

FY6019 Moderne fysikk. Institutt for fysikk, NTNU. Våren 2015.
Løsningsforslag til øving 5.

Oppgave 1: Rotasjon av og vibrasjon i et toatomig molekyl

a) Bestem treghetsmomentet I til nitrogenmolekylet N_2 , med hensyn på en akse gjennom molekylets massesenter, normalt på molekylets akse.

Et N-atom har masse ca $14u$, der u er 1 atomær masseenh. Bindingslengden i N_2 er ca $1.098 \text{ \AA}$. Treghetsmomentet til N_2 blir dermed

$$I = 2 \cdot 14u \cdot (1.098/2)^2 \text{ \AA}^2 = 8.44 u\text{\AA}^2 = 1.40 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2.$$

b) Bestem de fem laveste rotasjonsenerginivåene E_l ($l = 0, 1, 2, 3, 4$) i N_2 . En passende enhet kan være meV.

Rotasjonsenergien er kvantisert, siden dreieimpulsen er kvantisert:

$$E_l = \frac{L^2}{2I} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Her er $\hbar^2/2I = 0.246 \text{ meV}$, slik at $E_0 = 0$, $E_1 = 0.492 \text{ meV}$, $E_2 = 1.48 \text{ meV}$, $E_3 = 2.95 \text{ meV}$ og $E_4 = 4.92 \text{ meV}$.

c) Vibrasjonsenerginivåene i N_2 er $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), med $\omega = 4.45 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Bestem avstanden mellom disse nivåene, i enheten meV.

$$\Delta E_{\text{vib}} = \hbar\omega = 292 \text{ meV}.$$

Vi ser at avstanden mellom vibrasjonsnivåene er mye, mye større enn avstanden mellom rotasjonsnivåene. 292 meV er eksempelvis en stor energi sammenlignet med termisk energi $k_B T$ ved romtemperatur, ca 26 meV . Det betyr at toatomige molekyler befinner seg i grunntilstanden mhp vibrasjon ved normale temperaturer, og en liten økning i temperaturen gir ingen endring i gassens indre vibrasjonsenergi, slik at vibrasjonsfrihetsgradene ikke bidrar til varmekapasiteten ved normale temperaturer. Rotasjon er en helt annen sak: Avstanden mellom rotasjonsnivåene er liten sammenlignet med termisk energi. Dermed er mange molekyler i eksiterte tilstander mhp rotasjon, og en liten temperaturøkning fører til at gassens indre rotasjonsenergi øker, og de to vibrasjonsfrihetsgradene bidrar til varmekapasiteten C_V .

d) Se på overganger mellom vibrasjonstilstander med $n = 0$ og $n = 1$, og bestem bølgelengden til fotoner som absorberes eller emitteres ved overganger i N_2 som oppfyller utvalgsreglene $\Delta l = \pm 1$ for rotasjon. Begrens deg til rotasjonstilstander med $l \leq 4$.

La oss f.eks betrakte emisjon av et foton, fra en tilstand $n = 1$ til en tilstand $n = 0$, med $\Delta l = \pm 1$. Da innser vi at det er i alt 8 mulige overganger, fra (nl) 14 til 03, fra 13 til 04 eller 02, fra 12 til 03 eller 01, fra 11 til 02 eller 00 og fra 10 til 01. De 8 energiene det da blir snakk om er $\hbar\omega \pm \hbar^2/I$, $\hbar\omega \pm 2\hbar^2/I$, $\hbar\omega \pm 3\hbar^2/I$ og $\hbar\omega \pm 4\hbar^2/I$. La oss for enkelhets skyld sette $\hbar^2/I \simeq 0.5 \text{ meV}$. Da er de 8 mulige fotonenergiene 290, 290.5, 291, 291.5, 292.5, 293, 293.5 og 294 meV. Tilsvarende bølgelengder er gitt ved $h\nu = hc/\lambda = E$, dvs $\lambda = hc/E$, som her vil ligge i området fra ca 4.21 til ca $4.27 \text{ \mu m}$. (Litt andre tallverdier kan det kanskje bli med mer nøyaktige verdier for $\hbar$, e osv.) Dette er i det infrarøde området, som dekker bølgelengder mellom ca 0.75 og $1000 \text{ \mu m}$.

