

## Kapittel 9

# ATOMER

Den første anvendelsen av kvantemekanikken var på atomært hydrogen. Hydrogen er det enkleste atomet, og for hydrogen kan en i det store og hele beregne alle effekter. Mer kompliserte atomer krever omfattende numeriske beregninger for å forklare eksperimentelle data, og slike beregninger ligger utenfor siktemålet med denne boka. Dette kapitlet har derfor karakter av en kvalitativ skisse av kvantemekanikken bak atomenes struktur, mest detaljert for de enkleste atomene.

### 9.1 Hydrogen

Grovstrukturen av det diskrete egenverdispektret fant vi i kap. 5 ved å overføre systemet av to vekselvirkende partikler (protonet og elektronet) til et problem for én partikkel med redusert masse i Coulombpotensialet.

Energieigenverdiene var gitt ved (5.92). Eksperimentelt måler en bølgelengde eller frekvens av fotoner som absorberes eller emitteres av atomet. Fotonfrekvensen  $\nu$  er bestemt av energiforskjeller i spektret, i dette tilfellet

$$h\nu = E_n - E_m = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_{\text{red}}}{2\hbar^2} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (9.1)$$

der  $m$  og  $n$  er naturlige tall. Det gir de kjente spektroskopiske serier som har fått navn etter oppdagerene:

|          |                          |                           |
|----------|--------------------------|---------------------------|
| Lyman    | $m = 1, n = 2, 3, \dots$ | i ultrafiolett            |
| Balmer   | $m = 2, n = 3, 4, \dots$ | hovedlinjer i det synlige |
| Paschen  | $m = 3, n = 4, 5, \dots$ | i infrarødt               |
| Brackett | $m = 4, n = 5, 6, \dots$ | i infrarødt               |
| Pfund    | $m = 5, n = 6, 7, \dots$ | i infrarødt               |

(9.2)

Den store degenerasjonen av energinivåene gjør at det er mange par av tilstander som er potensielle begynnelse- og slutt-tilstander for en bestemt spektrallinje. Men sterke spektrallinjer får en bare hvis  $l$ -verdiene for begynnelse- og

slutt-tilstandene atskiller seg med 1:

$$\Delta\ell = \pm 1 \quad (\text{tillatte overganger}) \quad (9.3)$$

Dette er en såkalt *utvalgsregel* for strålingsoverganger. Den kan vi ikke bevise her, for vi må først se hvorledes atomer vekselvirker med stråling (kap. 12). Utvalgsregelen (9.3) gjelder generelt, og de utvalgte overgangene kalles *tillatte overganger*. Overganger som ikke er tillatte i denne forstand forekommer også, men er lite sannsynlige og gir derfor svært svake spektrallinjer (kap. 16).

Det følger av (9.3) at en *s*-tilstand bare kan ha overganger til eller fra en *p*-tilstand, mens f.eks. en *p*-tilstand kan ha overganger til eller fra både *s*- og *d*-tilstander. Eksempelvis ser vi i figur 9.1 hvilke tillatte overganger som svarer til de to mest langbølgede spektrallinjene i Balmer-serien.

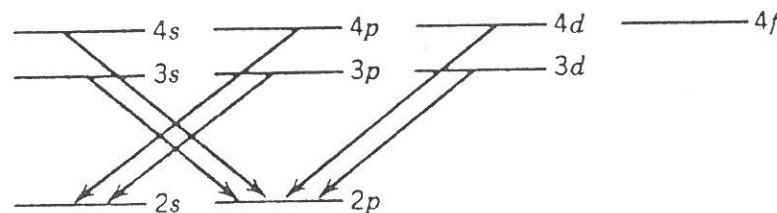


Fig. 9.1 Tillatte overganger i Balmer-serien fra  $n = 3$  og  $n = 4$ .

Dersom hydrogenspektret var så degenerert som vi fant i kap. 5 ville presisering av  $\ell$ -verdiene ikke ha noen betydning for spektrallinjene som måles, men som vi skal se er det flere små effekter som opphever  $\ell$ -degenerasjonen, og da blir utvalgsregelen viktig når en skal tolke spektrene.

### 9.1.1 Finstruktur

Coulombspektret slik det ble utledet i avsnitt 5.6 er et *ikke-relativistisk* resultat. Siden energieigenverdiene som vi fant kan skrives

$$E_n = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2\frac{1}{n^2},$$

der  $\alpha \simeq 1/137$ , så ser vi at energiene er små i forhold til elektronets hvileenergi  $mc^2$ . Og når partikkelenergi er små i forhold til  $mc^2$  ventes ikke-relativistiske resultater å være en meget god approksimasjon. Likevel må vi vente små relativistiske korreksjoner av relativ orden  $\alpha^2 \simeq 10^{-4}$ . Og det stemmer hva vi fant i

avsnitt 7.1.3, der vi beregnet effekten av den dominerende relativistiske korreksjon til den kinetiske energi, med resultatet (for  $Z = 1$ )

$$E_{nl} = mc^2 \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4}{n^4} \left( \frac{n}{2l+1} - \frac{3}{8} \right) \right], \quad (9.4)$$

når hvileenergien  $mc^2$  inkluderes. Men den relativistiske effekt i den kinetiske energi er ikke *alle* korreksjonene av relativ orden  $\alpha^2$ . Dersom vi løser Diraclikningen — den relativistiske likningen for elektronet — med et Coulombpotensial fås energiverdiene

$$\begin{aligned} E_{nj} &= \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{\left[n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2}\right]^2}}} \\ &= mc^2 \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4}{n^4} \left( \frac{n}{2j+1} - \frac{3}{8} \right) + \mathcal{O}(\alpha^6) \right], \end{aligned} \quad (9.5)$$

der  $j = \ell + \frac{1}{2}$  eller  $j = \ell - \frac{1}{2}$ , det siste alternativet ikke for  $\ell = 0$ . Vi har rekkeutviklet i potenser av  $\alpha^2$  i siste ledd av (9.5). Nivåene bestemt av (9.5) gir en *finstruktur* av hydrogenspektret sammenliknet med det ikke-relativistiske resultatet. Siden  $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \simeq 1/137$  styrer størrelsen av spektrets finstruktur er det rimelig at den konstanten har fått navnet *finstrukturkonstanten*.

Forskjellen mellom (9.4) og (9.5) skyldes elektronets spinn. Når baneimpulsen er endelig (dvs  $l \neq 0$ ) kan en forklare forskjellen som en vekselvirkning mellom baneimpulsen og spinn, en *spinn-bane-vekselvirkning*

$$V_{SL} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}. \quad (9.6)$$

Her er  $V(r)$  elektronets potensielle energi, i hydrogen  $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ . Uttrykket (9.6) for spinn-bane-vekselvirkningen kan utledes fra Diraclikningen, og kan forstås kvalitativt på følgende måte: Sett fra elektronet beveger protonet seg rundt elektronet, og en sirkulerende positiv ladning er en strøm som genererer et magnetfelt. Derfor føler elektronet et magnetfelt  $\vec{B}$  proporsjonalt med farten, dvs med dreieimpulsen  $\vec{L}$ , og i dette magnetfeltet har det magnetiske moment knyttet til elektronspinn en orienteringsenergi  $-(gse/2m)\vec{S} \cdot \vec{B} \propto \vec{S} \cdot \vec{L}$ . Den korrekte beregning av koeffisienten gir (9.6).

Uten spinn-bane-vekselvirkningen kunne vi karakterisere egentilstander med kvantetallene  $n, \ell, m$  og  $m_s$ , tre for posisjonstilstanden og ett for spinntilstanden. Det er ikke lenger tilfelle når Hamiltonoperatoren inneholder spinn-bane-kopling, fordi  $L_z$  og  $S_z$  kommuterer ikke lenger<sup>1</sup> med  $\hat{H}$ , og det finnes derfor ikke felles

<sup>1</sup>Dette fordi  $L_z$  og  $S_z$  ikke kommuterer med  $x$ - og  $y$ -komponentene i  $\vec{S} \cdot \vec{L} = S_x L_x + S_y L_y + S_z L_z$ .

egenfunksjoner for  $\hat{H}$ ,  $L_z$  og  $S_z$ . Derimot kommuterer  $\hat{H}$  fortsatt med  $\vec{L}^2$  og  $\vec{S}^2$ , så tilstander kan fortsatt karakteriseres ved  $\ell$  ( $s$  er triviell siden  $s = \frac{1}{2}$  alltid). Videre kommuterer  $\hat{H}$  med  $\vec{J}^2$  og  $J_z$ , der  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . La oss vise det. Det er bare det nye spinnbaneleddet i  $\hat{H}$  som må undersøkes, siden den øvrige del av  $\hat{H}$  kommuterer som før med hver kartesisk komponent av  $\vec{L}$  og  $\vec{S}$ .

Vi beregner altså

$$\begin{aligned} [J_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] &= [L_z + S_z, S_x L_x + S_y L_y] \\ &= S_x [L_z, L_x] + S_y [L_z, L_y] + L_x [S_z, S_x] + L_y [S_z, S_y]. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Ved å bruke kommuteringsreglene (8.1) for dreieimpulser får vi

$$[J_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] = i\hbar S_x L_y - i\hbar S_y L_x + i\hbar L_x S_y - i\hbar L_y S_x = 0.$$

Helt tilsvarende viser en at  $J_x$  og  $J_y$  kommuterer med  $\vec{S} \cdot \vec{L}$ . Og da spinn-baneleddet kommuterer med hver kartesisk komponent av  $\vec{J}$ , kommuterer det med  $\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  også. Så  $J_z$  og  $\vec{J}^2$  er bevegelseskonstanter.

