

Chapter 9 The Schrödinger eq. in 3D (I)

在 1-8 章中，我們一直假設粒子之座標只有 x (即在 1D 中)，這顯然是不對的！真實的粒子至少生活在 3D 中。

其推廣並不難， $\hat{H} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\text{或記為 } \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad \vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

則 time-independent Schrödinger eq.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_E(x, y, z) + V(x, y, z) \psi_E(x, y, z) = E \psi_E(x, y, z)$$

\swarrow
 ∇^2

最簡單的情形：separable

$$V(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$$

此時，可以找 $\psi_E(x, y, z) = \phi_{E_1}(x) \phi_{E_2}(y) \phi_{E_3}(z)$ 之函數：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_1(x) \right) \phi_{E_1}(x) = E_1 \phi_{E_1}(x)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + V_2(y) \right) \phi_{E_2}(y) = E_2 \phi_{E_2}(y)$$

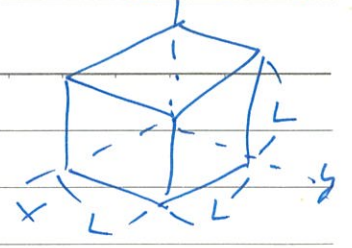
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_3(z) \right) \phi_{E_3}(z) = E_3 \phi_{E_3}(z)$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3$$

ideal Fermi gas

9-2

例: Free particles in a 3D Box



此時 $V_1(x) = \infty \quad x < 0, x > L$
 $= 0 \quad 0 < x < L$

同理 $V_2(y) = \infty \quad y < 0, y > L$
 $= 0 \quad 0 < y < L$

$V_3(z) = \infty \quad z < 0, z > L$
 $= 0 \quad 0 < z < L$

明顯的 $\phi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L}$

$\phi_2(y) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n_2 \pi y}{L}$

$\phi_3(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n_3 \pi z}{L}$

$\therefore \psi_E(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L}$

$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$

注意: 若 Box 之 三 邊 不 一 樣 長: L_1, L_2, L_3

則 $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2 \right]$

所以, eigenstate 由 (n_1, n_2, n_3) 來標定:

以下是最低的 幾個 能階:

E	(n_1, n_2, n_3)	degeneracy	可填的电子總數
$E_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \times 9$	$(2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)$	3	6
$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \times 6$	$(2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$	3	6
$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \times 3$	$(1, 1, 1)$	1	2

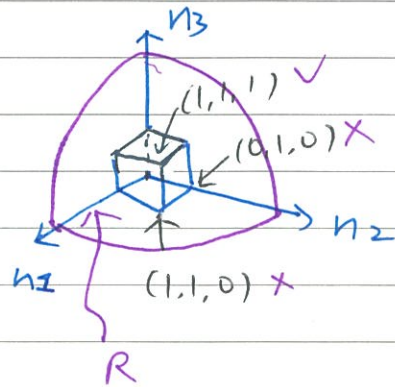
可以見到，隨E之增加，degeneracy也增加

若以 n_1 為 x 軸

n_2 " y "

n_3 " z 軸

(n_1, n_2, n_3) 為座標
為正整數之點



$\therefore \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$ 為對原點之距離 $= R$

\therefore 對固定E而言，滿足 $E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$ 之

(n_1, n_2, n_3) 點為落在半徑 $= R$ 之 $\frac{1}{8}$ 球面上之座標

為正整數之點！

E ↑ $\frac{1}{8}$ 球面之面積也 ↑，因此這樣的點之數目也 ↑

對於系統^的基態而言，電子由 $(n_1=1, n_2=1, n_3=1)$ 開始填，
1個電子數為N之

設填到 E_F ，即某半徑為R之內之 $\frac{1}{8}$ 球之點皆

被填滿

$$\text{則 } N = \underbrace{\frac{1}{8}}_{\text{倍積}} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{3} R^3}_{\text{球體積}} \cdot \underbrace{\frac{1}{1^3}}_{\text{每個}} \times \underbrace{2}_{\text{spin } \uparrow \downarrow} = \frac{\pi R^3}{3}, \quad R = \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{1/3}$$

$$\therefore E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \underbrace{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}_{R^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3}$$