Oppgave 2: Madelungkonstanten

Siden ionekrystaller som NaCl er stabile, er det klart at krystallen må ha lavere (elektrostatisk) potensiell energi enn et tilsvarende antall separate ioner, Na^+ og Cl^- . Dette må også gjelde for et enkelt ion, i den forstand at potensiell energi knyttet til et ion i posisjon r_i ,

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

må være *negativ*, dersom vi velger $V_i = 0$ når ion nr i er uendelig langt unna alle de andre ionene ($|r_i - r_j| \rightarrow \infty$).

I denne oppgaven skal du først vise at $V_i < 0$ for en endimensjonal modellkrystall bestående av vekselvis positive ladninger $+e$ og negative ladninger $-e$ i innbyrdes avstand a .

a) Vis at potensiell energi knyttet til ion nr i , og la oss velge $i = 0$, kan skrives på formen

$$V_0 = \sum_{j=-\infty; j \neq 0}^{\infty} \frac{(-1)^j e^2}{4j\pi\epsilon_0 a}.$$

Avstanden fra ion $i = 0$ til ion j er $|ja|$. La oss f.eks. anta at det er en positiv ladning i posisjon $i = 0$, dvs $q_0 = e$. Da er $q_1 = q_{-1} = -e$, $q_2 = q_{-2} = e$ osv. Dermed er

$$\begin{aligned} V_0 &= -2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} + 2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2a} - 2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 3a} + \dots \\ &= 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j e^2}{4\pi\epsilon_0 j a} \\ &= \sum_{j=-\infty; j \neq 0}^{\infty} \frac{(-1)^j e^2}{4|j|\pi\epsilon_0 a}. \end{aligned}$$

Som betyr at det manglet absoluttverditegn omkring j i nevneren i oppgaveteksten, beklager dette.

b) Madelungkonstanten M er en dimensjonsløs størrelse som i dette tilfellet vil være definert ved å sette

$$V_0 = -M \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}.$$

Beregn M for denne endimensjonale ionekrystallen. Tips: Bruk wolframalpha.com eller Rottmann til å bestemme den aktuelle summen.

Vi har her

$$\begin{aligned} V_0 &= 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j e^2}{4\pi\epsilon_0 j a} \\ &= \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j} \\ &= \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \cdot (-\ln 2) \\ &= -2 \ln 2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}. \end{aligned}$$

Dette er på den oppgitte formen, som betyr at Madelungkonstanten for en slik endimensjonal modellkrystall er $M = 2 \ln 2$.

c) NaCl har en flatesentrert kubisk krystallstruktur (fcc), se figur 42.13 i YF. Likevektsavstanden mellom et Na^+ -ion og de 6 nærmeste Cl^- -ionene ("nærmeste naboer") er $a = 2.82 \text{ \AA}$.

- Hvor mange nest-nærmeste naboer av typen Na^+ har et Na^+ -ion?
- Hvor mange tredje-nærmeste naboer av typen Cl^- har et Na^+ -ion?
- Hva er avstanden mellom nest-nærmeste naboer i NaCl?
- Hva er avstanden mellom tredje-nærmeste naboer i NaCl?
- Fra figur 42.13 i YF ser vi at natriumionet i midten har 12 nest-nærmeste naboer av typen natrium, alle i avstand $\sqrt{2}a$.
- Fra figur 42.13 i YF ser vi at natriumionet i midten har 8 tredje-nærmeste naboer av typen klor, alle i avstand $\sqrt{3}a$.

d) Beregn bidragene til Madelungkonstanten til NaCl fra hhv nærmeste, nest-nærmeste og tredje-nærmeste naboer. La oss kalle bidragene hhv M_1 , M_2 og M_3 , slik at du med andre ord skal beregne de tre første leddene i summen

$$M = M_1 + M_2 + M_3 + \dots = \sum_{j=1}^{\infty} M_j.$$

(For NaCl er $M = 1.7476$.)

Bidrag fra de 6 nærmeste naboene:

$$V_1 = -6 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} = -M_1 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \Rightarrow M_1 = 6.$$

Bidrag fra de 12 nest-nærmeste naboene:

$$V_2 = +12 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}a} = -M_2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \Rightarrow M_2 = -12/\sqrt{2}.$$

Bidrag fra de 8 tredje-nærmeste naboene:

$$V_3 = -8 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}a} = -M_3 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \Rightarrow M_3 = 8/\sqrt{3}.$$

Her har vi antatt at ionene kan betraktes som punktladninger $\pm e$. (I litteraturen kan man treffe på litt ulike definisjoner av M . Den kan f.eks. referere til avstanden a mellom nærmeste naboer, slik vi har gjort her, eller den kan referere til avstanden $2a$ mellom "gjentakende enheter" NaCl. En kan også operere med motsatt fortegn, men samme absoluttverdi, for de to ionetypene.)