Konklusjonen er at med spinn-bane-vekselvirkning tilstede finnes det felles egenfunksjoner for  $\hat{H}$ ,  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{J}^2$ , og  $J_z$ . Følgelig kan energinivåene karakteriseres ved kvantetallene  $n, \ell, j$  og  $m_j$ . Vi bruker nå en ny spektroskopisk notasjon

$$^{2S+1}L_J$$

for tilstander, der  $L$  er en av bokstavene  $S, P, D$ , osv, som karakteriserer total bane-dreieimpuls,  $S$ -verdien karakteriserer totalt spinn, og  $J$  kvantetallet for total dreieimpuls. Når det bare er ett elektron som i hydrogen er det bare én verdi for  $S$  og  $2S+1=2$  alltid. Da er det egentlig unødvendig å spesifisere dette indekset, og vi sløyfer det her.

Grunntilstanden for hydrogen er  $1S_{\frac{1}{2}}$ . Den relativistiske korreksjon gir ingen finstruktur av grunntilstanden, energien forskyves bare med et beløp  $-\frac{1}{8}mc^2\alpha^4 \simeq -0.181\text{meV}$ . Det følger av (9.5). Grunntilstanden er fremdeles degenerert fordi  $m_j$  tar to verdier,  $\pm\frac{1}{2}$ .

Men  $n=2$  nivået, derimot, får nå en finstruktur. Etter (9.5) blir forskyvningene<sup>2</sup>:

| Tilstand                                 | $\Delta E$                   | $\Delta E$ (meV) | Frekvens $\nu = \Delta E/h$ |
|------------------------------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|
| $2P_{\frac{3}{2}}$                       | $-\frac{1}{128}mc^2\alpha^4$ | -0.0113          | -2.74 GHz                   |
| $2P_{\frac{1}{2}}$ og $2S_{\frac{1}{2}}$ | $-\frac{5}{128}mc^2\alpha^4$ | -0.0565          | -13.69 GHz                  |

<sup>2</sup>Det er en liten effekt som kommer i tillegg, nemlig relativistiske korreksjoner til protonets kinetiske energi. Vi har tross alt å gjøre med et topartikkelsystem som konverteres til et énpartikkelsystem med redusert masse. Men siden protonet er så tungt blir det bare en korreksjon på promillenivå til de allerede små relativistiske korreksjonene.

Siden forskyvningene er ulike, får spektrene en relativistisk finstruktur. For eksempel er overgangene til grunntilstanden  $1S_{\frac{1}{2}}$  fra både  $2P_{\frac{1}{2}}$  og fra  $2P_{\frac{3}{2}}$  tillatte overganger idet  $\Delta l = 1$ , og resulterer i en dublett for den mest langbølgede spektrallinjen i Lyman-serien. Bølgelengdeforskjellen er relativt sett meget liten, men er eksperimentelt synlig. Det er bemerkelsesverdig at  $2P_{\frac{1}{2}}$  og  $2S_{\frac{1}{2}}$  tilstandene er degenerert også relativistisk. Denne typen degenerasjon finner vi for alle nivåer: Energien avhenger av  $n$  og  $j$ , men ikke av verdien på  $\ell$ . Og vi ser av (9.5) at dette er tilfelle til alle orden i  $\alpha$ . Men som vi nå skal se vil andre effekter oppløse denne degenerasjonen.

### 9.1.2 Lambforskyving og hyperfinstruktur

Vi vil bare kort nevne ytterligere to korreksjoner, begge av mindre størrelse enn finstruktureffektene.

Lamb<sup>3</sup> og medarbeidere fant i 1947–48 at nivåene  $2S_{\frac{1}{2}}$  og  $2P_{\frac{1}{2}}$  tross alt ikke er degenerert. Essensen i eksperimentene deres var følgende: Hydrogenatomer ble eksitert fra grunntilstanden til  $2S_{\frac{1}{2}}$  ved å bombardere dem med elektroner (eksitasjon med elektromagnetisk stråling går jo ikke da  $\Delta l = 0$ ). Tilstanden  $2S_{\frac{1}{2}}$  er en langlivet metastabil tilstand. Men når disse metastabile elektronene ble påvirket med et radiofrekvent felt foretok de overganger til  $2P_{\frac{1}{2}}$ -tilstanden, og deretter en rask overgang til grunntilstanden da  $\Delta l = 1$  mellom  $2P_{\frac{1}{2}}$  og  $2S_{\frac{1}{2}}$ . Denne effekten ble observert ved en signalfrekvens på ca. 1060 MHz, som må tilsvare  $\Delta E/h$ , der  $\Delta E$ , Lamb-forskyvningen, er energidifferansen mellom  $2S_{\frac{1}{2}}$  og  $2P_{\frac{1}{2}}$ -nivåene.

Eksistensen av Lambforskyvningen var uhyre viktig fordi den var en prøvestein for kvanteelektrodynamikken som ble utviklet i 1949–50. Teoretisk skyldes Lambforskyvningen vekselvirkningen mellom elektronet og nullpunktsenergien av det elektromagnetiske felt.

Den andre effekten er hyperfinstruktur som skyldes at kjernen (protonet) ikke bare er en partikkel med ladning og masse, men også med spinn  $\vec{I}$  og tilhørende magnetiske moment. For det første vekselvirker protonets magnetiske moment med magnetfeltet som et roterende elektron skaper, og det er dessuten en dipol-dipol-vekselvirkning mellom de magnetiske momentene til protonet og elektronet. Vi går ikke på en kvantitativ beregning. Størrelsesordenen av denne effekten er omlag 1000 ganger mindre enn den relativistiske korreksjonen, essensielt fordi kjernens magnetiske moment er mye mindre enn elektronets, med en faktor  $(g_p/g_e)(m_e/m_p)$ .

Hyperfinstrukturen splitter også grunntilstanden. Siden grunntilstanden ikke har noe bane-dreieimpuls, vil total dreieimpuls  $\vec{J}_t = \vec{I} + \vec{S}$  bestå av protonets og

<sup>3</sup>Willis E. Lamb (f. 1931), amerikansk fysiker. Nobelpris 1955.

elektronets spinn. Som vi viste i avsnitt 8.3 vil total dreieimpuls da kunne ha kvantetallet  $j_t = 0$  eller  $j_t = 1$  (en analogi til antiparallele eller parallelle spinn). Og overgangen mellom tilstandene, som er et spinn-flipp fenomen, kan måles, og energiforskjellen tilsvarer frekvensen

$$\nu = 1\,420\,405\,751.766 \pm 0.001 \text{ Hz},$$

(en utrolig målenøyaktighet!), tilsvarende en bølgelengde rundt 21.1 cm.

Denne 21 cm-linjen ble oppdaget i radioastronomi i 1951, og intensiteten av den brukes for å finne fordelingen av hydrogen i rommet, og ved dopplerforskyvning hastigheten av gass-skyer med hydrogen. At den er målbar tiltross for at det ikke er en tillatt overgang ( $\Delta l = 0$ ) skyldes at det er så mye hydrogen der ute (selv om en typisk tetthet er 1 atom pr.  $\text{cm}^3$ ).

Figur 9.2 viser en skisse av hvorledes de ulike effektene splitter  $n = 2$  nivået i hydrogenspektret.

Grovstruktur + finstruktur + Lambforskyvning + Hyperfinstruktur

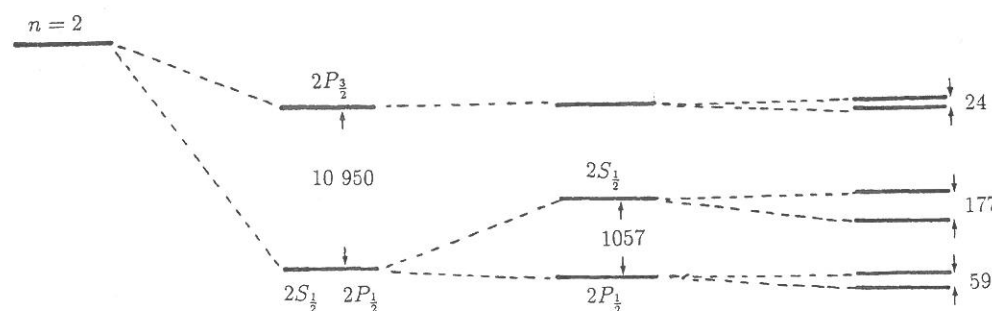


Fig. 9.2 Skisse av oppsplittingen av  $n = 2$ -nivået i hydrogen. Størrelsen av oppsplittingene er tegnet sterkt overdrevet. Tallene gir energisplittningene omgjort til frekvens, og er målt i MHz.

## 9.2 Helium

Det nest enkleste atom er helium<sup>4</sup>, som er et trelegemesystem (kjerne+to elektroner). Kjernen for den vanligste isotopen er omlag fire ganger tyngre enn kjernen

<sup>4</sup>Helium, etter hydrogen det grunnstoff det er mest av i universet, ble først påvist i solspektret, derav navnet (gresk *helios* betyr sol). Først 15 år etter at P. J. C. Janssen og J. N. Lockyer påviste helium i solspektret ble det oppdaget på jorda, i vulkansk materiale fra Vesuv.

i hydrogen, så det er en god tilnærmelse å anta at kjernen ligger i ro. Hamilton-funksjonen for et to-elektron-system (med origo i kjernen) er da

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (9.8)$$

med  $Z = 2$  for helium.