E_F 只與密度 $n = \frac{N}{V}$ 有關！

E_{total} (總能):

當某一 $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$

被填到時, \vec{n} 貢獻於 $2E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n^2}{L^2} \times 2$ \swarrow spin $\uparrow \downarrow$

$$\therefore E_{\text{total}} = \frac{1}{8} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \times 2$$

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leq R^2$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} \iiint n^2 dx dy dz$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} 4\pi \int_0^R n^4 dn$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^3}{10mL^2} R^5$$

$$\therefore N = \frac{\pi R^3}{3}, \quad R = \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\therefore E_{\text{total}} = \frac{\hbar^2 \pi^3}{10mL^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}}$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^3}{10mL^5} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} L^3$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^3}{10m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} V$$

$$L = V^{\frac{1}{3}}$$

$$\therefore \bar{E} = \frac{E_{\text{total}}}{V} = \frac{\hbar^2 \pi^3}{10m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} - \textcircled{2} \quad (\Rightarrow) \text{与 (1) 不同}$$

与 (1) 式相較 $\bar{E} = \frac{3n}{5} E_F$

$$\bar{E} \propto N^{\frac{2}{3}}$$

$$\text{即 } \boxed{E_{\text{total}} = \frac{3}{5} E_F N}$$

幾個有用時 facts

(a) 在最高之能量 $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$
 填

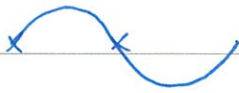
\therefore ①式 $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \frac{2\pi}{\lambda_F}$

$\lambda_F = \frac{2\pi}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \hbar^{-1/3} \approx 2.03 \hbar^{-1/3}$

\sim inter particle spacing $\equiv d$
 GaAs

$\therefore d \approx \frac{1}{2} \lambda_F$ = 氦電子氣 (半導體中) $\lambda_F \approx 530 \text{ \AA}$

一般金屬: 如 Cu, $k_F \approx 1.36 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
 $\lambda_F \approx 4.6 \times 10^{-8} \text{ cm} = 4.6 \text{ \AA}$



Pauli exclusion: 同一 k 之 e^- 不能
 在同一位置, 最近 E_F
 可能 $\frac{1}{2} \lambda_F$.

(b) degenerate pressure

對固定電子數 (粒子數) 而言

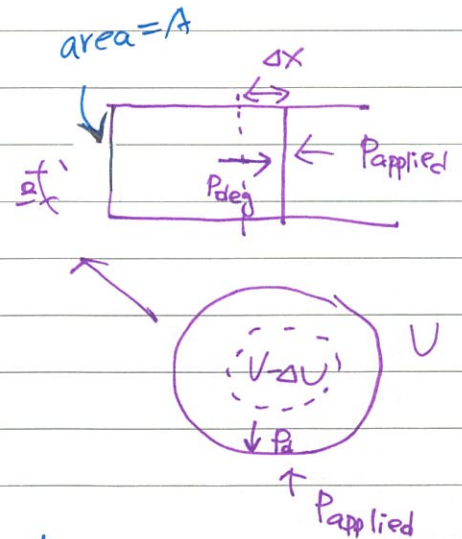
$$E_{tot} = \frac{\hbar^2 \pi^3}{10m} \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{\frac{5}{3}} L^{-2}$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^3}{10m} \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{\frac{5}{3}} V^{\frac{2}{3}}$$

這表示, 體積 \downarrow , $E_{tot} \uparrow$

換句話說, 縮小體積 \Rightarrow 需要作功!

