Komentarz do wykładu 5 FCS
Przykłady rozwiązań równania Schrodingera

1. *Cząstka swobodna w jednym wymiarze.*

Rozpatrujemy cząstkę w nieograniczonym obszarze, w którym energia potencjalna cząstki jest wszędzie taka sama $U(x,y,z)=const$ (ponieważ zawsze energia potencjalna jest określona z dokładnością do stałej więc można przyjąć, że $U=0$). Na cząstkę nie działają zatem żadne siły, cząstka jest cząstką swobodną, o energii całkowitej równej energii kinetycznej $E=\frac{p^2}{2m}$. Dla uproszczenia rachunków rozwiążmy na początek zagadnienie dla jednego wymiaru. Załóżmy, że cząstka porusza się w kierunku dodatnich wartości osi x. Wtedy równanie Schrodingera wygląda następująco:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{1}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}=E\psi(x) \qquad (5.31)$$

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E\psi(x)=0 \qquad (5.32)$$

Kładąc:

$$k^2=\frac{8m\pi^2}{h^2} \quad \text{(zawsze dodatnie, } k \text{ rzeczywiste)} \qquad (5.33)$$

Otrzymujemy ogólne rozwiązanie równania (5.):

$$\psi(x)=C_1e^{-ikx}+C_2e^{ikx} \qquad (5.34)$$

Po uwzględnieniu również części funkcji falowej zależnej od czasu otrzymamy:

$$\Psi(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)}+Be^{-i(kx+\omega t)} \qquad (5.35)$$

gdzie $\omega=\frac{2\pi E}{h}$. W naszym przypadku $B=0$ gdyż drugi człon równania (5.35) przedstawia falę rozchodzącą się w kierunku $-x$, podczas gdy cząstka porusza się w kierunku $+x$. W rezultacie:

$$\Psi(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)} \qquad (5.36)$$

Wartości własne w tym przypadku wynoszą zatem:

$$E=\frac{h^2k^2}{8\pi^2m} \qquad (5.37)$$

2. Cząstka swobodna w trzech wymiarach

W przypadku ruchu cząstki swobodnej w przestrzeni trójwymiarowej, hamiltonian czyli wyrażenie opisujące energię wygląda następująco:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\Psi(x,y,z)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi(x,y,z)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi(x,y,z)}{\partial z^2}\right)=E\Psi(x,y,z) \qquad (5.38)$$

W tym przypadku rozwiązanie możemy znaleźć poprzez separację zmiennych zastępując funkcję $\Psi(x,y,z)=\psi(x)\phi(y)\gamma(z)$. Po podstawieniu i podzieleniu obu stron przez iloczyn $\psi(x)\phi(y)\gamma(z)$ otrzymujemy:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{1}{\psi(x)}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+\frac{1}{\phi(y)}\frac{\partial^2\phi(y)}{\partial y^2}+\frac{1}{\gamma(z)}\frac{\partial^2\gamma(z)}{\partial z^2}\right)=E \qquad (5.39)$$

W ten sposób problem się redukuje do trzech oddzielnych problemów jednowymiarowych:

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E_x\psi(x)=0$$
$$\frac{\partial^2\phi(y)}{\partial y^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E_y\phi(y)=0 \qquad (5.40)$$
$$\frac{\partial^2\gamma(z)}{\partial z^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E_z\gamma(z)=0$$

Gdzie $E=E_x+E_y+E_z$. Korzystając z rozwiązania w przypadku jednowymiarowym możemy napisać :

$$\Psi(x,y,z)=C\psi(x)\phi(y)\gamma(z)=Ce^{ik_xx}e^{ik_yy}e^{ik_zz}=Ce^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (5.41)$$

gdzie $\vec{r}=(x,y,z)$ -promień wodzący , $\vec{k}=(k_x,k_y,k_y)$ wektor falowy. Wobec tego pełną funkcję falową możemy zapisać jako:

$$\Psi(x,y,z,t)=\Psi(\vec{r},t)=Ae^{i(\vec{k}\vec{r}-wt)} \qquad (5.42)$$

Zatem cząstkę swobodną w nieograniczonej przestrzeni, rozchodzącą się w kierunku $\vec{k}$ opisuje rozchodząca się w tym kierunku fala płaska. Gęstość prawdopodobieństwa $\Psi\Psi^*=A^2$, w ten sposób prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest wszędzie i w każdej chwili takie samo.

W przypadku trójwymiarowym wartości własne hamiltonianu jak to było pokazane są sumą wartości własnych poszczególnych problemów jednowymiarowych zatem:

$$E=E_x+E_y+E_z=\frac{h^2k_x^2}{8\pi^2m}+\frac{h^2k_y^2}{8\pi^2m}+\frac{h^2k_z^2}{8\pi^2m} \qquad (5.43)$$

Dla cząstki swobodnej zależy parabolicznie od długości wektora falowego, nie zależy od jego kierunku. Ponieważ nie ma żadnych ograniczeń co do wartości k więc energia cząstki swobodnej w nieograniczonym obszarze może przyjmować dowolną wartość. Jest to jedyny przypadek w mechanice kwantowej (zresztą przypadek czysto abstrakcyjny, bo w rzeczywistości cząstka zawsze ograniczona jest do skończonego obszaru) w którym zbiór wartości własnych stanowi widmo ciągłe.