Dersom en kunne se bort fra elektron-elektron-frastøtningen (siste ledd i  $H$ ), så ville *hvert* elektron i helium maksimalt kunne bindes til kjernen med en energi 54.4 eV, lik  $Z^2 = 4$  ganger ionisasjonsenergien 13.6 eV for hydrogen. Altså ville minimumsenergien være -108.8 eV. (Vi gir den korrekte verdien nedenfor.) Da elektronene er identiske fermioner, og minimumsenergien tilsvarer at begge elektronene er i samme posisjonstilstand (100-tilstanden i Coulombpotensialet), må spinn-tilstanden være antisymmetrisk i partiklene. Ifølge det vi fant i avsnitt 8.3 tilsvarer dette at de to elektronspinnene er i en *singlett-tilstand*

$$\chi_{\text{singlett}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) - \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow)],$$

med totalspinn  $S = 0$ . Helium med slik antisymmetrisk spinnfunksjon kalles *parahelium*.

I eksiterte tilstander i helium kan en også ha toelektron-tilstander med *symmetrisk* spinnfunksjon. Helium med symmetrisk spinnfunksjon kalles *ortohelium*. Ifølge avsnitt 8.3 er der en triplett av symmetriske spinn-tilstander, svarende til totalspinnkvantetallet  $S = 1$ . De tre tilstandene er

$$\chi_{\text{triplett}} : \chi_1(\uparrow)\chi_2(\uparrow); \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) + \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow)]; \quad \chi_1(\downarrow)\chi_2(\downarrow),$$

svarende til  $S_z = +\hbar$ ,  $S_z = 0$  og  $S_z = -\hbar$  for totalspinnkvantetallet  $S = 1$ .

Første eksiterte tilstand kan i denne tilnærmelsen der elektron-elektron-frastøtningen neglisjeres, oppnås når ett av elektronene er i 100-tilstanden, det andre i en  $2lm$ -tilstand. Dette kan gjøres på to måter, med symmetrisk romfunksjon og antisymmetrisk spinnfunksjon, eller motsatt:

$$\Psi_{\text{para}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{2lm}(\vec{r}_2) + \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{2lm}(\vec{r}_1)] \chi_{\text{singlett}} \quad (9.9)$$

$$\Psi_{\text{orto}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{2lm}(\vec{r}_2) - \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{2lm}(\vec{r}_1)] \chi_{\text{triplett}}, \quad (9.10)$$

med samme energi.

### Kommentar om autoionisasjon

La oss i forbifarten notere at det i det kontinuerlige spektret ligger diskrete nivåer med kvadratisk integrerbare tilstander. (At dette er mulig konstaterte vi tidligere i oppgave 5.13.) I denne grove approksimasjonen der elektron-elektron frastøtningen neglisjeres vil det kontinuerlige spektret begynne 54.4 eV over grunntilstanden, for dette er energien som skal til for frigjøre

ett elektron. Og den bundne tilstanden der *begge* elektronene befinner seg i  $n = 2$ -nivået ligger en energi lik

$$2 \cdot (1 - \frac{1}{4}) 54.4 \text{ eV} = 81.6 \text{ eV}$$

over grunntilstanden, altså 27.2 eV over grensen for det kontinuerlige spektret. Hvis elektronene er eksitert til en slik tilstand, trenger de ikke falle tilbake til grunntilstanden. De kan også gå over til en tilstand med lavere energi der det ene elektronet sparkes ut av atomet. Dette kalles *autoionisasjon*. Eksperimentelt ser en slike diskrete tilstander i det kontinuerlige spektret som dramatiske resonanser når elektroner spres på heliumioner  $\text{He}^+$ .

Den fullstendige Schrödingerlikning med elektron-elektron frastøtningen inkludert er for komplisert til å kunne løses eksakt, slik at en må ty til en tilnærming-metode. For grunntilstanden er variasjonsmetoden fra kap. 7.3 det beste verktøyet. En enkel prøvefunksjon er produktet av to grunntilstandsfunksjoner med en ubestemt ladning  $Z^*$  som variasjonsparameter:

$$\Psi(r_1, r_2) = N e^{-Z^* r_1/a_0} e^{-Z^* r_2/a_0}, \quad (9.11)$$

med  $N = (Z^*/a_0)^3/\pi$  om en vil ha en normert prøvefunksjon. Uten elektron-elektron-frastøtningen ville dette med  $Z^* = Z$  være grunntilstanden.

I Appendix D har vi beregnet middsverdien av Hamiltonoperatoren (9.8) med denne prøvefunksjonen, med resultatet

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} (Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8}Z^*) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} [(Z^* - Z + \frac{5}{16})^2 - (Z - \frac{5}{16})^2].$$

Vi ser at minimum som fås for  $Z^* = Z - \frac{5}{16}$  er lik

$$E_{\min} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} (Z - \frac{5}{16})^2. \quad (9.12)$$

De numeriske verdier (i eV) for resultatet (9.12) for noen toelektronsystemer, inkludert helium, er gitt i tabellen nedenfor, og sammenliknet med eksperimentelle verdier  $E_{\text{eks}}$ :

| System           | Z | $E_{\min}$ | $E_{\text{eks}}$ | Avvik |
|------------------|---|------------|------------------|-------|
| He               | 2 | -77.5      | -79.0            | 1.9%  |
| $\text{Li}^+$    | 3 | -196.5     | -198.1           | 0.8%  |
| $\text{Be}^{++}$ | 4 | -370.0     | -371.6           | 0.4%  |

Overenstemmelsen er god og for helium en usedvanlig stor forbedring av den grove approksimasjonen -108.8 eV en får når elektron-elektron-frastøtningen neglisjeres.

Verdien  $Z^* = Z - \frac{5}{16}$  betyr at et elektron ser en redusert kjerneladning, slik at det andre elektronet skjermes kjernen med beløpet  $\frac{5}{16}e$ .

Variasjonsregning med mye mer kompliserte prøvefunksjoner er blitt gjort, og det er full overensstemmelse med eksperimentelle verdier. Egil Hylleraas<sup>5</sup> i Oslo var en pioner på dette feltet, og hans beregninger fra 1928 på helium var den første bekreftelse på at kvantemekanikken – i motsetning til Bohr og Sommerfelds tidligere teori – kunne håndtere mangepartikkelsystemer.

Det negative hydrogenion  $\text{H}^-$  er også et toelektronsystem (med  $Z = 1$ ). Ovenstående variasjonsregning gir grunntilstandsenergien lik  $-\frac{121}{128}e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$ . Denne energien ligger nær, men noe høyere enn grunntilstanden  $-e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$  for hydrogen, så dette ionet synes ikke stabilt overfor emisjon av ett av elektronene. Men nøyaktigere regninger av Bethe og Hylleraas viste at i virkeligheten ligger grunntilstanden 0.75 eV under hydrogengrunntilstanden, slik at ionet er stabilt. Ionisasjonsenergien tilsvarer en energi  $kT$  med  $T \simeq 8700\text{K}$ , en interessant temperatur i relasjon til solspektret. Tilstedeværelsen av  $\text{H}^-$  reduserer gjennomsiktigheten av solatmosfæren fordi ionisasjonen  $\text{H}^- + \gamma \rightarrow \text{H} + e^-$  er den viktigste spredningsprosessen for fotonstrømmen fra sola.

### Eksiterte tilstander

Den lave energien vi har fått for grunntilstanden er betinget av at vi har parahelium med antisymmetrisk spinnfunksjon ( $S = 0$ ). For andre tilstander kan det være interessant å se på den relative posisjon av energinivåene for para- og orto-helium.

Vi kan gjøre et estimat vha første ordens perturbasjonsteori (kap. 7.1), der bidraget er middsverdien av  $\hat{H}$  beregnet med de uperturberte tilstandene. Og elektron-elektron-frastøtningen i (9.8) tas som perturbasjonsledd.

La oss være konkrete og se på tilstandene (9.9) og (9.10) der ett elektron er i  $n = 1$  tilstanden og ett elektron i en  $n = 2$  tilstand. Vi får

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E_1^0 + E_2^0 + \iint |\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{2lm}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d^3r_1 d^3r_2 \\ &\pm \text{Re} \iint \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{2lm}^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{2lm}(\vec{r}_1) d^3r_1 d^3r_2 \end{aligned} \quad (9.13)$$

Øvre fortegn tilhører parahelium, nedre orthohelium.

Det siste leddet er en *utvekslingsenergi* som kommer fra symmetrikravet på bølgefunksjonene. Dette integralet er positivt, slik at nivåene for orthohelium vil ligge lavere enn for parahelium. Det er forståelig at i den antisymmetriske bølgefunksjonen er virkningen av elektron-elektron-vekselvirkningen minst, fordi

<sup>5</sup>Egil A. Hylleraas (1898–1965), norsk fysiker, mest kjent for sine beregninger på helium og det negative hydrogenion  $\text{H}^-$ . Han startet tidsskriftet *Fra Fysikkens Verden* i 1939 og var dets redaktør i 17 år.

middelavstanden mellom partiklene er større enn i den symmetriske bølgefunksjonen, slik som vi også fant for demonstrasjonseksemplet i kap. 8.5.3. I figur 9.3 er skissert noen av de laveste nivåene.