且此功是用來抗拒 Fermi gas 的內在壓力



$$P_{\text{applied}} \Delta V = \text{作功} = \text{能量增加} \\ = \Delta E_{\text{total}}$$

$$(iii) P_{\text{applied}} = -P_{\text{deg}}$$

$$P_{\text{deg}} = - \frac{dE_{\text{tot}}}{dV} = \frac{\hbar^2 \pi^3}{15m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{5/3} V^{-5/3} \\ = \frac{\hbar^2 \pi^3}{15m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{5/3}$$

↑
degenerate pressure (只与 n 有(关)), intensive!

degenerate gas: a degenerate object is one

in which all the low energy levels are fully occupied

Compressibility $B = -V \frac{dP}{dV} \stackrel{n=N/V}{=} -n \frac{dP}{dn}$ (bulk modulus)

$$= \frac{5}{3} \frac{\hbar^2 \pi^3}{15m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{5/3} = \frac{\hbar^2 \pi^3}{9m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{5/3}$$

(ideal gas $B=P$) $PV = Nk_B T$ $[B] = [P] = \frac{\text{force}}{L^2}$
 例: Na, $n = 2.65 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

$$B_e = \frac{\hbar^2 \pi^3}{9m_e} \left(\frac{3n_e}{\pi} \right)^{5/3} \stackrel{n_e=n}{=} 9.2 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$$

\sim expt. $6.4 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$

$$B = - \frac{\Delta P}{\Delta V/V}$$

此機率 $P(E)$ 為統計的結果，含量子無關。

Classical, $P(E) \propto e^{-E/k_B T}$ $T = \text{溫度}$
Boltzmann 分佈

E 之粒子數 $n(E) \propto \underbrace{g(E)}_{\text{每單位傳播中找到能量為}} \times \underbrace{e^{-E/k_B T}}_{\text{能量=E之狀態數}} = g(E) e^{-E/k_B T}$ 每一狀態之

此為 classical statistical mechanics 的範圍。 機率

iii) Quantum statistics

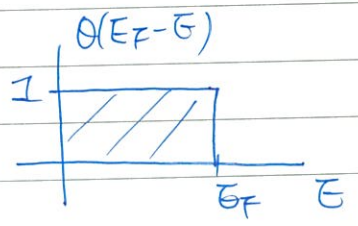
Boltzmann 並未考慮 Fermion 與 Boson 的差別；如

在同-狀態 不能有 2 個 Fermions

例如： $T=0$ 時， N 個 Fermions 從最低能量，開始
向上填到 E_F

$\therefore n_F(E) = A g(E) \theta(E_F - E)$

Step function



Fermi-Dirac : finite T

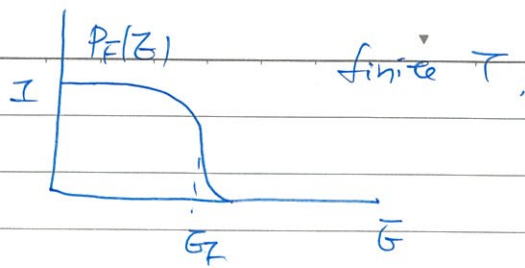
$\theta(E_F - E) \rightarrow \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \equiv P_F(E)$

Check: $T \rightarrow 0$ 時, $E < E_F$, $\frac{E-E_F}{k_B T} \rightarrow -\infty$, $P_F(E) = 1$
 $E > E_F$ " $\rightarrow \infty$, $P_F(E) = 0$

$\therefore n_F(E) = A g(E) \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$ (in general, $E_F \rightarrow \mu(T)$)

\hookrightarrow Fermi-Dirac distribution Paper House

注意:



$$0 \leq P_F(\varepsilon) \leq 1$$

即平均而言, 每個
狀態上只能有 ≤ 1
之電子數!

那玻色子 (Boson) 呢?

Bose - Einstein 發現:
$$P_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1}$$

此式事實上與 Planck's formula 有關, 事實上,

∵ photon 也是 Bosons, 為一特例:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} = h\nu \underbrace{P_B(h\nu)}_{\uparrow}$$

此時 $\mu = 0$, $\varepsilon = h\nu$

當溫度夠低時, Bosons 最後會聚在最低能態

$E - \mu = 0$, 即最低能態之粒子數

$\sim O(N)$, 也為所謂的 Bose-Einstein

Condensation, 在 1995 年由 Wieman 及 Cornell

以較直接方式達成!