Oppgave 3: Endimensjonal modell for atom og toatomig molekyl

En endimensjonal modell med en eller to potensialbrønner gir bølgefunksjoner og energinivåer som *kvalitativt* kan belyse noe av det som skjer når to atomer slår seg sammen og danner et molekyl. I pythonprogrammet `singlewell.py` løses TUSL numerisk for en potensialbrønn med dybde $V_0 = -9 \text{ eV}$ og bredde $L = 2 \text{ \AA}$. I `doublewell.py` løses TUSL for et system der to potensialbrønner med dybde $V_0 = -9 \text{ eV}$ og bredde $L = 2 \text{ \AA}$ er adskilt av et område med null potensial og bredde $2 \text{ \AA}$. I begge tilfeller er det et område med null potensial og bredde $6 \text{ \AA}$ på hver side av hhv "atomet" og "molekylet". Bruk programmene til å besvare denne oppgaven.

a) Hva er energien til atomets ene bundne tilstand (grunntilstanden), i enheten eV?

Programmet `singlewell.py` gir at atomet har en grunntilstand med energien -5.754 eV.

b) Hva er energien til molekylets to laveste tilstander?

Programmet `doublewell.py` gir at molekylet har en grunntilstand med energien -5.907 eV, mens 1. eksiterte tilstand (som også er en bundet tilstand) har energien -5.591 eV.

c) Anta at atomet har ett elektron, slik at molekylet har to elektroner. Hva er total energi til to separate atomer, begge i grunntilstanden?

Energien til to separate atomer er $-5.7537 \cdot 2 \text{ eV} \simeq -11.507 \text{ eV}$.

d) Hvor mange elektroner er det "plass til" i hver av molekylets romlige tilstander? Hva blir molekylets totale spinn i grunntilstanden?

Det er "plass til" to elektroner i hver av molekylets romlige tilstander, siden en gitt romlig tilstand kan kombineres med spinn tilstander med "spinn opp" eller "spinn ned". I grunntilstanden er begge molekylets elektroner i den romlige grunntilstanden, et med spinn opp og et med spinn ned. Molekylets totale spinn i grunntilstanden er dermed null.

e) Hva er molekylets totale energi i grunntilstanden? Hvor stor er "energigevinsten" ved at to atomer slår seg sammen og danner et slik molekyl?

Molekylets totale energi i grunntilstanden er $-5.9069 \cdot 2 \text{ eV} \simeq -11.814 \text{ eV}$. Energigevinsten ved at to separate atomer danner et slik molekyl blir dermed 0.306 eV. Dette kan derfor sies å være (modell-)molekylets bindingsenergi.

Oppgave 4: Endimensjonal modell for krystall

En endimensjonal modell med mange slike potensialbrønner som i oppgave 3 kan kvalitativt belyse hvordan elektroner har det i en krystall. I pythonprogrammet `krystall.py` løses TUSL numerisk for Nunit potensialbrønner med dybde $V_0 = -9 \text{ eV}$ og bredde $L = 2 \text{ Å}$. Det utlagte programmet bruker 5 brønner ("atomer"). På venstre og høyre side er det et område med null potensial og bredde 8 Å. Atomene er adskilt med barrierer med null potensial og bredde 2 Å. Bruk programmet til å besvare oppgaven.

a) Vi observerte i oppgave 3 at med 2 atomer fikk vi 2 energinivåer i nærheten av grunntilstanden for enkeltatomet, et nivå med litt lavere energi og et nivå med litt høyere energi. Hvor mange energinivåer blir det omkring den atomære grunntilstanden med N atomer? Prøv med f.eks $N = 5$ (programmet som lagt ut) og $N = 10$. (NB: Varier parameteren Nunit i programmet. Parameteren N i programmet angir antall diskrete posisjonsverdier i hvert atom.)