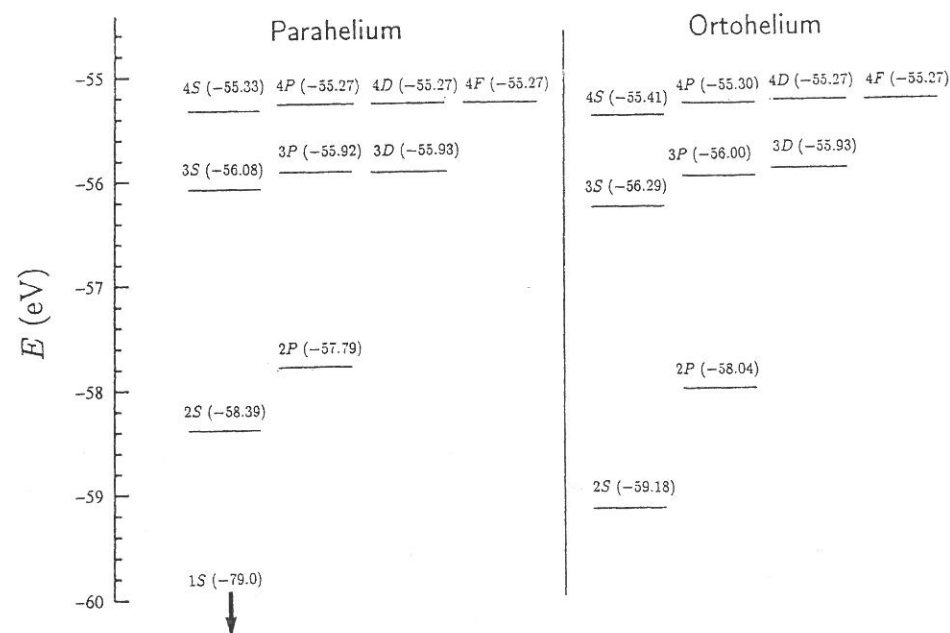


Fig. 9.3 Nedre del av energispektrene for parahelium ( $S = 0$ ) og orthohelium ( $S = 1$ ).

### 9.3 Atomer med flere elektroner

Med erfaringen fra helium er det selvsagt håpløst å tro at en kan finne eksakte løsninger for atomer med  $Z > 2$  elektroner. Det er mye mer praktisk, og gir mer innsikt, å approksimere atomet som et system av  $Z$  uavhengige elektroner i et potensial  $V(\vec{r})$ .

#### 9.3.1 Hartree-metoden

Potensialet  $V(\vec{r})$  består ikke bare av den elektrostatiske tiltrekningen fra kjernen, men må også innbefatte den midlere elektrostatiske frastøtningen fra de andre elektronene. Dersom elektron  $i$  er i en énpartikkeltilstand (en *orbital*)  $\psi_i(\vec{r})$  vil ladningstettheten  $-e|\psi_i(\vec{r}_i)|^2$  gi et bidrag til potensialet som andre elektroner følger. Potensialet for det  $k$ te elektronet blir kjernetiltrekningen pluss frastøtningen

fra de andre elektronene:

$$V(\vec{r}_k) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + \sum_{i(\neq k)} \int \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}_i)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_i|} d^3r_i. \quad (9.14)$$

Bølgefunksjonen for det  $k$ te elektronet vil da tilfredsstillende en Schrödingerlikning med dette potensialleddet:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V(\vec{r}_k) \right] \psi_k(\vec{r}_k) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}_k). \quad (9.15)$$

Vi kjenner naturligvis ikke orbitalene  $\psi_i$  som inngår i uttrykket for den potensielle energien, så vi må søke et *selvkonsistent* sett av orbitaler, slik at når de settes inn i potensialet så reproducerer de seg selv som løsninger. I praksis løses likningsettet ved iterasjon: Et startpotensial velges, bølgefunksjonene beregnes, det nye effektive potensialet beregnes ut fra de  $Z$  tilstandene med lavest energi, osv, inntil selvkonsistens. For å få lettere regning blir det effektive potensial  $V(\vec{r})$  midlet over over vinklene i hvert trinn slik at en får et kulesymmetrisk potensial  $V(r)$ , med de fordeler dette innebærer. Dette beregningsskjemaet kalles *Hartree-metoden*<sup>6</sup>.

Pauliprinsippet er tatt hensyn til ved at alle elektronene er i ulike tilstander (der også spinnen er med i tilstandsbeskrivelsen). Men ut over det burde vi også sørge for at mangepartikkeltilstanden har korrekt antisymmetri i partikkelkoordinatene, som vi diskuterte i avsnitt 8.4.2. Dersom det gjøres ved å bruke en Slater-determinant for mangepartikkeltilstanden, får de resulterende likningene, kalt *Hartree-Fock-likningene*<sup>7</sup>, en liten modifikasjon pga slike utvekslingsenergier som vi traff på i helium. Vi går ikke i detaljer med dette.

Hovedpoenget er at vi beskriver atomstrukturen ved énpartikkelorbitaler i et sfærisk symmetrisk effektivt potensial  $V(r)$ . Av fysiske grunner venter vi at dette effektive potensialet for et elektron er tilnærmet lik kjernepotensialet  $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$  for svært små avstander, og svekkes ved større avstander pga skjerming fra de andre  $Z - 1$  elektronene.

Siden potensialet ikke er Coulombpotensialet vil energinivåene avhenge både av  $n$  og  $\ell$ , og vi bruker samme notasjon  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ , ... som tidligere. Rekkefølgen av nivåene er ikke lenger selvsagt, og spesielt har hovedkvantetallet  $n$  ikke samme betydningsfulle rolle som for hydrogen. I figur 9.4 er posisjonen av de laveste nivåene skissert.

<sup>6</sup>Douglas Rayner Hartree (1897–1958), britisk fysiker.

<sup>7</sup>Vladimir Aleksandrovitch Fock (1898–1974), sovjetisk fysiker. Han er også kjent for å ha generalisert Schrödingerlikningen til systemer med et variabelt partikkeltall, hvis tilstander beskrives i et såkalt Fock-rom.

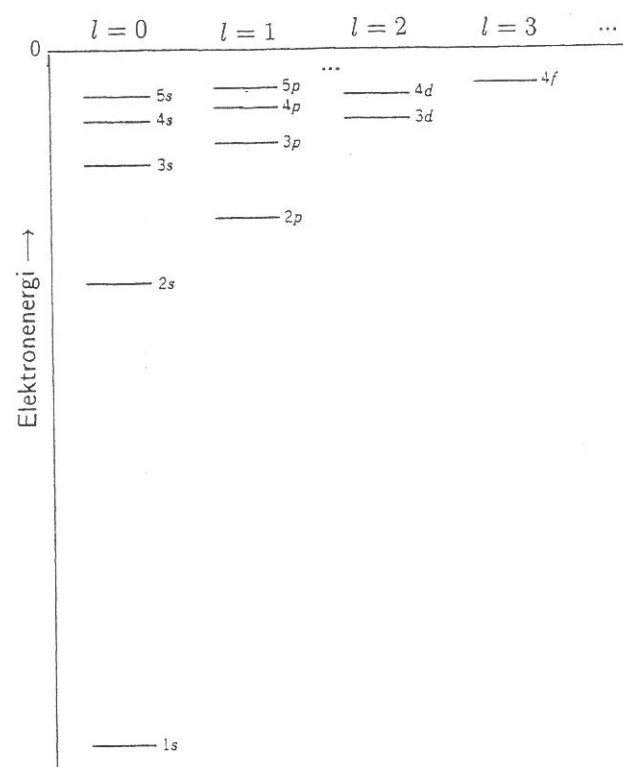


Fig. 9.4 Rekkefølgen av atomære orbitaler.

Det er lett å forstå at  $s$ -tilstandene ligger lavest i energi, for som vist i kap. 5.5 er det i alle sentralsymmetriske potensialer bare  $s$ -tilstander som er endelige i origo og som derfor kan utnytte den sterke tiltrekningen fra kjernen. Pga denne effekten ligger  $4s$ -tilstandene litt lavere i energi enn  $3d$ -tilstandene, og  $5s$ -tilstandene litt lavere enn  $4d$ - og  $4f$ -tilstandene, og den siste også over  $6s$ -tilstandene.

Elektronkonfigurasjonene for grunntilstanden følger av dette, og er vist for de første 20 grunnstoffene i tabellen nedenfor. Antall elektroner i nivået er påført som et øvre indeks, slik at  $3s^2$  betyr at det er to elektroner i  $3s$ -orbitaler.

| Z  |    | Konfigurasjon    |
|----|----|------------------|
| 1  | H  | $1s^1$           |
| 2  | He | $1s^2$           |
| 3  | Li | $1s^2 2s^1$      |
| 4  | Be | $1s^2 2s^2$      |
| 5  | B  | $1s^2 2s^2 2p^1$ |
| 6  | C  | $1s^2 2s^2 2p^2$ |
| 7  | N  | $1s^2 2s^2 2p^3$ |
| 8  | O  | $1s^2 2s^2 2p^4$ |
| 9  | F  | $1s^2 2s^2 2p^5$ |
| 10 | Ne | $1s^2 2s^2 2p^6$ |

| Z  |    | Konfigurasjon                   |
|----|----|---------------------------------|
| 11 | Na | $1s^1 2s^2 2p^6 3s^1$           |
| 12 | Mg | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$           |
| 13 | Al | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$      |
| 14 | Si | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$      |
| 15 | P  | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$      |
| 16 | S  | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$      |
| 17 | Cl | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$      |
| 18 | Ar | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$      |
| 19 | K  | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ |
| 20 | Ca | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ |

Antall elektroner som kan fylles i en orbital er  $2(2\ell+1)$ , nemlig  $m$ -degenerasjonen  $2\ell+1$  som er tilstede i ethvert sentralsymmetrisk potensial, og en faktor 2 pga spinntilstandene. Grunnstoffer der alle disse degenererte tilstandene er fylt opp (konfigurasjoner med „lukkede skall“) er spesielt stabile fordi energiforskjellen til neste nivå er betydelig.

Basert på den kvalitative diskusjonen her kan vi forstå noen av de viktigste egenskapene til det periodiske system, som: (i) Grunnstoffer med liknende elektronkonfigurasjon for de mest energetiske nivåene likner hverandre i kjemiske egenskaper, (ii) Edelgasser (bortsett fra helium) har det siste  $p$ -skallet helt fylt. Fordi energiforskjellen til neste  $d$ - eller  $s$ -nivå er stor, kan disse vanskelig endre elektronkonfigurasjonen, og (iii) Grunnstoffene med størst kjemisk aktivitet er de som har et løst bundet elektron (et valenselektron) utover en edelgasskonfigurasjon, eller som mangler ett elektron på en edelgasskonfigurasjon.