3.*Bariera potencjalna. Efekt tunelowy*

Dygresja matematyczna. *Będziemy rozważać równanie Schrodingera oddzielne dla różnych obszarów, w których U(x) jest stałe, i porównamy rozwiązanie w punktach nieciągłości U(x). Musimy więc zdecydować się na odpowiednie warunki brzegowe dla* $\psi(x)$. *Ponieważ prawdopodobieństwo istnienia cząstki nie może być przestrzennie nieciągłe, funkcja* $\psi(x)$ *musi być ciągła w obszarze przejściowym, gdzie U(x) zmienia się skokowo. Równanie Schrodingera jest równaniem różniczkowym drugiego stopnia musimy zatem w punkcie nieciągłości potencjału podać warunki brzegowe dla pierwszych pochodnych* ψ. *Załóżmy, że rozpatrujemy bardzo mały wycinek przestrzeni* Δx *na brzegu. Zmiana* $\psi'=\frac{d\psi}{dx}$ *w tym obszarze dana jest w przybliżeniu przez*

$$\Delta\psi'\approx\frac{d\psi'}{dx}\Delta x=\psi''\Delta x$$

Korzystając z równania Schrodingera mamy:

$$\Delta\psi'\approx\frac{8m\pi^2}{h^2}[U(x)-E]\psi(x)\Delta x$$

Ponieważ zarówno o stałych jak i o całkowitej energii E oraz funkcji falowej $\psi(x)$ wiemy, że są to wielkości skończone wobec tego

$$\Delta\psi' \to 0 \ \ gdy \ \ \Delta x \to 0$$

dopóki potencjał U(x) nie jest nieskończony. Wobec tego dochodzimy do wniosku, że $\psi'(x)$ podobnie jak $\psi(x)$ musi być ciągle przy przechodzeniu przez brzegi skończonych studni i barier potencjału. Dla nieskończonych studni i barier nachylenie ψ jest nieokreślone, a więc nieciągłe. W takich sytuacjach, $\psi(x)$ musi dążyć do zera w okolicy punktów brzegowych i natura problemu jest nieco inna.

Niech cząstki np. elektrony poruszają się z lewa na prawo wzdłuż osi x, w obszarze w którym rozkład energii potencjalnej jest taki jak na rysunku. W pewny punkcie, przyjętym za początek osi, ma miejsce prostokątny skok energii potencjalnej. W praktyce nigdy nie ma dokładnie prostokątnego skoku potencjału. Przybliża on jednak wiele rzeczywistych sytuacji, np. skok potencjału istniejący na powierzchni metalu. Rozpatrzymy równanie Schrodingera dla stanów stacjonarnych w poszczególnych obszarach ruchu cząstki:

W obszarze 1 $(-\infty < x < 0)$

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{1}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2}E\ \psi(x) = 0 \qquad (5.44)$$

$$k_1^2 = \frac{8m\pi^2h^2}{h^2}E \ \text{(zawsze dodatnie)} \qquad (5.45)$$

W obszarze 2 $(0 < x < \infty)$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{1}{m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + U_0\psi(x) = E\psi(x) \qquad (5.46)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2}(E - U_0)\ \psi(x) = 0$$

$$k_2^2 = \frac{8m\pi^2}{h^2}(E - U_0) \qquad (5.47)$$

Ogólnym rozwiązaniem dla obszaru 1 jest funkcja:

$$\psi_I(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \qquad (5.48)$$

W powyższej funkcji człon Be^{-ikx} przestawia falę biegnącą w kierunku ujemnych wartości osi x. Jest to fala odbita od bariery potencjału, przedstawiająca strumień cząstek odbitych.

Przy rozwiązywaniu równania Schrodingera dla obszaru 2 trzeba rozpatrzyć dwa przypadki w zależności do znaku wyrażenia $E - U_0$. Jeżeli $E - U_0 > 0$ to k_2 jest rzeczywiste i ogólne rozwiązanie w obszarze 2 ma postać:

$$\psi_{II}(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x} \qquad (5.48)$$

Człon De^{-ik_2x} przedstawia falę rozchodzącą się z prawa na lewo w obszarze 2. Fali takiej w obszarze 2 nie ma. Zatem $D = 0$. Stosując warunki ciągłości dla funkcji ψ_I, ψ_{II} oraz ich pochodnych otrzymujemy:

$$A + B = C$$
$$Ak_1 - Bk_1 = Ck_2 \tag{5.49}$$

Skąd amplitudy B i C możemy wyrazić za pomocą amplitudy fali padającej A

$$B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A$$
$$C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A \tag{5.50}$$

