

**TFY4215 Innføring i kvantefysikk.**  
**TMA4320 Introduksjon til vitenskapelige beregninger.**

## Fysikkprosjekt: Endimensjonale modeller for atomer, molekyler og krystaller

### Innledning

Atomer, molekyler og krystaller er tredimensjonale systemer, med elektroner som vekselvirker med hverandre. Med unntak av hydrogenatomet har vi ikke analytiske løsninger av den tidsuavhengige Schrödingerligningen (TUSL)

$$H\psi = E\psi,$$

og det er typisk en betydelig numerisk innsats som kreves for å finne kvantitativt gode løsninger, dvs bølgefunksjoner og energier som gir grunnlag for å beregne fysiske størrelser som kan sammenlignes med eksperimentelle verdier.

Vi vil her begrense oss til *en* dimensjon og *ikke-vekselvirkende* elektroner, som dog adlyder Pauliprinsippet – ikke mer enn ett elektron i en gitt tilstand. Når vi tar hensyn til at et elektron har to mulige spinnverdier, spinn ”opp” eller spinn ”ned”, kan vi okkupere en gitt romlig tilstand (orbital) med inntil to elektroner. I en dimensjon mister vi selvsagt en del essensielle trekk ved det tredimensjonale problemet, for eksempel dreieimpuls og degenerasjon.

### Numerisk løsning av TUSL i en dimensjon

I en dimensjon, for en partikkel med masse  $m$ , er TUSL

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x).$$

Diskretisering av operatoren for kinetisk energi, med  $\psi_n = \psi(x_n) = \psi(n \cdot \Delta x)$  og tilsvarende for potensialet,  $V_n = V(x_n)$ , gir TUSL (for eksempel) på formen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{(\Delta x)^2} + V_n\psi_n = E\psi_n.$$

Vi velger et endelig intervall langs  $x$ -aksen for hvor elektronet (evt elektronene) kan befinne seg. Dette oppnås med ”harde vegger” i  $x = 0$  og i  $x = L$ , dvs  $V_0 = \infty$  og  $V_{N+1} = \infty$  med  $L = (N + 1)\Delta x$ . Da er bølgefunksjonen forskjellig fra null bare når  $1 \leq n \leq N$ , og de  $N$  differanseligningene ovenfor kan skrives på formen

$$\mathbf{H}\vec{\psi} = E\vec{\psi},$$

der  $\mathbf{H}$  blir en matrise med matriseelementer

$$H_{nn} = \frac{\hbar^2}{m(\Delta x)^2} + V_n$$

langs diagonalen og

$$H_{n,n\pm 1} = -\frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2}$$

over og under diagonalen. Med andre ord,  $\mathbf{H}$  er reell, symmetrisk og tridiagonal, med dimensjon  $N \times N$ . Vi har ikke-trivielle løsninger,  $\vec{\psi} \neq 0$ , dersom

$$\det(\mathbf{H} - E) = 0,$$

der  $E$  må oppfattes som en diagonal ( $N \times N$ )-matrise med alle diagonalelementer lik  $E$ . Dette tilsvarer en  $N$ -tegradsligning

$$c_N E^N + c_{N-1} E^{N-1} + \dots + c_1 E + c_0 = 0,$$

med  $N$  løsninger  $E_1, E_2, \dots, E_N$  og tilhørende egenvektorer  $\vec{\psi}^{(1)}, \vec{\psi}^{(2)}, \dots, \vec{\psi}^{(N)}$ , slik at

$$(\mathbf{H} - E_j)\vec{\psi}^{(j)} = 0 \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Normering av bølgefunksjonene, i det kontinuerlige tilfellet på formen

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi^{(j)}(x)|^2 dx = 1,$$

innebærer nå at

$$\sum_{n=1}^N |\psi_n^{(j)}|^2 = 1 \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Her er  $\psi_n^{(j)} = \psi^{(j)}(x_n)$  verdien av bølgefunksjon nr  $j$  i posisjon  $x_n = n \Delta x$ . Bølgefunksjonene er dessuten ortogonale, slik at

$$\sum_{n=1}^N \psi_n^{(k)} \psi_n^{(j)} = \delta_{kj},$$

med Kronecker-delta  $\delta_{kj} = 0$  hvis indeksene  $k$  og  $j$  er forskjellige og lik 1 hvis  $k = j$ . Bølgefunksjonene danner et såkalt fullstendig sett, dvs

$$\sum_{j=1}^N \psi_n^{(j)} \psi_k^{(j)} = \delta_{nk}.$$

I de to siste ligningene har vi antatt at bølgefunksjonene er reelle og utelatt komplekskonjugering av hhv  $\psi_n^{(k)}$  og  $\psi_n^{(j)}$ .

