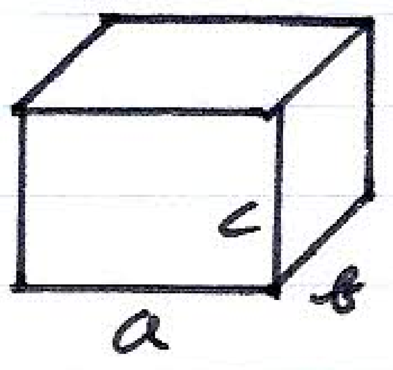
חלקיק בקופסא תלת ממדית (3D)

כפי שציינו בעבר, מודל זה יכול לתת תובנות חשובות עבור nanocrystals.
בנוסף המודל ידגים לנו את העקרונות של מעבר ממערכת חד-ממדית למערכת רב-ממדית.

תחילה עלינו להגדיר את ההמילטוניאן המערכת ולשם כך עלינו לציין את הפוטנציאל:



$$V(x,y,z)=\begin{cases} 0 & \{0<x<a \text{ וגם } 0<y<b \text{ וגם } 0<z<c\} \\ \infty & \text{אחרת} \end{cases}$$

בתוך הקופסא הפוטנציאל מתאפס ומחוצה לה הוא אינסופי.

מחוץ לקופסא פ"ג הגל מתאפס כפי שהתאפסה במערכת החד-ממדית:

$$\Psi_{\text{מחוץ לקופסא}}(x,y,z)=0$$

בתוך הקופסא ההמילטוניאן ניתן ע"י:

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

משוואת שרדינגר <u>הינה</u> (בתוך הקופסא):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{p_x^2}+\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial y^2}}_{p_y^2}+\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial z^2}}_{p_z^2}\right)\Psi(x,y,z)=E\,\Psi(x,y,z)$$

אותה עלינו לפתור. בכדי לפתור אותה נשתמש בעקרון של <u>הפרדת המשתנים:</u>

* עבור משוואת שרדינגר הסטציונרית, אם ההמילטוניאן ניתן לכתיבה כסכום של איברים שכל אחד תלוי רק בדרגת חופש אחת:

$$\hat{H}=\hat{H}_x(x)+\hat{H}_y(y)+\hat{H}_z(z)\quad;\quad \hat{H}_i(r_i)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r_i^2}\quad;\quad r_1=x,\ r_2=y,\ r_3=z$$

אזי קיים פתרון מהצורה הבאה (מכפלה): $\Psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)$

אם ההמילטוניאן "פריק" - ניתן לפירוק <u>לסכום המילטוניאנים</u> של דרגות החופש השונות אזי פ"ג הגל ניתנת <u>להצגה כמכפלה</u> של פ"ג של כל אחת מדרגות החופש.

פיזיקלית המשמעות היא שתנועת האלקטרון בכל ציר אינה תלויה בצירים האחרים. כמו במכניקה הקלאסית התנועה בציר y לא תשפיע על התנועה הקוונטית של החלקיק בצירים x ו-z.

בכדי לבדוק האם הפתרון מצורת מכפלה אכן מתקיים נציב את המכפלה במשוואת שרדינגר:

$$\hat{H}\Psi(x,y,z) = \left[\hat{H}_x(x)+\hat{H}_y(y)+\hat{H}_z(z)\right] X(x)Y(y)Z(z) =$$

כיוון ש- $\hat{H}_x(x)$ אינו פועל על הקואורדינטות z,y הוא שקול לפני $Y(y)Z(z)$ ופועל רק על $X(x)$. באופן דומה ניתן לקבוע ל- $\hat{H}_y(y)$ כי הוא פועל רק על $Y(y)$ ו- $\hat{H}_z(z)$ כי הוא פועל רק על $Z(z)$ ולכן:

$$= Y(y)Z(z)\,\hat{H}_x(x)X(x) + X(x)Z(z)\,\hat{H}_y(y)Y(y) + X(x)Y(y)\,\hat{H}_z(z)Z(z) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left[Y(y)Z(z)\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x)Z(z)\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + X(x)Y(y)\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2}\right] =$$

$$= E\,X(x)Y(y)Z(z)$$

-"נחלק" ב- $\Psi(x,y,z)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\overbrace{\frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2}}^{\text{תלוי רק ב-}x} + \overbrace{\frac{1}{Y(y)}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2}}^{\text{תלוי רק ב-}y} + \overbrace{\frac{1}{Z(z)}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2}}^{\text{תלוי רק ב-}z}\right] = E = const.$$

שוב קיבלנו מצב בו סכום של 3 פונקציות כל אחת תלויה במשתנה אחר (x, y ו-z) שווה לקבוע. $f(x)+g(y)+h(z)=const$.