Natężenie strumienia cząstek jest proporcjonalne do ich prędkości i koncentracji (liczby cząstek w jednostce objętości), a więc gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstek. Zatem współczynnik odbicia wyniesie:

$$R = \frac{v_1 \left| B^2 \right|}{v_1 \left| A^2 \right|} = \frac{\left(k_1 - k_2\right)^2}{\left(k_1 + k_2\right)^2} \tag{5.51}$$

Należy zauważyć, że w każdym przypadku mamy do czynienia z odbiciem co jest sprzeczne z obrazem mechaniki klasycznej. Gdzie o ile $E - U_0 > 0$ cząstka nie powinna odczuwać obecności bariery (odczuwa nawet w przypadku gdy $U_0 < 0$). Mikrocząstki zachowują się więc analogicznie do światła, które przy prostopadłym padaniu na powierzchnię graniczną ulega odbiciu, zarówno wtedy, gdy przechodzi do ośrodka optycznie gęstszego jak i rzadszego.

Współczynnik transmisji (przepuszczalności) z ośrodka 1 do ośrodka 2 wyniesie:

$$T = \frac{v_2 \left| C^2 \right|}{v_1 \left| A^2 \right|} = \frac{\sqrt{\frac{2E_{k2}}{m}}}{\sqrt{\frac{2E_{k1}}{m}}} \frac{4k_1^{\,2}}{\left(k_1 + k_2\right)^2} = \frac{k_2}{k_1} \frac{4k_1^{\,2}}{\left(k_1 + k_2\right)^2} = \frac{4k_1 k_2}{\left(k_1 + k_2\right)^2} \tag{5.52}$$

Oczywiście liczba cząstek musi być zachowana wobec tego $R + T = 1$ co jest łatwe do sprawdzenia.

Rozpatrzmy teraz drugi przypadek gdy $E - U_0 < 0$. Wówczas k_2 ma wartość urojoną więc:

$$k_2 = i\alpha \tag{5.53}$$

gdzie $\alpha = \frac{2\pi\sqrt{2m\left(U_0 - E\right)}}{h}$ jest liczbą rzeczywistą. Ogólnym rozwiązaniem dla obszaru 2 jest wtedy funkcja:

$$\psi_{II}(x) = Ge^{-\alpha x} + He^{\alpha x} \tag{5.54}$$

Z warunku, że funkcja ψ_{II} powinna być funkcją skończoną otrzymujemy $H = 0$. Z warunku ciągłości funkcji ψ i jej pochodnej w punkcie $x = 0$ otrzymujemy:

$$
\begin{aligned}
&A+B=G\\
&ik_1(A-B)=-\alpha G\\
&B=\frac{k_1-i\alpha}{k_1+i\alpha}A \qquad (5.55)\\
&G=\frac{2k_1}{k_1+i\alpha}A\\
&R=\frac{|B|^2}{|A|^2}=1
\end{aligned}
$$

Fala wchodząca do obszaru 2 jest wykładniczo tłumiona $\psi_{II}(x)=Ge^{-\alpha x}$. Odwrotność $1/\alpha$ oznacza odległość na której funkcja zanika e razy. Istnieje różne od zera prawdopodobieństwo znalezienia cząstek w obszarze 2 do głębokości rzędu $l\approx\frac{1}{\alpha}=\frac{h}{2\pi\sqrt{2m(U_0-E)}}$ a więc do głębokości rzędu długości fali de Broglie'a cząstki o energii kinetycznej U_0-E. Jak można wyliczyć dla $U_0-E=1eV$ głębokość wnikania l jest rzędu 12A. Ten kwantowo mechaniczny wyniki jest różny od wniosku z mechaniki klasycznej, wg której cząstka o energii mniejszej od bariery potencjału nie może znaleźć się w obszarze bariery. Żadna jednak cząstka nie kontynuuje swojej drogi w obszarze 2, wszystkie zawracają w kierunku malejących wartości x jak to wynika z rozwiązań.

Przenikanie cząstek z obszaru 2, mimo, że energia całkowita cząstek E jest mniejsza od energii potencjalnej w obszarze 2, stwarza możliwość tzw. efektu tunelowego przez cienkie bariery potencjału. W fizyce ciała stałego jest on szczególnie ważny w emisji elektronów pod wpływem silnego pola elektrycznego, zjawisk w złączu *p-n* (diody tunelowej), przepływu prądu przez cienkie warstwy dielektryczne. Jeżeli np. $U_0-E=1eV$ i szerokość bariery L jest rzędu 12A lub mniej, to istnieje skończone prawdopodobieństwo znalezienia cząstki po przeciwnej stronie bariery. W tym przypadku równanie Schrodingera w różnych obszarach wygląda następująco:

$$
\begin{aligned}
&-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{1}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}=E\psi(x)\\
&\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E\,\psi(x)=0
\end{aligned}
\quad \text{dla} \begin{cases} -\infty<x<0 \\ L<x<\infty \end{cases} \qquad (5.56)
$$

i

$$
-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{1}{m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+U_0\psi(x)=E\psi(x) \text{ dla } 0\le x\le L \qquad (5.57)
$$