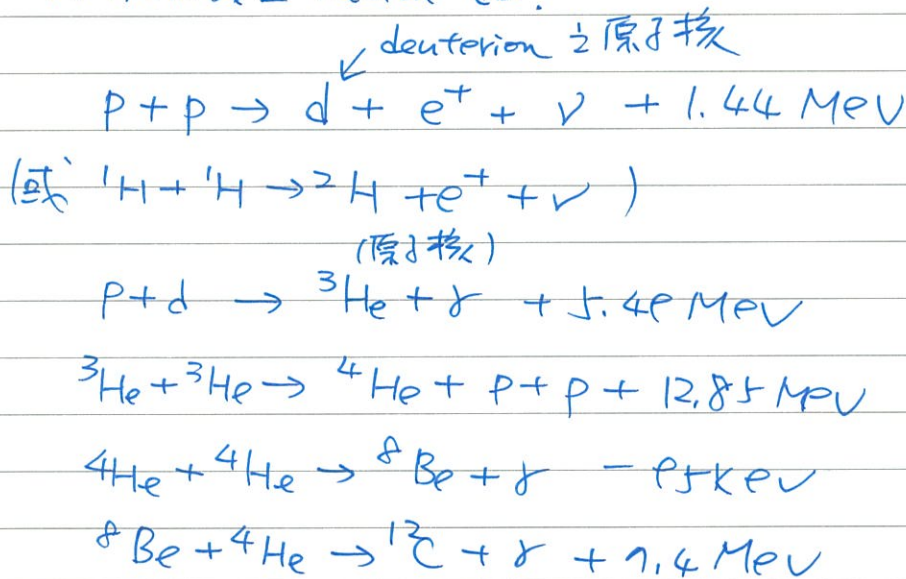
Astrophysical application:

重力與磁力不同，是無法達到飽和的，

↳ 只要達到中性 (neutral) 即失去作用

因此，夠重的星球，在其核心，密度較大，因此，重力取得控制 (dominate)。

此時，由重力的壓迫，可以使原子核克服庫倫作用發生 fusion 如：



↓ 需要的
壓縮加大，
動能 ↓

在此過程中， $\sum mc^2$ 會減小，因而放出能量，

所以，我們說 Star 藉核反應 燃燒取得

熱量！ 我們的太陽即為一例！ 有了熱， $\therefore PV = nRT$

$\therefore P$ 也可以抵抗

注意：上面的反應愈往下，所需星球的質量 重力之壓縮

愈大，星球的核心溫度愈高。

↑
溫度 ↑ 動能 ↑，這種透過高溫達到
之核融合，thermonuclear fusion

這種透過 fusion 將元素由 ^{輕的} 組成 ^{重的}

⇒ nucleosynthesis

以上在元素 ^{56}Fe 以前的 fusion, 是放熱的, 如 ^{56}Fe

重的元素, 其 fusion 時, 使用的能量 > 放出的能量

因 ^{56}Fe 為一個平衡點: 使用的能量 = 放出的能量

如 (^{56}Fe 重的元素是由 neutron capture 產生的, 如 $^{110}\text{Cd} + n \rightarrow ^{111}\text{Cd}$)

(要產生 ^{56}Fe , 核心之 $T \approx 4 \times 10^9 \text{K}$)

∴ 星球的大致命運如下:

(1) 若 ^{不是太} ^(起始質量 < 4 太陽質量) 重, 則最後核心達不 ^{到產生} ^{56}Fe ,

此時, nuclear fusion 不停止, 重力繼續壓縮

收縮核心, $n \uparrow$ ∴ 電子之 $E_F \uparrow$ 直到克服

Coulomb 作用之靜電力 ($\sim -13.6\text{eV}$) 即 $E_F > 13.6\text{eV}$

後 ^{所有} 電子被游離化 ⇒ 近乎自由電子, 形成 Fermi gas.
(游離, 即原子核為背景)

最後抗拒重力之收縮者為電子之 degenerate pressure

⇒ 此為所謂之白矮星 (white dwarf) 如 Sirius B (天狼星)