I tillegg til dette grove bildet er det mange detaljer som kan utfylle bildet, f.eks. at når det er to elektroner i  $p$ -tilstander, så er det fordelaktig at de går inn i ulike  $p$ -tilstander for å øke avstanden mellom de to elektronene. (Karbon er et eksempel.) Eller en kan gå inn på hva totalspinnet i grunntilstanden er. Vi kan ikke gi et omfattende kurs i atomstruktur her, og avslutter med noen få generelle kommentarer:

- Atomene er ikke særlig forskjellige i størrelse. Det skyldes at selv om flere orbitaler med relativt sett større utstrekning fylles når  $Z$  øker, så krymper utstrekningen av en bestemt orbital. Det så vi for Coulombpotensialet der vi fant at egenfunksjonenes utstrekning skalerte omvendt proporsjonalt med kjerneladningen  $Z$ .
- Ionisasjonsenergien (energien som skal til for å fjerne ett elektron) varierer heller ikke enormt, den ligger stort sett i området 5–15 eV. Men der er naturligvis forskjeller: stor ionisasjonsenergi for edelgasser, liten for alkali-metaller med et løst bundet elektron utenfor lukket skall.
- Det er ingen grunn til at det skulle være noen begrensning på antall elektroner som kan fylles i orbitaler. At det ikke flere grunnstoff enn rundt 100 skyldes at kjernen ikke er stabil: større kjerner undergår spontan fisjon.
- Til avslutning er det grunn til å understreke at kvantemekanikken gir en fullstendig forklaring, både kvalitativt og kvantitativt, av grunnstoffenes kjemiske egenskaper og deres spektra!

## Oppgaver

1. Vis at når elektron-elektron-frastøtningen for helium og andre toelektronsystemer brukes som perturbasjon, gir første ordens perturbasjonsteori følgende verdi for grunntilstanden:

$$E_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left( Z^2 - \frac{5}{8}Z \right).$$

(Dette er meget enkelt når en bruker beregningene som vi gjorde for variasjonmetoden.) Hvorledes sammenlikner verdiene seg med resultatene av variasjonsmetoden?

2. De uperturberte bølgefunksjonene som benyttes i beregningen av utvekslingsintegralet i (9.13) tar ikke hensyn til Coulombfrastøtningen mellom de to elektronene. Det straffer seg når begge er i  $s$ -tilstander som er konsentrerte nær små  $r$ . Vis dette ved å beregne utvekslingsintegralet for tilstandene 100 og  $2\ell m = 200$ , og dermed energiforskjellen mellom orto- og para-helium for denne tilstanden. Hvorledes stemmer dette perturbasjons-resultatet med den eksperimentelle energiforskjellen i Fig. 9.3?
3. I Hartree-Fock metoden benyttes korrekt symmetriserte mangepartikkel-bølgefunksjoner som er bygd opp av produkter av énpartikkelfunksjoner  $\psi_i$ . Eksempelvis for to partikler i én dimensjon er

$$\Psi_a(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(x_1)\psi_j(x_2) - \psi_j(x_1)\psi_i(x_2)]$$

en slik antisymmetrisk posisjonsbølgefunksjon. Anta at vekselvirkningen er av så kort rekkevidde at den kan approksimeres med en deltafunksjon,

$$\hat{H} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \alpha\delta(x_1 - x_2).$$

Vis at  $\Psi_a$  aldri kan gi binding mellom partiklene.

4. For problemet i forrige oppgave vil en symmetrisk topartikkelfunksjon

$$\Psi_s(x_1, x_2) = \psi(x_1)\psi(x_2)$$

kunne gi binding. En kan vise at med denne produktformen er  $\langle \hat{H} \rangle$  minimal for

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{m\alpha}{4\hbar^2}} \frac{1}{\cosh(\frac{m\alpha x}{2\hbar^2})}.$$

Hva blir da grunntilstandsenergien? (Oppgitt: Med  $I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx / \cosh^n x$  er  $I_2 = 2$  og  $I_4 = \frac{4}{3}$ )

(Du må virkelig brette opp ermene for å vise at den oppgitte  $\psi(x)$  løser Hartree-Fock-problemet, dvs minimaliserer  $\langle \hat{H} \rangle$ .)

## Kapittel 10

PERIODISKE  
POTENSIALER

En av kvantemekanikkens første store triumfer i anvendt fysikk var bandteorien for faste stoffer, som beskriver egenskapene til elektroner i periodiske potensialer. Det periodiske potensialet kommer fra den periodiske anordning av atomene i en krystall. Forståelsen av hvorfor enkelte stoffer er ledere, halvledere eller isolatorer, og av optiske og elektroniske egenskaper til faste stoffer, er basert på bandteori. Den modellen vi var innom i kap. 8.5, en ansamling av ikke-vekselvirkende elektroner i en konstant potensial, kan nok forklare enkelte hovedtrekk ved lednings-elektronenes oppførsel i et metall, men den kommer fullstendig til kort f.eks. når det gjelder klassifiseringen av faste stoffer i metaller, halvledere eller isolatorer.

Bandteorien for faste stoffer er en ett-elektron-teori. Det vil si at mangepartikkelsystemet representeres ved elektroner uten vekselvirkning som beveger seg i et potensial  $V(\vec{r})$ . Når vi ser bort fra termiske vibrasjoner og fra gitterfeil, så vil potensialet være periodisk. Vi holder oss for enkelhets skyld i én dimensjon, der et periodisk potensial oppfyller

$$V(x+a) = V(x) \quad (10.1)$$

for alle  $x$ . Her er  $a$  periodisitetslengden (gitteravstanden). Et område av utstrek-

ning  $a$  kan vi kalle en enhetscelle i gitteret.

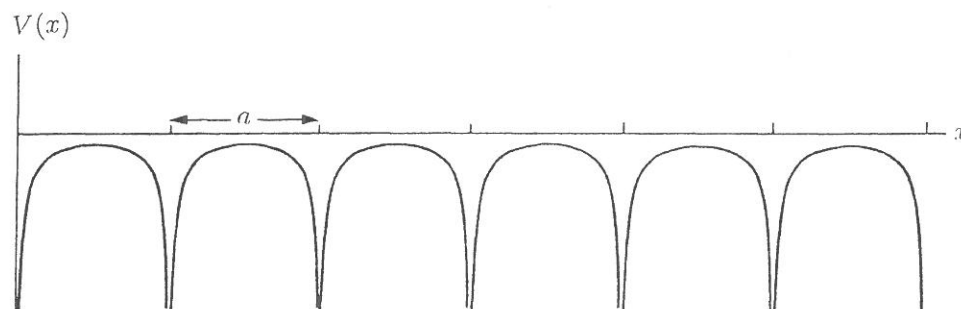


Fig. 10.1 Et periodisk potensial.

## 10.1 Bloch-funksjoner

Energiegentilstandene for et elektron i det periodiske potensialet er løsninger av den stasjonære Schrödingerlikningen  $\hat{H}\psi = E\psi$ , med Hamiltonoperatoren

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x). \quad (10.2)$$

Alle enhetsceller i gitteret er ekvivalente, og vi må vente at absoluttkvadratet av bølgefunksjonen, som har fysisk betydning, har samme periodisitet som gitteret,

$$|\psi(x+a)|^2 = |\psi(x)|^2 \quad \text{dvs} \quad \psi(x+a) = e^{ika}\psi(x) \quad (10.3)$$

med en eller annen reell  $k$ . Funksjonen

$$u_k(x) = e^{-ikx}\psi(x)$$

oppfyller derfor  $u_k(x+a) = e^{-ikx-ika}\psi(x+a) = e^{-ikx}\psi(x) = u_k(x)$ . Så  $u_k(x)$  har samme periodisitet som gitteret. Resultatet

$$\psi(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad \text{med} \quad u_k(x+a) = u_k(x) \quad (10.4)$$

er en planbølge modulert med en funksjon som har gitterets periodisitet. Dette kalles *Blochs teorem*, og en egenfunksjon av denne typen kalles en Bloch-funksjon<sup>1</sup>.

En kan utlede denne formen på egenfunksjonene på en annen måte. La oss definere en translasjonsoperator  $T_a$  som simpelthen adderer det faste beløp  $a$  til  $x$ :

<sup>1</sup>Felix Bloch (1905–1983), sveitsisk-amerikansk fysiker, beviste i doktoravhandlingen 1928 at bølgefunksjonene har formen (10.4). Han fikk Nobelprisen 1952 (sammen med E.M. Purcell) for kjernemagnetisk resonans.

$T_a f(x) = f(x+a)$ . Translasjonsoperatoren kommuterer med Hamiltonoperatoren (10.2):

$$(T_a \hat{H} - \hat{H} T_a) f(x) = (\hat{H} - \hat{H}) f(x+a) = 0.$$

Siden  $\hat{H}$  og  $T_a$  kommuterer finnes det ifølge det generelle teoremet i kap. 4.1 felles egenfunksjoner for disse operatorene. Og egenverdioproblemet for  $T_a$  er følgende:

$$T_a \psi(x) = \lambda \psi(x), \quad \text{dvs} \quad \psi(x+a) = \lambda \psi(x),$$

der  $\lambda$  er en konstant. Ved å gjenta dette  $n$  ganger fås

$$\psi(x+na) = \lambda^n \psi(x),$$

som viser at bølgefunksjonen kan bare være begrenset både for  $x \rightarrow +\infty$  og for  $x \rightarrow -\infty$  dersom  $|\lambda| = 1$ . Altså kan vi sette  $\lambda = e^{ika}$ , med reell  $k$ , slik som i (10.3). De felles egenfunksjonene for  $\hat{H}$  og  $T_a$  oppfyller altså (10.4).

