ein elektrisches Feld (*Stark-Effekt*) oder durch ein magnetisches Feld (*Zeeman-Effekt*).

4.6.6 Anzahl der Quantenzustände in einem Potentialkasten

Die möglichen Quantenzustände können wir in einer Abbildung darstellen, in der die Energiezustände, Gl. (18), durch Punkte mit den Koordinaten n_1, n_2, n_3 repräsentiert sind. Die Entfernung eines solchen Punktes vom Ursprung beträgt $r = \sqrt{E}$.

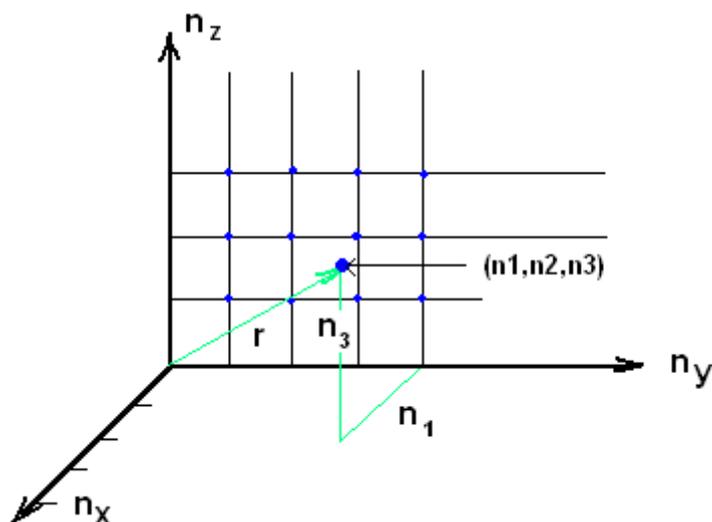


Fig.: 2

Die Koordinaten messen wir in den Einheiten $u := h/2L\sqrt{2m}$, d.h. $n_1 = n_x u$, $n_2 = n_y u$ und $n_3 = n_z u$. Auf diese Weise wird der Raum in kleine Würfel mit der Kantenlänge u eingeteilt. Mit jedem erlaubten Energiezustand ist damit ein Würfel mit dem Volumen u^3 verknüpft.

Wieviele mögliche Energiezustände befinden sich in dem Bereich zwischen E und $E + dE$? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir zuerst die Anzahl der Zustände (Würfel) im Innern der Kugel vom Radius $r = \sqrt{E}$ berechnen. Diese Zahl beträgt

$$N(E) = 4\pi r^3 / 3u^3$$

Wir dürfen aber nur den achten Teil der Kugel berücksichtigen (vgl. Fig. 2). Indem wir noch $r = \sqrt{E}$ und $V = L^3$ einführen, erhalten wir

$$N(E) = 4V\pi(2mE)^{3/2} / 3h^3 \quad (21)$$

Die Anzahl der Quantenzustände mit Energien zwischen E und $E + dE$ ist demnach

$$dN = \frac{4\pi}{h^3} V(2mE)^{\frac{1}{2}} m dE \quad (22)$$

Wir können diese Formel noch vereinfachen, indem wir den linearen Impuls $p = \sqrt{2mE}$ einführen

$$dN = V \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (23)$$

Dieser Ausdruck ist von großer Bedeutung in der Quantenstatistik, wo er, zusammen mit dem Pauliprinzip, die Maximalzahl der Elektronen bestimmt, die ein gewisses Energieintervall besetzen können.