表面溫度 $\sim 10^4\text{K}$, $\rho \approx 10^6 - 10^7 \text{g/cm}^3$ 非常密, inter-nucleus $\sim 0.01\text{Å}$

Check: 動壓力:



在 $(r, r+dr)$ 之 shell 所受之
位能

$$dU_g = -G \frac{(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho) 4\pi r^2 dr}{r}$$

$$= -\frac{(4\pi)^2 G \rho^2}{3} r^2 dr$$

氦分子為
 0.74Å

$$\therefore U_g = -\frac{(4\pi)^2 G \rho^2}{3} \int_0^R r^4 dr = -\frac{(4\pi)^2}{15} G \rho^2 R^5$$

$$\frac{4\pi}{3} \rho R^3 = M = N m_n$$

↑
N 個 nucleons (nucleon = proton
或中子)

$$\therefore U_g = -\frac{3}{5} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} G (N m_n)^2 V^{-1/3}$$

$$\left(\rho = \frac{3M}{4\pi R^3}, U_g = -\frac{(4\pi)^2}{15} G R^5 \frac{9 M^2}{(4\pi)^2 R^6} \right.$$

$$= -\frac{9}{15} G M^2 R^{-1} = -\frac{3}{5} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} G (N m_n)^2 V^{-1/3}$$

$$V = \frac{4\pi}{3} R^3$$

$$\therefore P_g = -\frac{dU_g}{dV} = -\frac{1}{5} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} G (N m_n)^2 V^{-4/3}$$

$$P_{deg} = \frac{h^2 \pi^3}{15 m_e} \left(\frac{3 N_e}{\pi}\right)^{5/3} V^{-5/3}$$

假設 proton 數目 \approx neutron 數目, $\therefore N \approx 2 N_e$

$$P_g = P_{deg} : \frac{1}{5} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} G (N m_n)^2 V^{-4/3}$$

$$= \frac{h^2 \pi^3}{15 m_e} \left(\frac{3N}{2\pi}\right)^{5/3} V^{-5/3}$$

$$\text{at } V = V_* = \frac{4\pi}{3} R_*^3$$

$$R_*^* = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} V_*^{1/3} = \left(\frac{h^2 \pi^2}{512}\right)^{1/3} \frac{h^2}{6 m_e m_n^2} N^{-1/3} \quad \text{--- (3)}$$

於是 $P_g = P_{deg}$ 後
不再 burning
nuclear fuel.

若 $M =$ 太陽質量 $\approx 2 \times 10^{33} \text{ gm}$, $N \approx \frac{2 \times 10^{33}}{1.67 \times 10^{-24}} = 1.2 \times 10^{57}$

$R_*^* \approx 8 \times 10^3 \text{ km}$ 比太陽之 $R \approx 7 \times 10^8 \text{ km}$ 小 10^5 倍!

$$\rho = \frac{M}{\frac{4\pi}{3} R_*^{*3}} \sim 10^6 \text{ g/cm}^3$$

Chandrasekhar limit:

如果我們將 white dwarf 之密度代入

$$E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad \text{中, 我們發現}$$

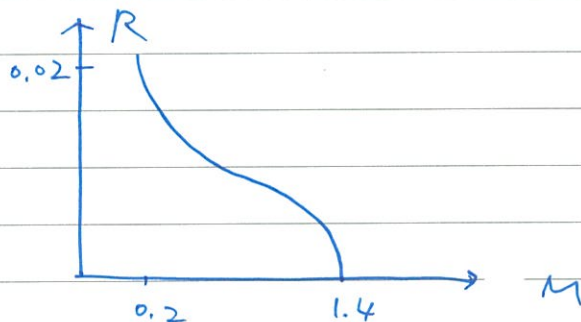
$$E_F \sim (10^6)^{2/3} \text{ eV} \quad (n \sim 10^{28} \text{ cm}^{-3})$$

$$\sim 10 \text{ keV}$$

此時 (v) 之相對論效應不可忽略 ($mc^2 \approx 500 \text{ keV}$)

Chandrasekhar 考慮了相對論效應, 發現, 白矮星之

R 與 M 有以下關係:



$\therefore M \leq 1.4$ ← 此為 Chandrasekhar limit, 即白矮星之質量有上限!