Rozwiązania w różnych obszarach są następujące :

$\psi_I(x)=e^{ik_1x}+Ae^{-ik_1x}$ dla $-\infty<x<0$

$\psi_{II}(x)=Ce^{ik_2x}+De^{-ik_2x}$ dla $0\le x\le L$

$\psi_I(x)=De^{ik_1x}$ dla $L<x<\infty$

Gdzie dla wygody przyjęliśmy jednostkową amplitudę fali padającej. Zauważmy, że rozwiązanie w obszarze 2 ma zawierać rosnące i malejące funkcje wykładnicze. Założenie to jest konieczne w celu dopasowania rozwiązań dla $x=L$. Uwzględnia ono fakt, że fale są odbijane jak i przepuszczane dla $x=L$ podobnie jak $x=0$.

Nasz problem jest więc właściwie przygotowany; mamy jeszcze po dwa warunki brzegowe dla każdej z dwu nieciągłości. Daje to w sumie cztery równania z czterema niewiadomymi A,B,C,D. Co przy $x=0$ ciągłość $\psi(0)$ i $\psi'(0)$ daje:

$$\begin{aligned} 1+A &= B+C \\ ik_1(1-A) &= k_2(B-C) \end{aligned} \qquad (5.58)$$

przy $x=L$

$$\begin{aligned} De^{ik_1L} &= Be^{k_2L}+Ce^{-k_{21}L} \\ ik_1De^{ik_1L} &= k_2\left(Be^{k_2L}-Ce^{-k_{21}L}\right) \end{aligned} \qquad (5.)$$

Pozostawiamy szczegółowe obliczenia czytelnikowi i podamy od razu wynik:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\left(k_1^2+k_2^2\right)\left(1-e^{-2k_2L}\right)}{\left(k_2+ik_1\right)^2e^{-2k_2L}-\left(k_2-ik_1\right)^2} \\ B &= \frac{4ik_1k_2e^{(k_2-ik_1)L}}{\left(k_2+ik_1\right)^2-\left(k_2-ik_1\right)^2e^{2k_2L}} \end{aligned} \qquad (5.59)$$

Z których można wyliczyć współczynniki odbicia i transmisji:

$$\begin{aligned} R &= |A|^2 = \left[1+\frac{4E(U_0-E)}{U_0{}^2sh^2(k_2L)}\right]^{-1} \\ T &= |B|^2 = \left[1+\frac{U_0{}^2sh^2(k_2L)}{4E(U_0-E)}\right]^{-1} \end{aligned} \qquad (5.60)$$

W równaniach tych użyliśmy funkcji sinus hiperboliczny zdefiniowanej jako:

$$sh(x)=\frac{e^x-e^{-x}}{2} \qquad (5.61)$$

Dla cząsteczek o energiach przekraczających wysokość bariery $E>U_0$ nasze podstawowe równania pozostają bez zmian, oprócz tego że k_2 staje się urojone. Oznacza to ze funkcje hiperboliczne w ostatnich związkach zostaną zastąpione funkcjami kołowymi ponieważ $sh(ix)=i\sin x$. Wobec tego dla $E>U_0$ współczynniki odbicia i transmisji równają się:

$$\begin{aligned} R &= |A|^2 = \left[1+\frac{4E(U_0-E)}{U_0{}^2\sin^2(k_2L)}\right]^{-1} \\ T &= |B|^2 = \left[1+\frac{U_0{}^2\sin^2(k_2L)}{4E(U_0-E)}\right]^{-1} \end{aligned} \qquad (5.62)$$

4. *Cząstka w nieskończonej studni potencjału*

Dotychczas omawialiśmy stany cząstki nie związanej z określonym obszarem przestrzeni, cząstki idącej z nieskończoności do nieskończoności. Teraz przejdziemy do rozpatrywania stanów związanych tzn. stanów cząstki zmuszonej do określonymi siłami do przebywania w skończonym obszarze przestrzeni. Jak zobaczymy stany związane prowadzą do kwantowania energii cząstki.