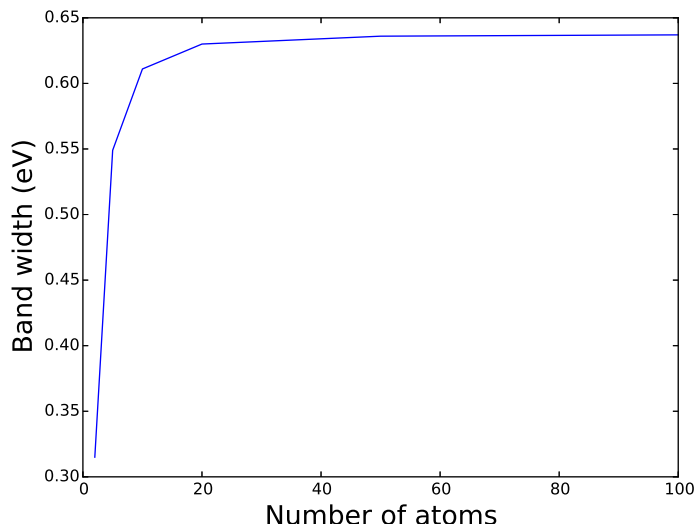
Ikke uventet finner vi 5 energinivåer med 5 atomer, og 10 nivåer med 10 atomer. Med andre ord, N energinivåer omkring grunntilstanden for enkeltatomet med N atomer i krystallen.

b) Øk antall atomer og legg merke til hvordan antall energinivåer øker uten at differansen $E_N - E_1$ mellom største og minste energinivå øker tilsvarende. Vi får et *energibånd*, og med et stort antall atomer i krystallen blir det en tilnærmet kontinuerlig fordeling av energinivåer i energibåndet.

Med 10 atomer ligger de 10 energinivåene mellom -6.041 eV og -5.431 eV. Med 100 atomer ligger de 100 energinivåene mellom -6.052 eV og -5.415 eV. Vi ser at båndbredden $E_N - E_1$ ikke endres nevneverdig.

c) Kjør programmet for utvalgte atomantall N mellom 2 og 100 og skisser (for hånd) båndbredden $\Delta E = E_N - E_1$ som funksjon av N .

Båndbredden som funksjon av antall atomer:



d) Velg 50 atomer og zoom inn på nederste halvpart av energibåndet. Er avstanden mellom nabonivåer som forventet, basert på det du vet om tilstandstettheten $g(E)$ i en dimensjon? (Se notatene side 70. Kommentar: Siden vi her har endelig dybde på brønnene og et endelig antall brønner, blir tilstandstettheten praktisk talt en symmetrisk funksjon som øker når vi nærmer oss båndkanten, både nederst og øverst.)

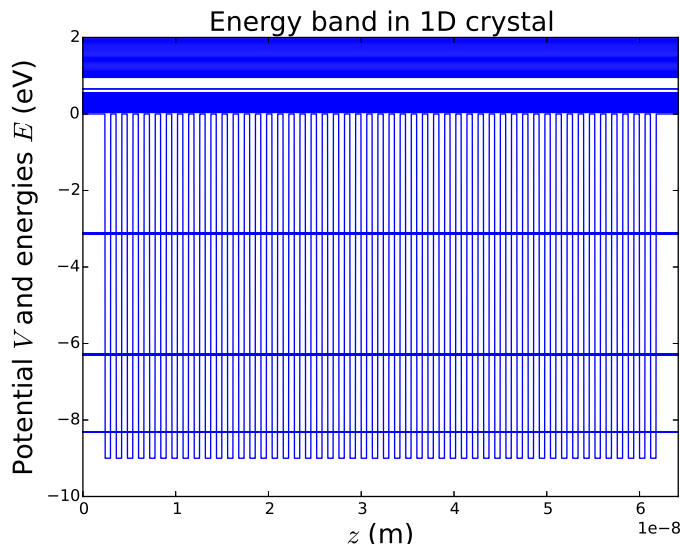
Vi forventer at $g(E)$ skal avta som $1/\sqrt{E}$, der nullpunkt for energien E er ved bunnen av energibåndet. Programmet gir en tilstandstetthet, dvs avstand mellom nabonivåer, som er i samsvar med dette.

e) Fjern kommentartegnet i linjene 54 – 60 slik at $|\psi|^2$ plottes for tilstanden midt i båndet. Vil du hevde at et elektron i denne tilstanden stort sett befinner seg i en bestemt del av systemet, eller vil du si at det er litt "her og der"? Er elektronet for det meste nær atomkjernene, eller er det like gjerne midt mellom atomkjernene?