Det er to viktige aspekter ved bevegelse av en partikkel i et periodisk potensial:

- For det første er det bemerkelsesverdig at partikkelen har egenfunksjoner (10.4) som ikke er vesensforskjellige fra egenfunksjonene for en fri partikkel. Den fullstendige bølgefunksjonen (løsningen av den tidsavhengige Schrödingerlikningen) har en tidsavhengig faktor i tillegg til Bloch-funksjonen:

$$\Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} u_k(x),$$

der  $\omega = E/\hbar$ . Dette representerer en udempet bølge som forplanter seg i  $x$ -retning, og skiller seg bare fra fripartikkel-løsninger ved at amplituden har en periodisk modulasjon.

I utgangspunktet skulle en ha trodd at elektroner med liten energi skulle ha store problemer med å bevege seg i en krystall siden utstrekningen av krystallens atomer ikke er liten i forhold til avstanden mellom dem, og en skulle ut fra klassiske forestillinger vente en midlere fri veglengde på noen få Å. Men i realiteten er det bare *avvik* fra perfekt periodisk struktur, som gitterfeil eller atomenes termiske bevegelser, som vil spre elektronet.

- For det andre vil det vise seg at energispektret av en form vi ikke har sett tidligere. Det er stykkevis kontinuerlig, med alternerende tillatte *energiband* og forbudte *energigap*.

Vi vil nå illustrere den siste påstanden, eksistensen av energiband, vha en enkel éndimensjonal modell som vi kan løse eksakt.

## 10.2 Kronig-Penney-modellen

For å få enklest mulig regning velger vi et potensial som består av periodisk plasserte deltafunksjonbrønner. Det er et grensetilfelle av stykkevis konstante potensialer, kalt Kronig-Penney-modellen<sup>2</sup>.

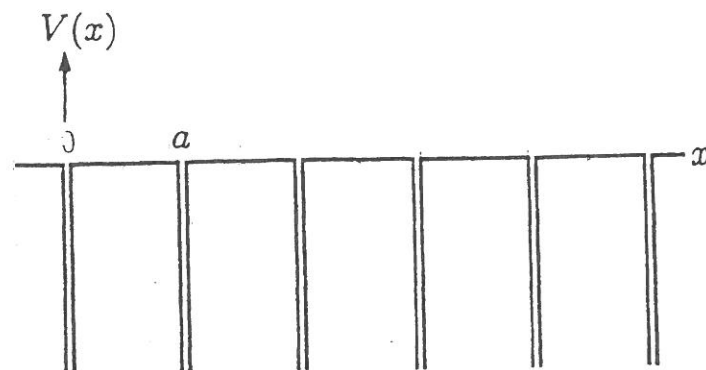


Fig. 10.2 Skisse av Kronig-Penney-potensialet (10.5).

Den potensielle energi skriver vi

$$V(x) = -\frac{\hbar^2 \alpha}{ma} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na), \quad (10.5)$$

der potensialstyrken beskrives med en dimensjonsløs parameter  $\alpha$ . Vi har valgt å skrive konstanten foran deltafunksjonen slik fordi da blir  $\alpha$  dimensjonsløs. Brønnene ligger med innbyrdes avstand  $a$  i posisjonene  $0, \pm a, \pm 2a, \dots$

La oss først minne om hvorledes bølgefunksjonen oppfører seg ved en deltafunksjon, f.eks. den i  $x = 0$ . I intervallet  $-a < x < a$  er der bare denne ene deltafunksjonen, så den stasjonære Schrödingerlikningen er her

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) - \frac{\hbar^2 \alpha}{ma} \delta(x) \psi(x) = E \psi(x).$$

Som i kap. 3.4 integrerer vi denne Schrödingerlikningen fra  $x = -\epsilon$  til  $+\epsilon$ . Det gir

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\psi'(+\epsilon) - \psi'(-\epsilon)] - \frac{\hbar^2 \alpha}{ma} \psi(0) = E \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \psi(x) dx,$$

der vi har utnyttet deltafunksjonens egenskaper. For  $\epsilon \rightarrow 0$  går høyre side mot null, og vi står igjen med

$$a [\psi'(0+) - \psi'(0-)] + 2\alpha \psi(0) = 0, \quad (10.6)$$

<sup>2</sup>Ralph Kronig (1900–1995), nederlandsk fysiker. William George Penney, Baron Penney of East Hendred (1909–1991), britisk fysiker.

som beskriver "knekk" i bølgefunksjonen. Posisjonen  $0+$  er like til høyre for origo, og tilsvarende er  $0-$  like til venstre for origo.

Mellom deltafunksjonene er potensialet null, og Schrödingerlikningen her er derfor som for en fri partikkel,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = E \psi(x).$$

I intervallet  $-a < x < 0$  til venstre for origo er bølgefunksjonen da av formen

$$\psi(x) = A \cos \frac{qx}{a} + B \sin \frac{qx}{a}, \quad (10.7)$$

der  $q$  er et (dimensjonsløst) mål for energien idet innsetting i ovenstående Schrödingerlikning gir

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2ma^2}.$$

Av (10.7) ser vi at  $\psi(0-) = A$ , og  $a\psi'(0-) = Bq$ .

For å få tak i  $\psi'(0+)$  som vi trenger i (10.6) må vi se på intervallet  $0 < x < a$ . Her har vi vha Blochs teorem (10.3),  $\psi(x+a) = e^{ika} \psi(x)$ , slik at

$$\psi(0+) = e^{ika} \psi(-a+) = e^{ika} [A \cos q - B \sin q] \quad (10.8)$$

$$\psi'(0+) = e^{ika} \psi'(-a+) = e^{ika} \frac{q}{a} [A \sin q + B \cos q] \quad (10.9)$$

Vi må ha kontinuitet av bølgefunksjonen,  $\psi(0-) = \psi(0+)$ , som gir

$$A = e^{ika} [A \cos q - B \sin q]. \quad (10.10)$$

Vi må også ha oppfylt likning (10.6) for spranget i den deriverte:

$$e^{ika} q [A \sin q + B \cos q] - Bq + 2\alpha A = 0. \quad (10.11)$$

Likningene (10.10) og (10.11) er to homogene likninger for  $A$  og  $B$ . Hver av likningene kan løses for forholdet  $A/B$ :

$$\frac{A}{B} = \frac{-\sin q}{e^{-ika} - \cos q} = \frac{-e^{ika} \cos q + 1}{e^{ika} \sin q + 2\alpha q^{-1}} \quad (10.12)$$

Ved å multiplisere med nevnerene i siste likhet får vi

$$-e^{ika} \sin^2 q - 2 \frac{\alpha}{q} \sin q = -\cos q + e^{-ika} + e^{ika} \cos^2 q - \cos q.$$

Ved å kombinere tre av leddene slik:

$$e^{ika} \sin^2 q + e^{ika} \cos^2 q + e^{-ika} = e^{ika} + e^{-ika} = 2 \cos(ka),$$

fås

$$\cos(ka) = \cos q - \frac{\alpha}{q} \sin q. \quad (10.13)$$

Da  $\cos(ka)$  er høyst 1 i tallverdi må høyre side tilfredsstillende ulikheten

$$\left| \cos q - \frac{\alpha}{q} \sin q \right| \leq 1 \quad (10.14)$$

Resultatet er altså:

$$\text{Tillatte energier er } E = \frac{\hbar^2 q^2}{2ma^2} \quad \text{der} \quad \left| \cos q - \frac{\alpha}{q} \sin q \right| \leq 1. \quad (10.15)$$

Legg merke til at for *negative* energier er  $q$  rent imaginær. Setter vi  $q = i\tilde{q}$  tar betingelsen for tillatte negative energier formen

$$\text{Tillatte energier er } E = -\frac{\hbar^2 \tilde{q}^2}{2ma^2} \quad \text{der} \quad \left| \cosh \tilde{q} - \frac{\alpha}{\tilde{q}} \sinh \tilde{q} \right| \leq 1. \quad (10.16)$$

Det interessante er at ulikhetene i (10.15) og (10.16) bare har løsninger for energier  $E$  i visse intervaller. For å se det klart beregner vi funksjonen

$$f(q) = \cos q - \frac{\alpha}{q} \sin q$$

og dens deriverte

$$f'(q) = -\sin q + \frac{\alpha}{q^2} \sin q - \frac{\alpha}{q} \cos q$$

for argumenter som er heltallige multipla av  $\pi$ :

$$f(\pi) = f(3\pi) = f(5\pi) = \dots = -1 \quad (10.17)$$

$$f(2\pi) = f(4\pi) = f(6\pi) = \dots = +1 \quad (10.18)$$

$$f'(\pi) > 0, f'(3\pi) > 0, \dots \quad (10.19)$$

$$f'(2\pi) < 0, f'(4\pi) < 0, \dots \quad (10.20)$$

Så vi ser at verdiene  $q = n\pi$ , dvs energiene  $E = (\hbar^2 \pi^2 / 2ma^2) n^2$ , med  $n$  heltallig, ligger akkurat på grensen av det tillatte området. De deriverte viser at  $q$ -verdier litt lavere enn dette ligger *ikke* i det tillatte området, mens verdier av  $q$  og dermed av  $E$  litt høyere er tillatt (fordi da krysser funksjonen  $f(q)$  inn i intervallet  $(-1, +1)$ ). Konklusjonen er altså at  $q = n\pi$  tilsvarer *nedre* bandkanter med energi  $E = n^2 \pi^2 \hbar^2 / (2ma^2)$ .