Rozpoczniemy do rozważenia (na początek w jednym wymiarze osi x) przypadku cząstki znajdującej się w przedziale $0\le x\le d$ między dwiema prostokątnymi nieskończonymi barierami potencjału. Przypadek taki określa się mianem cząstki w nieskończenie głębokiej prostokątnej studni (dole, jamie) potencjału. Jest on przybliżeniem rzeczywistej sytuacji w

wielu zagadnieniach fizycznych. Przykładowo elektron w atomie wodoru znajduje się praktycznie w nieskończenie głębokiej studni potencjału, odmienny jest kształt ścian tej studni. Również elektrony w próbce ciała stałego można w wielu zagadnieniach traktować jako elektrony w jamie potencjału. Dla $x<0$ oraz $x>d$ czyli w obszarach 1 i 3, w których energia potencjalna cząstki jest nieskończenie duża funkcja falowa $\psi(x)=0$. Wynika to choćby z rozważań, które prowadziliśmy dla progu potencjału w sytuacji gdy $U_0 \to \infty$ i w tym przypadku funkcja falowa musi znikać. Wewnątrz studni czyli w obszarze 2 $(0 \le x \le d)$, w którym potencjał jest stały $U(x)=0$, cząstka jest cząstką swobodną o energii E równej energii kinetycznej. Dla cząstki w tym obszarze obowiązuje bezczasowe równanie Schrodingera

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{1}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}=E\psi(x)$$
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E\,\psi(x)=0 \qquad (5.63)$$

oraz jego ogólne rozwiązanie:

$$\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \qquad (5.64)$$

gdzie k^2 wynosi:

$$k^2=\frac{8m\pi^2}{h^2}$$

Ze względu na ciągłość funkcji falowej funkcja $\psi(x)$ z przedziału 2 musi znikać na krańcach tego przedziału tzn.

$$\psi(0)=\psi(d)=0 \qquad (5.65)$$

czyli:

$$A+B=0$$
$$Ae^{ikd}+Be^{-ikd}=0$$

Po podstawieniu do ostatniego równania $B=-A$ otrzymamy równanie:

$$\sin kd=0$$

które jest spełnione tylko dla pewnych takich wartości k_n, że;

$$k_n d=n\pi, \quad n=1,2,3\ldots$$

czyli:

$$k_n=\frac{n\pi}{d} \qquad (5.66)$$

Korzystając z powyższych zależności możemy podać wyrażenia na funkcje własne i odpowiadające im wartości własne energii:

$$\psi_n(x)=Ae^{ik_nx}-Ae^{-ik_nx}=2iA\sin k_nx=A_1\sin k_nx$$
$$\psi_n(x)=A_1\sin\frac{n\pi}{d}x$$
$$E_n=\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{k_n^2}{m}=\frac{h^2}{8}\frac{n^2}{md^2} \qquad (5.67)$$

Widzimy więc, że zamknięcie cząstki w ograniczonym obszarze, a konkretniej – narzucenie na funkcję falową pewnych warunków brzegowych prowadzi do kwantowania energii cząstki. Cząstka w obszarze ograniczonym może przyjmować tylko pewne dozwolone (dyskretne) wartości energii, w przeciwieństwie do przewidywań mechaniki klasycznej w myśl której

energia cząstki może zmieniać się w sposób ciągły. Zgodnie z powyższymi wynikami cząstka swobodna w ograniczonym obszarze może przyjmować tylko pewne punkty z wykresu parabolicznego zależności

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2}\frac{k^2}{m}$$

Liczbę całkowitą n określającą dyskretne wartości energii nazywamy liczbą kwantową. Zerowa liczba kwantowa jest niemożliwa do przyjęcia gdyż dla $n = 0$ mamy zgodnie z otrzymanymi wynikami $\psi_n(x) = 0$ (dla każdego x) brak cząstki. Wobec tego najniższym stanem energetycznym stanem podstawowym jest stan odpowiadający $(n = 1)$. Ze wzoru opisującego energię jest widoczne, że dyskretność widma jest dobrze widoczna dla małych wartości n i d, a więc mikrocząstek w mikroobszarach. Jeżeli d znacznie przekracza rozmiary atomowe, to odległości pomiędzy poziomami dozwolonymi są tak małe, że praktycznie widmo staje się widmem ciągłym, jak w przypadku klasycznym.

Jednowymiarowy przypadek nieskończenie głębokiej studni potencjału można łatwo uogólnić na trzy wymiary. W tym przypadku przestrzeń w której będzie znajdowała się cząstka stanowi pudło potencjału o wymiarach d_1, d_2, d_3. Potencjał wewnątrz pudła jest równy zeru (w ogólnym przypadku stały), natomiast na zewnątrz – jest nieskończenie duży. Zatem na zewnątrz pudła $\psi = 0$, natomiast wewnątrz pudła ψ spełnia równanie Schrodingera, identyczne jak dla cząstki swobodnej w nieograniczonej przestrzeni trójwymiarowej

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\Psi(x,y,z)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi(x,y,z)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi(x,y,z)}{\partial z^2}\right) = E\Psi(x,y,z) \qquad (5.68)$$

Stosując procedurę separacji zmiennych $\Psi(x,y,z) = \psi(x)\phi(y)\gamma(z)$ otrzymujemy:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{1}{\psi(x)}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+\frac{1}{\phi(y)}\frac{\partial^2\phi(y)}{\partial y^2}+\frac{1}{\gamma(z)}\frac{\partial^2\gamma(z)}{\partial z^2}\right) = E \qquad (5.69)$$