Tips: Bruk en skreddersydd algoritme for å finne egenverdier og egenfunksjoner til en reell, symmetrisk tridiagonal matrise.

### Oppgave 1: Partikkel i boks og sjekk av at programmet virker som det skal

Dersom  $V(x) = 0$  for  $0 < x < L$ , dvs  $V_n = 0$  for  $0 < n < N + 1$ , har vi en uendelig dyp potensialbrønn, eller det vi gjerne betegner "partikkel i boks". Da har TUSL enkle analytiske løsninger, med  $\psi_j(x) = \sqrt{2/L} \sin k_j x$  med tillatte bølgetall  $k_j = j\pi/L$  og energieigenverdier  $E_j = \hbar^2 k_j^2 / 2m$  ( $j = 1, 2, \dots$ ).

Bruk dette potensialet til å sjekke at programmet ditt virker som det skal. For eksempel: Er numerisk beregnede energieigenverdier og tilhørende egenfunksjoner i samsvar med den analytiske løsningen? Er egenfunksjonene ortogonale og normerte (ortonormerte)? Danner egenfunksjonene et fullstendig sett?

### Oppgave 2: Atomer

En endimensjonal modell med en enkelt potensialbrønn gir bølgefunksjoner og energinivåer som *kvalitativt* kan belyse oppførselen til elektroner i et atom, både diskrete bundne tilstander og et kontinuerlig spektrum som tilsvarer frie elektroner.

a) Bruk en endelig potensialbrønn med dybde  $V_0$  og bredde  $w$  som modell for et atom. Inkluder et område med potensial  $V = 0$  og bredde (minst)  $10w$  på hver side av atomet. Med de to harde veggene i god avstand

fra potensialbrønnen forventer vi at numerisk beregnede bundne tilstander, dvs med  $E_j < 0$ , stemmer bra overens med den analytiske løsningen for samme potensial, men *uten* harde vegger i  $x = 0$  og  $x = L$ .

Velg passende tallverdier for  $V_0$  og  $w$  slik at atomet har tre bundne tilstander. Verifiser at bølgefunksjonene har fornuftige egenskaper, for eksempel med hensyn til symmetriegenskaper og bølgelengder i det klassisk tillatte området. Sammenlign de beregnede energinivåene  $E_j$  med analytiske løsninger.

Verifiser at beregningene gir et "kvasikontinuerlig" spektrum av ubundne tilstander med  $E_j > 0$ . Sjekk spesifikt en ubundet tilstand og vis at bølgelengdene er i samsvar med elektronets kinetiske energi i og utenfor brønnområdet.

b) Anta at din endimensjonale atommodell skal brukes til å beskrive atomer med flere (ikke-vekselvirkende) elektroner. Hvilke atomnummer er da aktuelle med tre bundne tilstander? Hva blir det totale elektronspinnnet i grunntilstanden for hvert av de aktuelle atomnumrene?

### Oppgave 3: Molekyler

Med to eller flere potensialbrønner som i oppgave 1 har vi en modell som kan belyse noe av det som skjer når atomer slår seg sammen og danner molekyler. La oss gjøre det så enkelt som mulig og studere et homonukleært toatomig molekyl.

Bruk to potensialbrønner med samme dybde  $V_0$  og bredde  $w$  som i oppgave 2. La de to potensialbrønnene være adskilt av et område med null potensial og bredde  $b$ . Inkluder områder med null potensial og bredde (minst)  $10w$  på hver side av molekylet.

Med faste verdier for  $V_0$ ,  $b$  og  $w$ , hva gir en slik enkel modell for bindingsenergien til molekylene  $H_2$  og  $He_2$ ? Er dette (i det minste kvalitativt) i samsvar med virkelighetens verden? Diskuter resultatet kort med utgangspunkt i bindende og antibindende orbitaler. (Bindingsenergien tilsvarer her energidifferansen mellom to separate atomer og det toatomige molekylet.)