(現代理論支持此上限的存在, 但實際值略有出入)

(HW. 1 中有一對此 limit 之粗略估計)

(ii) 當星球質量超過 3 個太陽質量

> Chandrasekhar limit 時

重力壓力 > 電子之 degenerate pressure, 核心可被

繼續壓縮, 最後核心達到 $5 \times 10^9 \text{ K}$, ^{56}Fe 平衡

達到

→ 熱可以阻止部分重力之壓縮
↓

此時，無法進行 fusion，因如重力壓縮加速，會

產生爆炸 ⇒ 如 Supernova 現象 (超新星)

留下的核心，若是 $>$ Chandrasekhar limit，會

繼續壓縮，使 $e^- + p \rightarrow n + \nu$

形成中子星 (neutron star)，此時 degenerate

pressure 由中子來提供！

∴ m_e 要以 m_n 取代，且 $N_e = N$
③式中

$$R_n^* = \left(\frac{81\pi^2}{16}\right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{6m_n^3} N^{1/3}$$

若 $M = 2 M_\odot$

太陽質量

$$R_n^* \approx 10 \text{ km!}$$

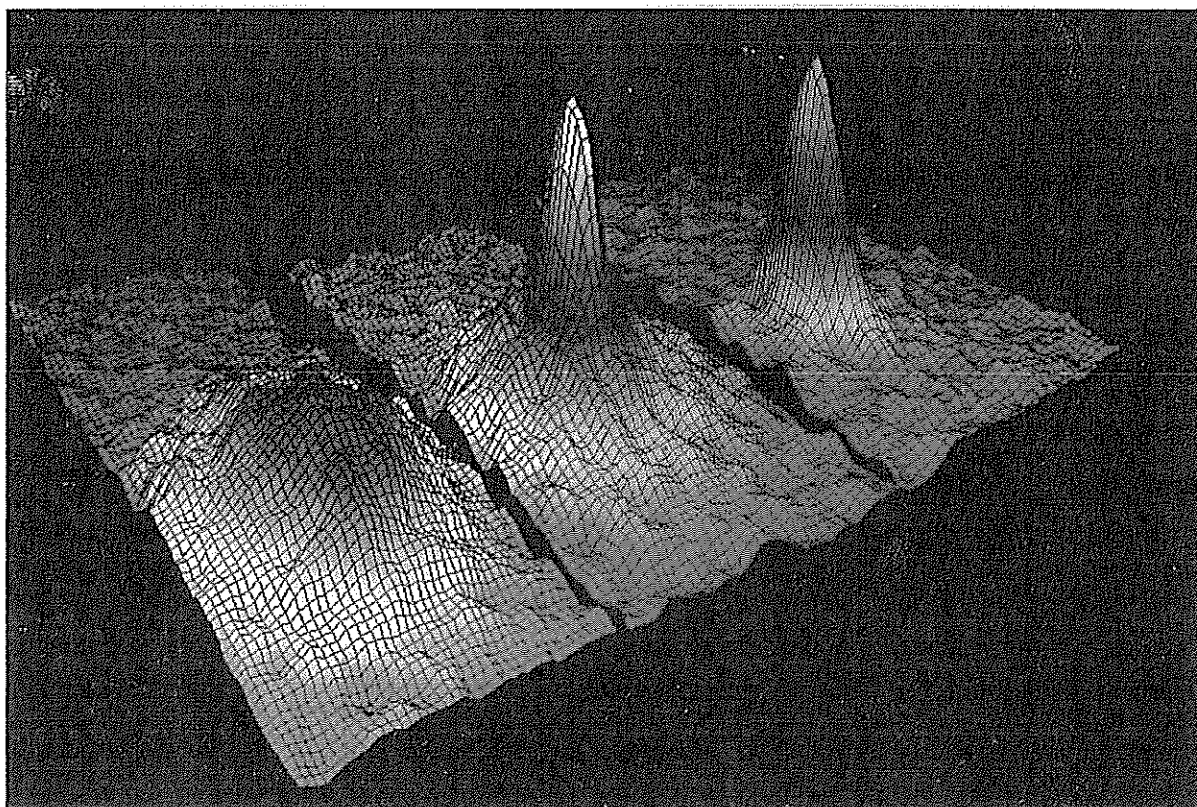
白矮星：一湯匙 5噸

中子星：... 10億噸

(iii) 當質量夠大時，連中子之 degenerate pressure 都

無法阻擋，此時形成 Black hole.