W ten sposób problem się redukuje do trzech oddzielnych problemów jednowymiarowych:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E_x\psi(x) = 0\\
&\frac{\partial^2\phi(y)}{\partial y^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E_y\phi(y) = 0\\
&\frac{\partial^2\gamma(z)}{\partial z^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}E_z\gamma(z) = 0
\end{aligned} \qquad (5.70)$$

Rozwiązując dla każdego wymiaru z osobna i korzystając z warunków brzegowych dla funkcji ψ otrzymamy analogiczne jak w przypadku jednowymiarowym liczby falowe w poszczególnych kierunkach k_x, k_y, k_z (składowe wektora falowego $\vec{k}$):

$$k_{n_x} = \frac{n_x\pi}{d_1}, k_{n_y} = \frac{n_y\pi}{d_2}, k_{n_z} = \frac{n_z\pi}{d_3}, \qquad n_x, n_y, n_z = 1,2,3\ldots \qquad (5.71)$$

$$E_{n_x} = \frac{h^2 k_x^2}{8\pi^2 m} = \frac{h^2 n_x^2}{8m d_1^2}$$
$$E_{n_y} = \frac{h^2 k_y^2}{8\pi^2 m} = \frac{h^2 n_y^2}{8m d_2^2} \qquad (5.72)$$
$$E_{n_z} = \frac{h^2 k_z^2}{8\pi^2 m} = \frac{h^2 n_z^2}{8m d_3^2}$$

Wobec tego całkowita energia w stanie (n_x, n_y, n_z) (poprawnie mówiąc wartość własna operatora energii w tym stanie) wynosi:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{d_1^2} + \frac{n_y^2}{d_2^2} + \frac{n_z^2}{d_3^2}\right) \qquad (5.73)$$

Dla pudła kubicznego $d_1 = d_2 = d_3$ wartości własne energii wynoszą:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \qquad (5.74)$$

Jak widać z powyższych związków funkcje własne opisujące stany cząstek jak również energie dozwolone (wartości własne) zależą od trzech liczb kwantowych (n_x, n_y, n_z). Zatem trzy liczby kwantowe określają stan cząstki w pudle potencjalnym. Najniższym stanem energetycznym jest stan odpowiadający trójce $(n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1)$. Jak wynika z otrzymanych związków energia stanu podstawowego dla pudła kubicznego wynosi $E_{111} = \frac{3h^2}{8m}$. Energia pierwszego stanu wzbudzonego może odpowiadać trzem stanom $\psi_{211}, \psi_{121}, \psi_{112}$ (trzem różnym kombinacją liczb kwantowych). Zatem pierwszy stan wzbudzony jest trzykrotnie zdegenerowany. Można usunąć degenerację niższych stanów przez zniszczenie symetrii kubicznej pudła, jeżeli d_1, d_2, d_3 znacznie się różnią wówczas, różne stany, aż do dużych wartości liczb kwantowych, nie dają jednakowych wartości energii.

Obliczanie liczby możliwych stanów. Każdej wartości trójki liczb jak stwierdziliśmy wcześniej (n_x, n_y, n_z) odpowiada jeden stan cząstki. Przypuśćmy, że liczby (n_x, n_y, n_z) są duże w porównaniu z jednością. Do takich liczb można zastosować operację różniczkowania: różniczka dn_x oznacza przedział liczb mały w porównaniu z samym n_x, ale zawierający jeszcze wiele innych wartości n_x. Jest więc rzeczą oczywistą, że w przedziale dn_1 zawiera się równo dn_x możliwych liczb całkowitych, $1 << dn_x << n_x$ i analogicznie w przedziałach dn_y i dn_z. Odłóżmy (n_x, n_y, n_z) na osiach współrzędnych. W przestrzeni tej zbudujmy nieskończenie mały równoległościan o objętości $dn_x dn_y dn_z$. Zgodnie z tym co powiedzieliśmy w równoległościanie tym zawiera się $dn_x dn_y dn_z$ trójek liczb całkowitych (n_x, n_y, n_z), każdej z których odpowiada jakaś wartość energii w pudle. Wszystkich takich stanów w rozważanym przedziale wartości (n_x, n_y, n_z) mamy:

$$dN(n_x, n_y, n_z) = dn_x dn_y dn_z \qquad (5.75)$$

Podstawiając k_x, k_y, k_z otrzymamy wyrażenie dla liczby stanów:

$$dN(k_x, k_y, k_z) = \frac{d_1 d_2 d_3 dk_x dk_y dk_z}{\pi^3} = \frac{V}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z$$