אם נחזיק את z,y קבועים (אז h,g לא משתנות) ונשנה את x- אחרת הקבוע ישתנה ולכן $f(x)$ קבועה.

באופן דומה גם $g(y)$ ו- $h(z)$ צריכות להיות קבועות. ניתן לכן לקבוע בכל אחת:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = E_x \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = E_x X(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y(y)}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = E_y \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = E_y Y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z(z)}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = E_z \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = E_z Z(z)$$

כמו שראינו הפרדת המשתנים אפשרית כאשר עברנו ממשוואת שרדינגר התלויה בזמן למשוואת שרדינגר הסטציונרית. כאשר $V \neq V(t)$ הפרדנו את משתנה הזמן מן המשתנים המרחביים.

קיבלנו שלוש משוואות, כל אחת מהן היא משוואת שרדינגר הסטציונרית של חלקיק בקופסא חד-ממדית. עשינו רדוקציה של הבעיה התלת-ממדית לבעיה החד-ממדית אשר עבורה כבר ידענו את הפתרון.

-תנאי השפה:

פונקציות הגל צריכה להתאפס על דפנות הקופסא. לכן:

$$\left.\begin{array}{l}\Psi(x=0,y,z)=\Psi(x=a,y,z)=0\\ \Psi(x,y=0,z)=\Psi(x,y=b,z)=0\\ \Psi(x,y,z=0)=\Psi(x,y,z=c)=0\end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{l}X(0)=X(a)=0\\ Y(0)=Y(b)=0\\ \eta(0)=\eta(c)=0\end{array}$$

$X(0)Y(y)\eta(z)=0$ לכל y,z $\Rightarrow X(0)=0$

כלומר קיבלנו רק המשוואות זהות למשוואות של חלקיק בקופסא חד ממדית או קיבלנו תנאי השפה עבור $X(x)$, $Y(y)$ ו-$\eta(z)$ זהים לתנאי השפה של חלקיק בקופסא חד-ממדית.

על כן פתרון המשוואות ניתן ע"י:

$$X_{n_x}(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\ ;\ E_{n_x}=\frac{h^2}{8ma^2}n_x^2\ ;\ n_x=1,2,3,\ldots,\infty$$

$$Y_{n_y}(y)=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right)\ ;\ E_{n_y}=\frac{h^2}{8mb^2}n_y^2\ ;\ n_y=1,2,3,\ldots,\infty$$

$$\eta_{n_z}(z)=\sqrt{\frac{2}{c}}\sin\left(\frac{n_z\pi z}{c}\right)\ ;\ E_{n_z}=\frac{h^2}{8mc^2}n_z^2\ ;\ n_z=1,2,3,\ldots,\infty$$

-ההמילטוניאן פריק.
-כל הגל הוא מכפלה והע"ע הם סכום!

כאשר n_x,n_y,n_z הינם המספרים הקוונטיים המתאימים לכל כיוון ולכל משוואה.
מספרים אלו לא הכרחית שווים האחד לשני! המספרים קוונטים בלתי תלויים!
מס' המספרים הקוונטיים שווה למספר דרגות החופש הבלתי תלויות!

הפתרון המלא:

פונקציות הגל נתונות ע"י המכפלה:

$$\boxed{\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)=X_{n_x}(x)\cdot Y_{n_y}(y)\cdot\eta_{n_z}(z)=\left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{c}\right)}$$

והאנרגיה הכללית תינתן ע"י סכום האנרגיות (תרומות) מכל כיוון (ההמילטוניאן הוא סכום ההמילטוניאנים)

$$\boxed{E_{n_x,n_y,n_z}=E_{n_x}+E_{n_y}+E_{n_z}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)\ ;\ n_x,n_y,n_z=1,2,3,\ldots\infty}$$

סכום הקבועים.
האנרגיה תלויה בכל ה-3 מס' הקוונטיים בשונה מ-1D שם האנרגיה תלויה רק ב-1 המספר הקוונטי הראשי.