I figur 10.3 har vi for potensialstyrken  $\alpha = 3$  tegnet funksjonen  $f(q) = \cos q - (\alpha/q) \sin q$  som funksjon av energien  $E$  (i stedet for som funksjon av  $q$ ). Derved får vi også med negative energier. Vi ser at energispektret har *bandstruktur*, tillatte energiband alternerer med energigap der det ikke finnes akseptable egenfunksjoner.

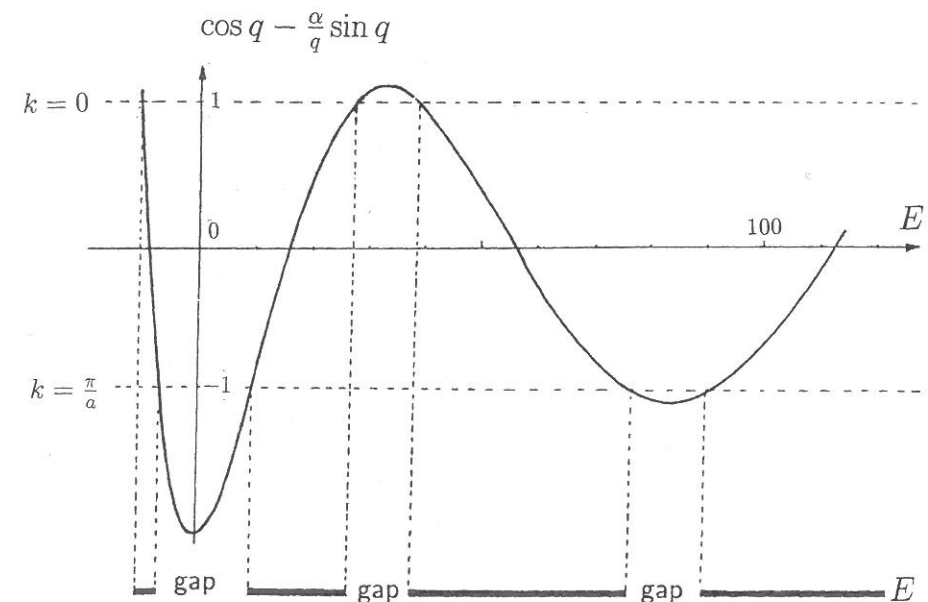


Fig. 10.3 Den grafiske løsning for å finne tillatte energiverdier i Kronig-Penney-modellen. Det er tillatte energier  $E = \hbar^2 q^2 / 2ma^2$  når  $|\cos q - \alpha q^{-1} \sin q| \leq 1$ . Her er  $\alpha = 3$ . Nederst er tillatte energier (energibanda) tegnet uthevet. Energiene er målt i enheter  $\hbar^2 / 2ma^2$ .

Hvorledes avhenger strukturen av energibanda av potensialstyrken  $\alpha$ ? For  $\alpha$  lik 0 reduserer betingelsen (10.15) seg til  $|\cos q| \leq 1$ , som er oppfylt for *alle* positive energier, naturlig nok. Så størrelsen på gapene mellom energibanda er null når  $\alpha = 0$ , og øker med styrken på deltafunksjonene. Energibanda blir svært smale når potensialstyrken  $\alpha$  er svært stor. Det er lett å forstå, fordi når  $\alpha$  er stor er amplituden av  $f(q) = \cos q - \alpha q^{-1} \sin q$  svært stor og funksjonen passerer intervallet  $(-1, 1)$  nesten vertikalt over et lite  $q$ -intervall, dvs et lite energi-intervall.

Vi fant i (10.13) sammenhengen mellom energien (representert ved  $q$ ) og bølgetallet  $k$  i Bloch-funksjonen,

$$\cos(ka) = \cos q - \frac{\alpha}{q} \sin q \quad \text{der} \quad q = \sqrt{\frac{2ma^2 E}{\hbar^2}}. \quad (10.21)$$

Det er tilstrekkelig å ta  $k$ -verdier i et intervall

$$0 < k \leq \frac{2\pi}{a}, \quad (10.22)$$

eller et annet intervall av samme lengde. For legger vi  $2\pi/a$  til  $k$ ,  $k + 2\pi/a = k'$ , så er  $e^{ik'a} = e^{ika}$ . En kan også se det ut fra Bloch-funksjonen:

$$e^{ik'x} \cdot \text{periodisk funksjon} = e^{ikx} \cdot \text{periodisk funksjon}.$$

Vi ser at når  $k$  varierer gjennom en halv periode, f.eks. fra 0 til  $\pi/a$ , så vandrer  $\cos(ka)$  mellom  $+1$  og  $-1$  og derfor energien gjennom hvert eneste energiband (Fig. 10.4). Det er en degenerasjonsgrad 2, fordi bølgefunksjonene med  $k$  og med  $2\pi/a - k$  tilsvarer samme energi siden bare  $\cos(ka)$  inngår i (10.21). Av figur 10.4 kan en også lese av hvilke energier som svarer til energiband, og denne framstillingen har den fordelen at den knytter sammen  $k$ -verdien i Blochfunksjonen med energiverdiene.

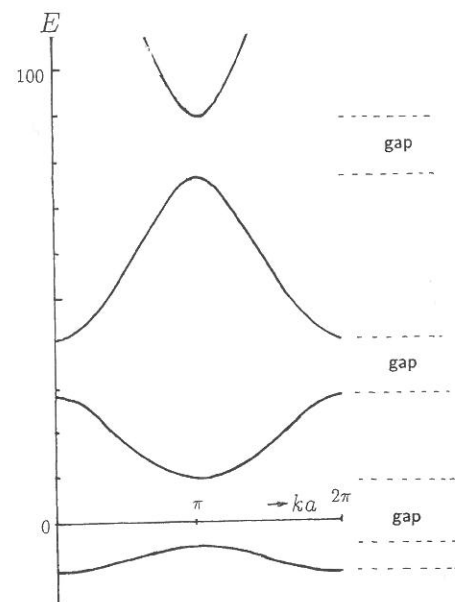


Fig. 10.4 Dispersjonsrelasjon for Kronig-Penney-gitteret med potensialstyrke  $\alpha = 3$ . Energien er i enheter  $\hbar^2/(2ma^2)$

Likning (10.21) gir sammenhengen mellom energien og bølgevektoren  $k$ . Funksjonen, eller rettere funksjonene,  $E = E_n(k)$  ( $n$  er bandnummer), kalles *dispersjonsrelasjonen*. Den er en viktig størrelse i faste stoffers fysikk. Kjenner vi den, så trenger vi ikke mer informasjon om gitteret for å beregne elektronenes dynamikk i ytre felt.

### 10.3 Metall, isolator eller halvleder?

Hittil har vi studert énpartikkelegenskaper i et periodisk potensial. Skal vi se på systemer med *mange* uavhengige elektroner må vi bruke Pauliprinsippet, og da må vi vite hvor mange tilstander det er i et energiband. For å telle tilstander må vi diskretisere energien på en eller annen måte. Det enkleste er å si at gitteret består av et endelig antall  $N$  av enhetsceller, og at vi pålegger periodiske grensebetingelser, dvs<sup>3</sup> krever at  $\psi(x + Na) = \psi(x)$ . For Blochfunksjonen (10.4) krever det at

$$e^{ikx+ikNa} u_k(x + Na) = e^{ikx} u_k(x).$$

Da den periodiske delen  $u_k(x)$  allerede har denne periodisiteten, vil det si at mulige  $k$ -verdier oppfyller  $e^{ikNa} = 1$ , som tilsvarer følgende  $N$  verdier i intervallet (10.22):

$$k = n 2\pi / (Na), \quad n = 1, 2, \dots, N.$$

Det er altså  $N$  ulike bølgefunksjoner i hvert band.

Denne konklusjonen — at det er like mange ulike posisjonsbølgefunksjoner som enhetsceller — er også gyldig i tre dimensjoner. I tre dimensjoner er Bloch-funksjonene av formen

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (10.23)$$

I dette tilfelle har vi en endelig krystall av  $N = N_x N_y N_z$  enhetsceller hver av dimensjon<sup>4</sup>  $a \cdot b \cdot c$ , og tillatte verdier for  $\vec{k}$  når bølgefunksjonen tilfredstiller periodiske grensevilkår,

$$\psi(x + N_x a, y, z) = \psi(x, y + N_y b, z) = \psi(x, y, z + N_z c) = \psi(x, y, z),$$

er

$$k_x = \frac{n_x 2\pi}{N_x a}, \quad k_y = \frac{n_y 2\pi}{N_y b}, \quad k_z = \frac{n_z 2\pi}{N_z c}.$$

Her er  $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ , ( $i = x, y, z$ ), som gir ialt  $N_x N_y N_z = N$  ulike bølgefunksjoner.

Men elektroner har spinn- $\frac{1}{2}$ , og da er det dobbelt så mange tilstander som posisjonsbølgefunksjoner:

$2N \text{ tilstander i hvert energiband.}$

(10.24)

Da antall elektroner pr. enhetscelle nødvendigvis er heltallig kan en slutte at dersom ingen band overlapper i energi (dette er alltid tilfelle i én dimensjon, men trenger ikke være det i tre dimensjoner), så vil i grunntilstanden for mangeelektronsystemet hvert energiband være fullt, tomt eller nøyaktig halvfyllt.

<sup>3</sup>For et éndimensjonalt gitter er det ekvivalent med at gitteret danner en ring av lengde  $Na$ .

<sup>4</sup>For enkelhets skyld notasjon for en parallelepipedisk enhetscelle.

Skillet mellom metaller og ikke-metaller er klart og gitt ved energiforskjellen mellom besatte og ubesatte energitilstander i grunntilstanden. I et ikke-metall er det et endelig energigap  $E_g$  mellom disse, som vanskeliggjør at elektroner kan innta mer energirike tilstander, og som – mer spesifikt – forhindrer at elektroner settes i bevegelse av et svakt elektrisk felt. I et metall, derimot, er det ikke noe energigap mellom besatte og ubesatte tilstander, det skal det bare en infinitesimal energi til for å forfremme et elektron til en høyere energitilstand.