Figuren viser at $|\psi|^2$ er en funksjon med periodisiteten til gitteret (man kan telle nøyaktig 50 topper, en for hvert atom) som er modulert med en langsomt varierende funksjon, der hele krystallens bredde ser ut til å tilsvare omtrent en halv bølgelengde for funksjonen $|\psi|^2$, dvs omtrent en kvart bølgelengde for bølgefunksjonen $\psi(x)$. Elektronet er for det meste nær atomkjernene, ettersom $|\psi|^2$ er relativt stor i brønnene og betydelig mindre i barriereområdene mellom brønnene. Fra side 103 i notatene har vi at ψ skal kunne skrives som produktet av en funksjon som er periodisk i gitteret, $u_k(x)$, og en plan bølge $\exp(ikx)$. Den raske variasjonen i figuren skyldes $|u_k(x)|^2$. Den langsomme "modulasjonen" skyldes $\exp(ikx)$, mer presist en stående bølge $\cos(kx)$ satt sammen av en plan bølge som vandrer i positiv x -retning og en som vandrer i negativ x -retning.

f) Ved å endre på en eller flere parametre i programmet kan du lage en modell som gir mer enn ett energibånd med negative energiverdier. Gjør dette. Forklar hva du har gjort og illustrer resultatet med en eller flere relevante figurer.

Vi vet at med en enkelt potensialbrønn så vil vi få flere bundne tilstander dersom vi f.eks øker brønnbredden. Da må vi også forvente flere energibånd med negative energiverdier ved å øke brønnbredden her. Eksempel: Med 50 atomer gir en økning fra 2 Å til 6 Å for både brønn- og barrierebredde 3 bånd, lokalisert ved ca -8.3 eV, -6.3 eV og -3.1 eV:



g) Foreslå hvordan du ville ha endret formen på potensialet $V(z)$ slik at det bedre ville ha beskrevet potensialet som et elektron opplever i en virkelig krystall. (Vi holder oss fortsatt i kun en dimensjon.)

Siden Coulomb-potensialet går som $1/r$ (i tre dimensjoner), bør vi nok bruke et "glattere" potensial $V(x)$, som blir temmelig "dypt" i nærheten av hver atomkjerne.

h) Anta nå en situasjon der vi har to energibånd, nr 1 og 2, med minimum- og maksimumenergier hhv $E_1^{\min}$, $E_1^{\max}$ og $E_2^{\min}$, $E_2^{\max}$. (Og slik at $E_1^{\max} < E_2^{\min}$.) I hvert bånd har vi N romlige tilstander ("orbitaler"), like mange som antall atomer i krystallen. Anta at hvert atom har 3 elektroner, dvs i alt $3N$ elektroner i krystallen. Disse elektronene vil (ved tilstrekkelig lav temperatur, dvs i grunntilstanden) okkupere de $3N/2$ 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? (Kjemikere kaller denne tilstanden for HOMO, en forkortelse for *highest occupied molecular orbital*.) Dersom antall atomer N er riktig stort, hvor stor er energiavstanden fra HOMO opp til nærmeste ledige tilstand? (Denne tilstanden kalles gjerne LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*.) Er denne krystallen nå et metall eller en isolator?

Det er N romlige orbitaler i det laveste båndet, og disse vil alle være okkupert, av i alt $2N$ elektroner. Deretter vil nederste halvdel i bånd nr 2 være okkupert av N elektroner. De to elektronene med høyest energi vil ligge midt i bånd nr 2, med energi $(E_2^{\max} - E_2^{\min})/2$. Med stor N vil det være ledige tilstander *like over* dette nivået. Stoffet er dermed et metall.

i) Anta samme situasjon som i h), med to energibånd, men nå med N atomer med 2 elektroner hver. Hvor mange orbitaler vil nå være okkupert av elektroner i krystallens grunntilstand? Hva er energien til HOMO nå? Enn energien til LUMO? Er denne krystallen et metall eller en isolator?

Nå er laveste bånd helt fullt og neste bånd helt tomt. Høyeste okkuperte nivå (HOMO) har energien $E_1^{\max}$. Laveste ledige nivå (LUMO) har energien $E_2^{\min}$. Dette er dermed en isolator.

j) Energidifferansen mellom LUMO og HOMO i forrige punkt tilsvarer det såkalte *båndgapet* i krystallen. Dersom båndgapet ikke er større enn et par tre elektronvolt, kalles stoffet ikke lenger en isolator, men en *halvleder*. Hvis du fikk til oppgave *f*): Er *din* krystall i oppgave *f*) en isolator eller en halvleder, når hvert atom har 2 elektroner?

Jeg fikk et båndgap på ca 2 eV. Min krystall er da en halvleder.