נוכיח:

$$\hat{H}\Psi(x,y,z)=(\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z)X(x)Y(y)\eta(z)=Y(y)\eta(z)\underbrace{\hat{H}_xX(x)}_{=E_xX(x)}+X(x)\eta(z)\underbrace{\hat{H}_yY(y)}_{=E_yY(y)}+$$

$$+X(x)Y(y)\underbrace{\hat{H}_z\eta(z)}_{=E_z\eta(z)}=E_xX(x)Y(y)\eta(z)+E_yX(x)Y(y)\eta(z)+E_zX(x)Y(y)\eta(z)=$$

$$=(E_x+E_y+E_z)\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)\Rightarrow E=E_x+E_y+E_z$$

כיצד יראה הפתרון עבור חלקיק בקופסא 3-ממדית?

(*) הדגמנו, אם כן, עקרון כללי לפיו כאשר ההמילטוניאן פריק (ניתן לכתיבה כסכום של אופרטורים שכל אחד מהם תלוי בקואורדינטה אחרת) [בלתי תלויים] אזי הפ״ג ניתנת ע״י מכפלה של פונקציות - כל אחת של קואורדינטה אחרת והאנרגיות העצמיות ניתנות ע״י סכום של תרומות האנרגיה הנפרדת מכל קואורדינטה.

← כיצד יראה הפתרון עבור חלקיק בקופסא 3-ממדית (3D)?

- נחשב את אנרגית היסוד $n_x=n_y=n_z=1$

$$E_{1,1,1}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{1^2}{a^2}+\frac{1^2}{b^2}+\frac{1^2}{c^2}\right)$$

ואם $a=b=c=L$ נקבל:

$$E_{1,1,1}=\frac{3h^2}{8mL^2}.$$

האנרגיה הבאה בתור תהיה תלויה בגדלים a,b,c. אם $a>b>c$

אזי האנרגיה הבאה בתור תהיה: $E_{2,1,1}$ כיוון ש $\frac{1^2}{a^2}<\frac{1^2}{b^2}<\frac{1^2}{c^2}$ ולכן:

$$\left(\frac{2^2}{a^2}+\frac{1^2}{b^2}+\frac{1^2}{c^2}\right)<\left(\frac{1^2}{a^2}+\frac{2^2}{b^2}+\frac{1^2}{c^2}\right)<\left(\frac{1^2}{a^2}+\frac{1^2}{b^2}+\frac{2^2}{c^2}\right)$$

נבנה כעת את טבלת האנרגיה - סדר הרמות עבור המצב $a=b=c$

ניוון	אנרגיה ביחידות של $\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)$	אנרגיה						
6	14	$\frac{14}{8}\frac{h^2}{8ma^2}$	1,2,3	1,3,2	2,1,3	2,3,1	3,1,2	3,2,1
1	12	$\frac{12}{8}\frac{h^2}{8ma^2}$			2,2,2			
3	11	$\frac{11}{8}\frac{h^2}{8ma^2}$		1,1,3	1,3,1	3,1,1		
3	9	$\frac{9h^2}{8ma^2}$		2,2,1	2,1,2	1,2,2		
3	6	$\frac{6h^2}{8ma^2}$		2,1,1	1,2,1	1,1,2		
1	3	$\frac{3h^2}{8ma^2}$				1,1,1		

כל הפרמוטציות האפשריות. $3!=6$

מצבים מנוונים!

<u>הגדרת הניוון</u>: מספר המצבים בעלי אנרגיה זהה (הנקראים מצבים מנוונים).

מס׳ הקומבינציות האפשריות מתוך שלושה מספרים קוונטיים הינו $3!=6$

לכן דרגת הניוון המירבית האפשרית כתוצאה מכלל האפשרויות הללו הינה 6. אולם דרגת הניוון יכולה להיות גם גדולה מ-6 עקב <u>ניוון מקרי</u>.

דוגמא לניוון מקרי: $E_{3,3,3}=E_{5,1,1}$

ניוון זה מתקבל כתוצאה משילוש (פרמוטציה) של

האינדקסים שלאו מכוון שבמקרה $3^2+3^2+3^2=5^2+1^2+1^2=27$.