gdzie $V = d_1 d_2 d_3$ objętość pudła, a liczby k_x, k_y, k_z przybierają tylko wartości dodatnie. Zgodnie z hipotezą de Broglie'a każdej wartości k_i odpowiadają dwie wartości rzutu pędu równe co do wielkości lecz przeciwnego znaku. Dlatego też jeśli przyrównamy do siebie liczby stanów zawartych w przedziałach dk_x i $\frac{2\pi}{h} dp_x$ w tym ostatnim znajdzie się dwa razy liczba stanów mniejsza. Zgodnie z tym liczba stanów w przedziale pędu $dp_x dp_y dp_z$ równa jest

$$dN(p_x, p_y, p_z) = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z \qquad (5.76)$$

gdzie p_x, p_y, p_z przybierają wszystkie wartości od $-\infty$ do $+\infty$

Wzór ten jest zgodny z zasadą nieoznaczoności Heisenberga. Jeśli ruch jest ograniczony w kierunku osi x przedziałem d_1, to fizycznie rozróżnialne są tylko te stany, których rzuty pędu różnią się mniej niż h/d_1, zatem w przedziale dp_x znajduje się $dp_x/(h/d_1) = d_1 dp_x / h$ stanów. Mnożąc $\frac{d_1 dp_x}{h} \cdot \frac{d_2 dp_y}{h} \cdot \frac{d_3 dp_z}{h}$ otrzymujemy wzór (5.76).

Rozważmy teraz liczbę stanów zmieniając nieco zmienne niezależne. Na osiach współrzędnych odłóżmy wielkości k_x, k_y, k_z. Zbudujmy w tej przestrzeni kulę, której równanie ma postać:

$$k^2{}_x + k^2{}_y + k^2{}_z = K^2 \qquad (5.77)$$

Liczby k_x, k_y, k_z są dodatnie, tak że będzie nas interesować tylko jedna ósma kuli – tzw. oktan. Zapytajmy, ile stanów zawiera się między oktanami dwóch kuł o promieniach K i $K + dK$. Liczba ta jest równa:

$$dN(K) = \frac{V 4\pi K^2 dK}{8\pi^3} = \frac{V K^2 dK}{2\pi^2} \qquad (5.78)$$

Biorąc pod uwagę postać energii możemy napisać:

$$K = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE} \qquad (5.79)$$

$$dN(E) = \frac{8\pi V m^{3/2}\sqrt{E}}{\sqrt{2}h^3} dE \qquad (5.80)$$

Wobec tego liczba stanów zawartych między E i $E + dE$ rośnie wprost proporcjonalnie do $\sqrt{E}$. Związek ten ma duże znaczenie dla naszych przyszłych rozważań. Na jego podstawie można udowodnić, że ilość stanów jest proporcjonalna do objętości i nie zależy od kształtu pudla.

5. *Cząstka w kwadratowej studni potencjału*

W tej części rozpatrzymy przykład kwadratowej studni potencjału. Potencjał w tym przypadku będzie równy:

$$\begin{aligned} U(x) &= U_0 \qquad |x| > a \\ U(x) &= 0 \qquad |x| < a \end{aligned} \qquad (5.81)$$

Weźmy cząstkę o całkowitej energii leżącej w zakresie:

$$0 < E < U_0 \qquad (5.82)$$

i poszukamy rozwiązań równania Schrodingera bez czasu w obszarach $|x| < a$ i $|x| > a$. Równanie ma postać:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{8m\pi^2}{h^2}\left(E-U(x)\right)\psi(x)=0 \qquad (5.83)$$

Podstawiając funkcje potencjału do tego równania otrzymujemy:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}=\frac{8m\pi^2}{h^2}\left(U_0-E\right)\psi(x)=k_2^2\psi \qquad (5.84)$$

dla $|x|>a$, gdzie liczba falowa k_2 jest rzeczywista ponieważ $U_0>E$ oraz

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}=-\frac{8m\pi^2}{h^2}E\psi(x)=-k_1^2\psi \qquad (5.85)$$

dla $|x|<a$. Dla $|x|>a$ rozwiązaniami są funkcje wykładnicze w postaci e^{k_2x} i e^{-k_2x}. Ponieważ funkcje falowe muszą dążyć do zera przy $x\to\pm\infty$ znajdujemy:

$$\begin{aligned}\psi&=Ae^{k_2x} \quad x<-a\\ \psi&=Be^{-k_2x} \quad x>a\end{aligned} \qquad (5.86)$$