### Oppgave 4: Krystaller

Med mange potensialbrønner kan vi kvalitativt belyse elektroners oppførsel i en krystall. Bruk  $N_w$  potensialbrønner med samme dybde  $V_0$  og bredde  $w$  som i oppgave 2 og 3, adskilt av samme "barriere" som i oppgave 3, dvs med bredde  $b$  og potensialverdi  $V = 0$ . Inkluder områder med null potensial og bredde (minst)  $10w$  på hver side av krystallen.

a) Vi observerte i oppgave 3 at med 2 atomer fikk vi 2 bundne tilstander med energier i nærheten av enkeltatomets energinivåer, en med litt lavere energi og en med litt høyere energi. Hvor mange energinivåer blir det omkring hvert atomære energinivå med  $N_w$  atomer? Prøv med f.eks  $N_w = 5$  og  $N_w = 10$ .

b) Kjør programmet for utvalgte atomantall  $N_w$  mellom 2 og 100. Fokuser f.eks på gruppen av bundne tilstander med energier omkring enkeltatomets grunntilstand. Legg merke til hvordan differansen mellom største og minste energinivå i denne gruppen nærmer seg en viss verdi. Vi får såkalte *energibånd*. Med et stort antall atomer i krystallen blir det en tilnærmet kontinuerlig fordeling av energinivåer innenfor et gitt energibånd. Plott båndbredden som funksjon av  $N_w$  for de tre energibåndene som tilsvarer bundne tilstander.

c) I hvert energibånd har vi altså  $N_w$  romlige tilstander ("orbitaler"), dvs like mange som antall atomer i krystallen. Anta at hvert atom har 4 elektroner, dvs i alt  $4N_w$  elektroner i krystallen. Disse elektronene vil (ved tilstrekkelig lav temperatur, dvs i grunntilstanden) okkupere de  $4N_w/2 = 2N_w$  orbitalene med lavest energi, når vi tar hensyn til at det er plass til 2 elektroner i hver orbital, et med spinn opp og et med spinn

ned. Hva blir energien til (de to) elektronene med høyest energi? Hvor stor er energiavstanden derfra og opp til nærmeste ledige tilstand? Denne energidifferansen kalles krystallens *båndgap*. Dersom båndgapet ikke er større enn et par tre elektronvolt (men større enn null), er materialet en *halvleder*. Er båndgapet større enn dette, er materialet en *isolator*. Er *din* krystall en isolator eller en halvleder?

d) Løsningene av TUSL i et periodisk potensial med gitterkonstant  $a$  (dvs  $V(x + na) = V(x)$ ) er på formen

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad \text{med} \quad u_k(x + a) = u_k(x).$$

Dette er Blochs teorem, som essensielt baserer seg på at absoluttkvadratet av bølgefunksjonen må ha samme periodisitet som gitteret. Her er  $k$  bølgetallet til elektronet. Med et endelig antall atomer i krystallen og grensebetingelsene  $\psi = 0$  på krystallens overflater, erstattes  $\exp(ikx)$  av  $\sin kx$ . De tillatte verdiene for bølgetallet er  $k_j = j\pi/Na$  ( $j = 1, 2, \dots$ ), der  $Na$  er krystallens lengde.

Plott et par bølgefunksjoner og sjekk at disse er i samsvar med Blochs teorem.

### Frivillig ekstraoppgave: Bølgepakkedynamikk

Lag en gaussformet bølgepakke (starttilstand)  $\Psi(x, 0)$  og studer dens tidsutvikling  $\Psi(x, t)$  i det periodiske potensialet i oppgave 4. Lek dere med ulike parametervalg (f.eks. for midlere impuls, romlig bredde etc) og diskuter resultatene.

Tips: Bølgepakken  $\Psi(x, t)$  kan skrives som en lineærkombinasjon av stasjonære tilstander,

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n \psi_n(x) \exp(-iE_n t/\hbar).$$

Måten vi har løst TUSL på gir like mange egenverdier og egenfunksjoner som antall diskrete posisjoner på hele  $x$ -intervallet, dvs like mange som dimensjonaliteten til matrisen  $\mathbf{H}$ .

Vi må derfor beregne koeffisientene  $c_n$ , og dette gjøres på standard vis: Multipliser  $\Psi(x, 0)$  med  $\psi_j^*(x)$  og integrer fra minus uendelig til pluss uendelig, dvs summer over området der vi har et endelig potensial  $V$ . Her har vi kun reelle egenfunksjoner, så vi trenger ikke bry oss med komplekskonjugering. Siden  $\psi_n(x)$  utgjør et ortonormert (og fullstendig) sett, ender vi opp med

$$c_n = \int \psi_n(x) \Psi(x, 0) dx.$$

**Introduksjon til prosjektet:** Fredag 22. februar kl 08.15 i VE1.

**Veiledning:** Uke 9 og 10.

**Innleveringsfrist:** Tirsdag 12. mars.

**Rapportformat:** Jupyter notebook eller Latex.

**Gruppestørrelse:** Helst 2 eller 3.