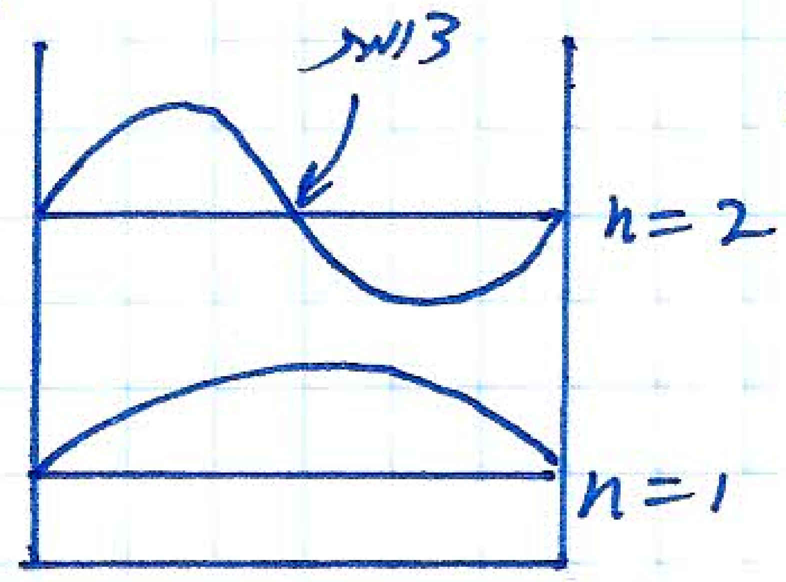
מס' הניוונים המקריים גדל עם האנרגיה אך כאשר הסימטריה תפגם
מס' הניוונים המקריים ירד שכן אם $a\neq b\neq c$ אז $\frac{3^2}{a^2}+\frac{3^2}{b^2}+\frac{3^2}{c^2}\neq\frac{5^2}{a^2}+\frac{1^2}{b^2}+\frac{1^2}{c^2}$.

בבעיות חד-ממדיות בד"כ אין ניוון (פרט לחלקיק בטבעת). בבעיות רב ממדיות יש ניוון בד"כ לדוגמא באטום המימן $2s,2p_x,2p_y,2p_z$ הינן אורביטלות מנוונות.

~~נגדיר מהו צומת של פונקציות גל - משטח ממימד $d-1$ (d-מימד הבעיה) אשר בו פו' הגל מתאפסת ומשנה סימן במעבר מצד אחד לצד השני של הצומת.~~

<u>צומת</u> - משטח ממימד $d-1$ (d-מימד הבעיה) אשר על פניו פונקצית הגל משנה את סימנה. בצומת עצמה פו' הגל מתאפסת.

מספר הצמתים בפונקציה רב ממדית שווה סכום למספר הצמתים לאורך כל דרגת חופש.



$d=2 \Rightarrow$ הצומת היא נקודה.

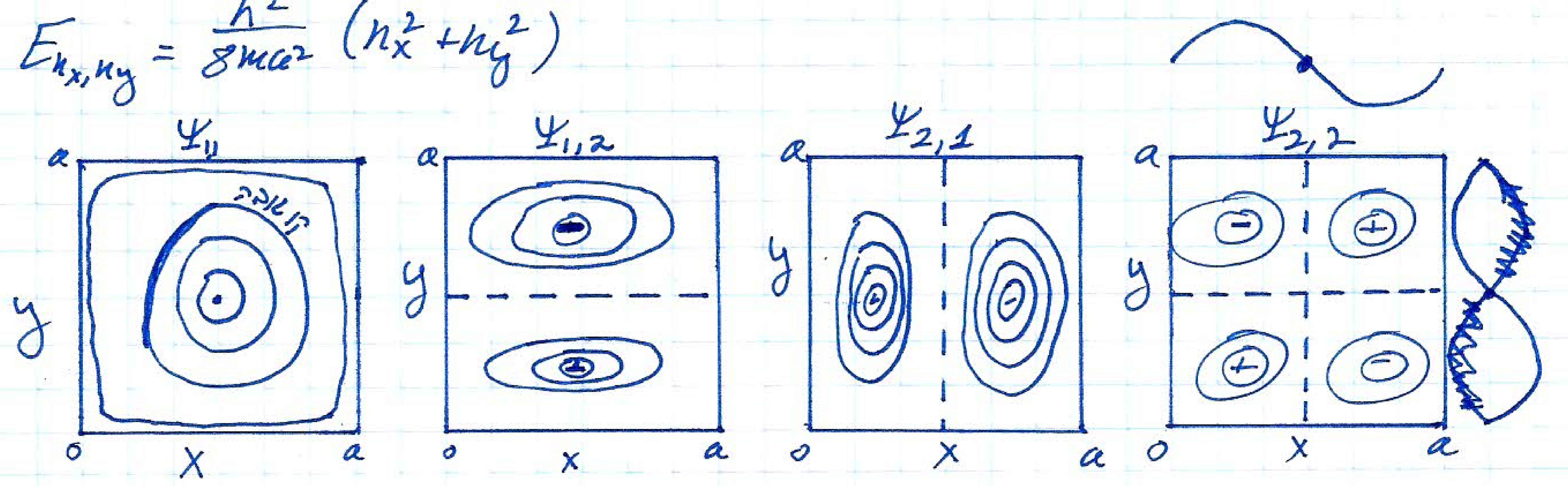
- לדוגמא בחלקיק בקופסא חד-ממדית:

במערכת דו-ממדית $d=2$ ולכן הצומת הוא קו.
במערכת תלת ממדית נקבל משטח צומת.

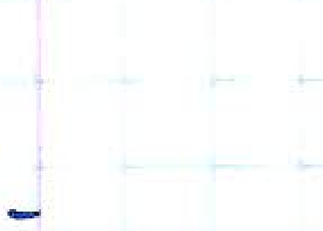
כיוון שציור פו' גל של חלקיק בקופסא תלת-ממדית הוא סבוך נצייר את פו' הגל של חלקיק בקופסא דו-ממדית ($a=b$):

$$\Psi_{n_x,n_y}=\frac{2}{a}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{a}\right)$$

$$E_{n_x,n_y}=\frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2+n_y^2\right)$$



איך מציירים הר במפה טופוגרפית?



ועל שני הכיוונים.

לאורך ציר x: | לאורך ציר x | לאורך ציר x | לאורך חתך נראה פו'
לאורך ציר y: | לאורך ציר y: | לאורך ציר y | סימנים:

צמתים לאורך הקשר נותנים מצב אנטי-קושר! צפיפות ה-e יורדת לאורך הקשר.

עקרון אי-הוודאות עבור חלקיק בקופסא תלת-ממדית

עבור קופסא חד-ממדית קיבלנו כי:

$$\Delta x\Delta p_x=\left[\left(\frac{n_x^2}{12}-\frac{1}{2\pi^2}\right)4\pi^2\right]^{1/2}\frac{\hbar}{2}$$

השאלה שנשאלת היא האם עדיין תקף? נחשב לדוגמא את Δp_x:

$$\Delta p_x=\sqrt{\langle p_x^2\rangle-\langle p_x\rangle^2}$$

נתמקד בחישוב של $\langle p_x^2\rangle$:

$$\langle p_x^2\rangle=\int_0^a dx\int_0^b dy\int_0^c dz\,\overbrace{X^*(x)Y^*(y)Z^*(z)}^{\Psi^*(x,y,z)}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\overbrace{X(x)Y(y)Z(z)}^{\Psi(x,y,z)}=$$

$$=\int_0^a dx\,X^*(x)\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)X(x)\cdot\underbrace{\int_0^b|Y(y)|^2dy}_{1}\underbrace{\int_0^c|Z(z)|^2dz}_{1}=\int_0^a dx\,X^*(x)\,\hat{p}_x^2\,X(x)dx$$

זהו האינטגרל החד-ממדי - לכן כיוון שהפונקציה היא מכפלה של פונ' כל אחת של דרגת חופש אחת ערך התצפית בתוך קופסא תלת-ממדית זהה לערך התצפית בתוך קופסא החד-ממדית.

באופן דומה:

$$\Delta y\Delta p_y=\left[\left(\frac{n_y^2}{12}-\frac{1}{2\pi^2}\right)4\pi^2\right]^{1/2}\frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta z\Delta p_z=\left[\left(\frac{n_z^2}{12}-\frac{1}{2\pi^2}\right)4\pi^2\right]^{1/2}\frac{\hbar}{2}$$

עבור המשתנים הבלתי-תלויים נקבל:

$$\Delta x\Delta p_y=\Delta y\Delta p_x=\Delta z\Delta p_x=\Delta x\Delta p_z=$$
$$=\Delta z\Delta p_y=\Delta y\Delta p_z=0$$

למרות שאם נחשב את Δx ואת Δp_y בנפרד ונכפיל אותם בסוף נקבל 0 - כיוון שהמשתנים x,y הם בלתי-תלויים ולכן $[\hat{x},\hat{p}_y]=0$ והחילוף מתאפס.

החישוב הנפרד של Δx ושל Δp_x והכפלתם מותר רק מכיוון שהחילוף בין $\hat{x}$ ו-$\hat{p}_x$ אינו אפס - הם אינם אופרטורים חילופיים.