Napiszmy teraz rozwiązanie dla cząstki w studni. Dla $|x|<a$

$$\psi=C\cos k_1x+D\sin k_1x \qquad (5.87)$$

Wszystkie te rozwiązania należy teraz dopasować dla $x=\pm a$. Najpierw dla $x=-a$

$$Ae^{-k_2a}=C\cos k_1a-D\sin k_1a \qquad (5.88)$$

i dla $x=a$

$$Be^{-k_2a}=C\cos k_1a+D\sin k_1a \qquad (5.89)$$

dodając obie strony otrzymujemy:

$$\left(A+B\right)e^{-k_2a}=2C\cos k_1a \qquad (5.90)$$

natomiast odejmując:

$$\left(B-A\right)e^{-k_2a}=2D\sin k_1a \qquad (5.91)$$

Dwa ostatnie równania na chwilę zostawimy aby dopasować pochodne ψ w punktach brzegowych. Najpierw dla $x=-a$:

$$k_2Ae^{-k_2a}=k_1C\sin k_1a+k_1D\cos k_1a \qquad (5.92)$$

a przy $x=a$

$$-k_2Be^{-k_2a}=-k_1C\sin k_1a+k_1D\cos k_1a \qquad (5.93)$$

Suma i różnicą tych równań są:

$$k_2\left(A-B\right)e^{-k_2a}=2k_1D\cos k_1a \qquad (5.94)$$

i

$$k_2\left(A+B\right)e^{-k_2a}=2k_1C\sin k_1a \qquad (5.95)$$

Dzieląc wzór (5.) przez (5.) otrzymujemy

$$-k_2=k_1ctg\left(k_1a\right) \qquad (5.96)$$

co jest prawdziwe tylko dla $A\neq B$ i $D\neq 0$. Wzory (5.) (5.) również podzielimy przez siebie aby móc otrzymać:

$$k_2=k_1tg\left(k_1a\right) \qquad (5.97)$$

jeżeli $A\neq -B$ i $C\neq 0$. Oczywiście obydwie te zależności nie mogą być jednocześnie słuszne, ponieważ oznaczałoby to ze $tg^2\left(k_1a\right)=-1$. Wobec tego ograniczenia narzucone w stałe w jednym z równań (5.) lub (5.) muszą być w pewnych warunkach pogwałcone.

Można zatem wyróżnić dwie zgodne klasy rozwiązań w pierwszej $-k_2 \neq k_1 ctg(k_1 a)$ ponieważ $A = B$ i $D = 0$. W takim razie słuszny jest wzór $k_2 = k_1 tg(k_1 a)$ i rozwiązaniami są:

$$\begin{aligned} \psi &= Ae^{k_2 x} \quad x < -a \\ \psi &= Ae^{-k_2 x} \quad x > a \\ \psi &= C\cos k_1 x \quad |x| < a \end{aligned} \tag{5.98}$$

Przypadek ten wyróżnia się parzystością rozwiązań tzn.

$$\psi(x) = \psi(-x) \tag{5.99}$$

dla wszystkich x.

Drugą klasę rozwiązań określa związek $k_2 \neq k_1 tg(k_1 a)$ ponieważ dla tego przypadku $A = -B$ i $C = 0$. Rozwiązaniami są

$$\begin{aligned} \psi &= Ae^{k_2 x} \quad x < -a \\ \psi &= -Ae^{-k_2 x} \quad x > a \\ \psi &= D\sin k_1 x \quad |x| < a \end{aligned} \tag{5.100}$$

Rozwiązania są teraz nieparzyste, czyli

$$\psi(x) = -\psi(-x) \tag{5.101}$$

dla wszystkich x.

Rozwiązania te zmieniają się ze wzrostem energii cząstki E. Z warunków brzegowych wynika, że energia musi być skwantowana. Aby znaleźć dozwolone wartości energii E musimy rozwiązać parę równań przestępnych na k_1 i k_2. Ponieważ jak wykazaliśmy równań (5.) i (5.) nie można rozpatrywać równocześnie, każde z nich musi być rozwiązane na przemian z innym równaniem łączącym k_1 i k_2, które zaraz napiszemy. Wobec tego, że

$$k_1 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE} \text{ i } k_2 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(U_0 - E)} \tag{5.102}$$

z równań (5.) i (5.) wynika dodatkowe równanie na k_1 i k_2, które można zapisać jako:

$$k_1^2 + k_2^2 = k_3^2 = \frac{8\pi^2 m U_0}{h^2} \tag{5.103}$$

W tej chwili cała fizyka problemu została opisana. Dla celów dydaktycznych spróbujemy zilustrować zagadnienie graficznie. W tym celu przerobimy trochę równania. Eliminując z równań (5.) i (5.) k_2 otrzymujemy:

$$k_1^2\left(1 + tg^2 k_1 a\right) = \frac{k_1^2}{\cos^2 k_1 a} = k_3^2 \tag{5.104}$$

co może być przepisane jako:

$$\cos k_1 a = \pm\frac{k_1 a}{k_3 a} \tag{5.105}$$

Wzór ten stosuje się do rozwiązania parzystego. Z równania (5.) wynika dodatkowo, że $tgk_1 a$ musi być dodatni. Podobnie eliminując k_2 z równań (5.) i (5.) dostajemy:

$$\sin k_1 a = \pm\frac{k_1 a}{k_3 a} \tag{5.106}$$

Co stosuje się do rozwiązań nieparzystych. Ze wzoru (5.) wynika, że $ctgk_1 a$ musi być zawsze ujemny.