Av det ovenstående kan en slutte at med et *odde* antall elektroner pr. enhetscelle er det siste energibandet halvfullt, og da er stoffet nødvendigvis et metall. Natrium ( $Z=11$ ) er et eksempel.

Med et *like* antall elektroner pr. enhetscelle er ikke saken så klar. Grunnen er at i tre dimensjoner kan energiband overlappe. I én dimensjon, slik som for Kronig-Penney-modellen, vil hvert band være adskilt i energi fra de andre. I tre dimensjoner der  $\vec{k}$  er en vektor, kan det hende at i visse retninger for  $\vec{k}$  vil energiområdene for to band<sup>5</sup> kunne overlappe. Fig. 10.5 illustrerer dette. Når vi har slikt overlap vil det være et større sammenhengende energiområde uten gap, og det vil kunne inneholde  $4N$  energitilstander.

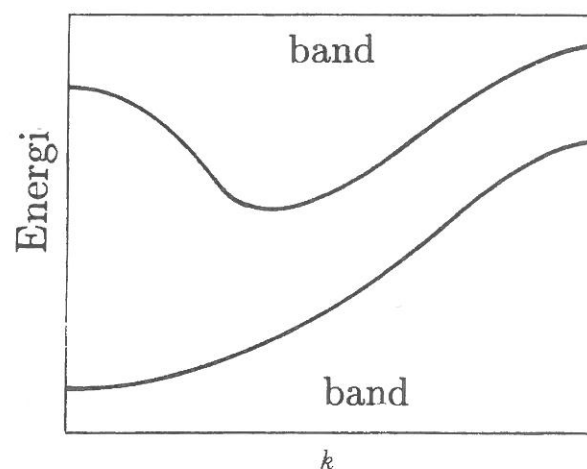


Fig. 10.5 Overlapp mellom to energiband. Her er retningen av  $\vec{k}$  konstant, mens størrelsen  $k = |\vec{k}|$  varierer.

Situasjonen med et *like* antall elektroner er da at uten overlap av energiband er stoffet et ikke-metall, men dersom det er bandoverlapp ved ferminivået så er

<sup>5</sup>Vi bruker betegnelsen "energiband" for et energiområde som dekkes når  $\vec{k}$  sveiper gjennom alle sine verdier, ikke om det sammenhengende området av tillatte energier.

stoffet et metall. Eksempelvis er det bandoverlapp som gjør at magnesium ( $Z=12$ ) er et metall.

Siden det er to mekanismer for å gi et metall (odde antall elektroner pr. celle og/eller bandoverlapp), så er det ikke så overraskende at vel  $\frac{2}{3}$  av grunnstoffene er metaller.

Skillet mellom de to typer ikke-metaller – isolatorer og halvledere – er derimot en gradforskjell, og avhenger av størrelsen av energigapet mellom besatte og ubesatte energiband. (Figur 10.6). Dersom gapet er så lite at termiske energier er i stand til å eksitere et betydelig antall elektroner opp i det ubesatte bandet, er stoffet en *halvleder*, hvis ikke er det en *isolator*. Skillelinjen går ved et energigap  $E_g$  på 2–3 eV (se oppgave). Eksempelvis er diamant en isolator med  $E_g = 5.5$  eV, mens silisium med  $E_g = 1.12$  eV er en viktig halvleder. For en halvleder kalles energibandet som ligger over gapet for *ledningsbandet*, og bandet under gapet kalles *valensbandet*.

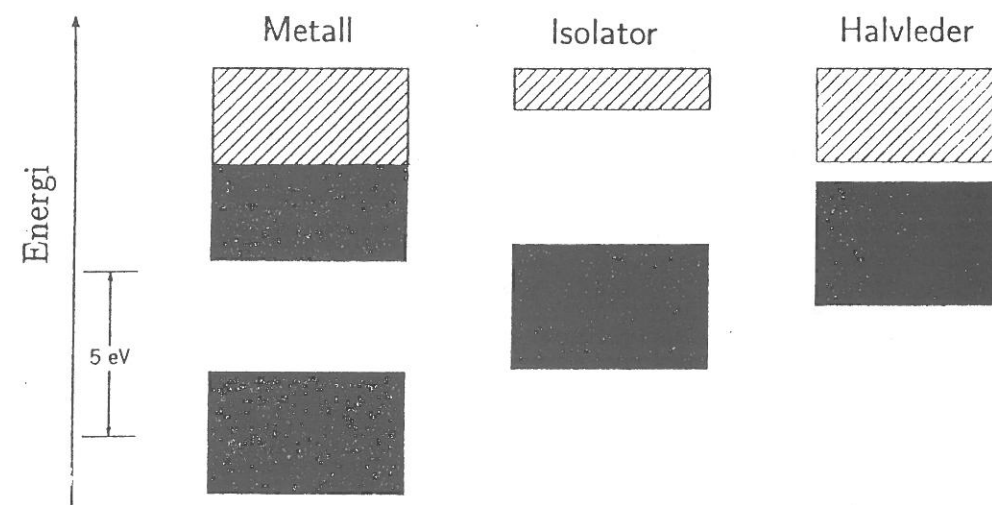


Fig. 10.6 Illustrasjon av forskjellen på metaller, halvledere og isolatorer. Fylte energinivåer er mørke, ubesatte nivåer skraverter.

Vi går ikke her inn på de mange interessante konsekvenser av bandstrukturen, viktige både i fundamental fysikk og i teknologi. Men det glimtet vi har fått inn i faste stoffers fysikk har vist hvor avgjørende det er at teorien ikke er klassisk, men kvantemekanisk.

## Oppgaver

1. Hva vil forskjellen bli om potensialparameteren  $\alpha$  i Kronig-Penney-modellen skifter fortegn?
2. Vis at i grensen  $\alpha \rightarrow \infty$  vil det nederste bandet i Kronig-Penney-modellen snevres inn og bli lik bindingsenergien i et enkelt deltabrønn (som i kap. 3.4 med en annen konstant foran delta-funksjonen),

$$E = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2ma^2}.$$

(Hint: Vis først at når  $\alpha \rightarrow \infty$  vil også  $\tilde{q}$  i (10.16) måtte gå mot uendelig, og  $\tilde{q} - \alpha \rightarrow 0$ .)

3. Noen få elektronvolt fra eller til i energigapets størrelse er av avgjørende betydning for skillet mellom en isolator og en halvleder. For å illustrere dette anta at ved temperatur  $T$  er det midlere antall elektroner i ledningsbandet gitt ved en Boltzmannfaktor

$$n = Ne^{-E_g/kT}.$$

Ved romtemperatur er  $kT \simeq \frac{1}{40}$  eV. Bruk Avogadros tall for  $N$ , og beregn  $n$  for  $E_g$  lik 1 eV og lik 5 eV. (Svar: Henholdsvis  $2,5 \cdot 10^6$  og  $0,8 \cdot 10^{-63}$ !)

4. Dersom dispersjonsrelasjonen  $E_n(k)$  for ledningsbandet i en halvleder har et minimum for  $k = 0$  kan den utvikles i potenser av  $k$ :

$$E_n(k) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 + \dots$$

Konstanten  $m^*$  kalles den effektive masse, fordi uttrykket ser ut som energien for en fri partikkel med masse  $m^*$ . (I tre dimensjoner kan koeffisientene foran  $k_x^2$ ,  $k_y^2$  og  $k_z^2$  være ulike, og det gir isåfall ulike effektive masser i de ulike retningene.) Dette er et nyttig begrep fordi oftest kan elektronene i ledningsbandet betraktes som frie partikler og all effekt av det periodiske potensialet gjemmes i den effektive massen.

Vis at den effektive massen for det  $n$ 'te bandet i Kronig-Penney-modellen (der  $q = n\pi$  er nedre bandkant) er

$$m^* = \frac{\alpha}{n^2 \pi^2} m.$$

## Kapittel 11

TIDSAVHENGIG  
PERTURBASJONSTEORI

Vi har i kapittel 7 sett på virkningen av små tidsuavhengige forstyrrelser på et kvantemekanisk system. I mange viktige tilfeller er det interessant å studere virkningen av en svak *tidsavhengig* forstyrrelse, og det er emnet for dette kapitlet. Ulike påvirkninger med elektromagnetiske stråling er spesielt viktige eksempler, både fundamentalt sett og i viktige anvendelser som spektroskopi og laserfysikk.

## 11.1 Svake perturbasjoner

## 11.1.1 Differensiallikninger for tilstandskomponentene

Vi lar  $\hat{V}(\vec{r}, t)$  være en svak tidsavhengig perturbasjon av et kvantemekanisk system med en tidsuavhengig Hamiltonoperator  $\hat{H}^0$ , slik at den totale Hamiltonoperator er

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{H}^0(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r}, t). \quad (11.1)$$

Vi antar at vi kjenner de stasjonære tilstandene

$$\Psi_n^0(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (11.2)$$

for det uperturberte systemet. Her er altså  $\psi_n$  løsningene av den stasjonære Schrödingerlikningen  $\hat{H}^0 \psi_n = E_n \psi_n$ . Vi har her for enkelhets skyld brukt notasjon som for én partikkel, men alt går på samme vis om det er flere stedskoordinater, med en Hamiltonoperator  $\hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_f, t)$ .

Siden Hamiltonoperatoren er tidsavhengig vil stasjonære tilstander ikke eksistere. Tidsutviklingen er styrt av den tidsavhengige Schrödingerlikningen for totalsystemet,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi = (\hat{H}^0 + \hat{V}) \Psi. \quad (11.3)$$