實現「玻思-愛因斯坦凝結」的實驗數據。原子團在自由擴散 0.06 秒後的三張瞬間影像，左、中、右影像圖分別對應原子的溫度略高、相等、略低於臨界溫度。圖中的高度及顏色皆代表原子訊號的強弱，高度越高則訊號越強。每張影像前後方向的實際尺寸為 0.5 公厘，左右方向的實際尺寸為 0.2 公厘。（此圖由 JILA 研究中心 Cornell 博士提供。）

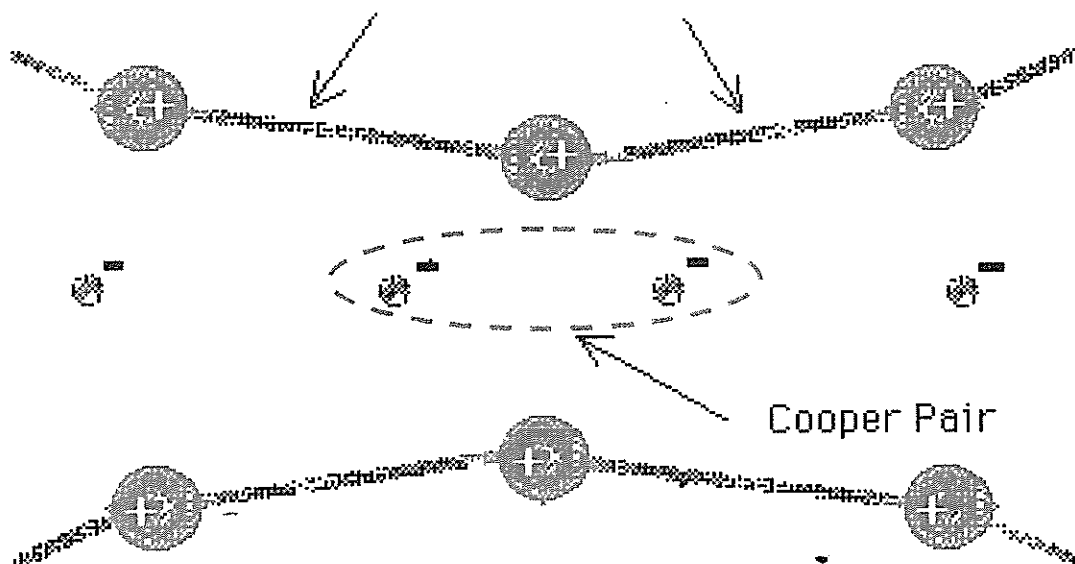


$T > 200\text{nK}$, axes = x & z velocities

中間影像圖的高峰驟現說明了基態原子數目於臨界溫度時的驟然增加，比臨界溫度略高的左圖沒有這個高峰。

BCS Theory

LATTICE DISTORTION FACILITATING FORMATION OF COOPER PAIRS



The 2 electrons, called a Cooper Pair, become locked together as they proceed through the lattice.

White Dwarfs

- * Stars with initial masses $M < 6 M_{\text{sun}}$ will end as white dwarfs ($R = 0.01 R_{\text{sun}}$).
- * White dwarfs are compact objects (3 tons per cubic centimeter) supported by degeneracy pressure.

degenerate gas: a degenerate object is one in which all the low energy levels are fully occupied.

