

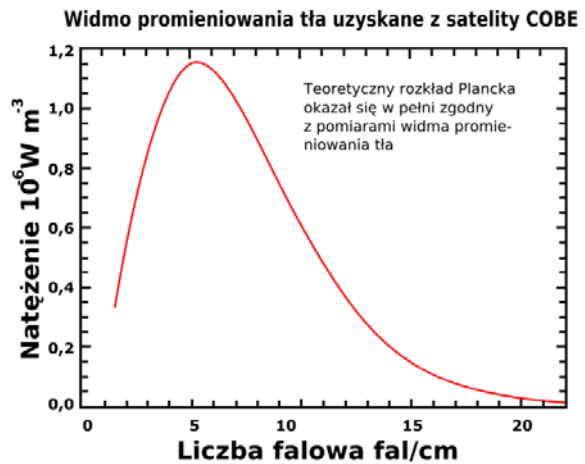
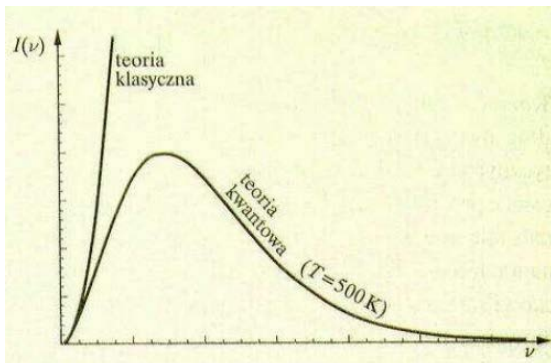
# Metody symulacji w nanostrukturach (III - IS)

## W. Jaskólski - modelowanie nanostruktur węglowych

### Cz.I – wprowadzenie do mechaniki kwantowej

Niektóre przyczyny konieczności pojawienia się kwantowej teorii fizycznej (fizyka klasyczna i klasyczna teoria promieniowania nie były w stanie wyjaśnić wyników nowych doświadczeń)

- promieniowanie ciała doskonale czarnego, M. Planck, 1900  
ciało pochłaniającego całkowicie padające na nie promieniowanie elektromagnetyczne



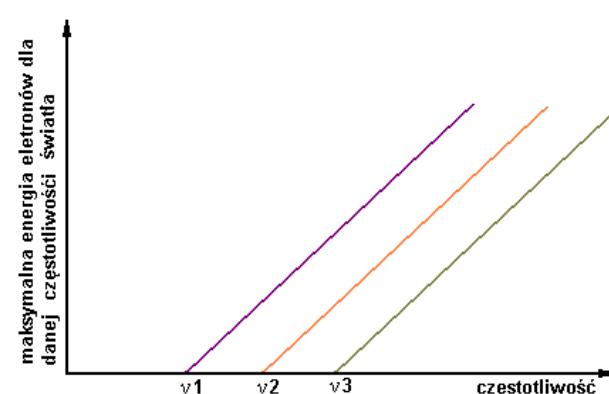
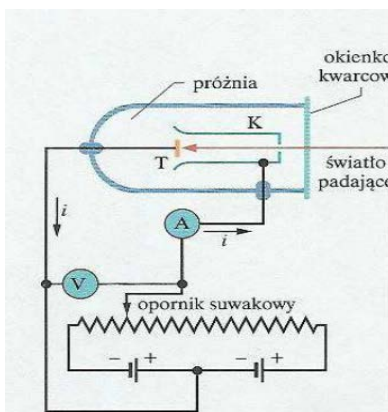
### krzywa kwantowa zgodna z eksperymentem

(klasyczne [drgające ładunki – oscylatory] przybliżenia nie dawały takiego wyniku w całym zakresie częstotliwości)

Kwantowe wyjaśnienie zakłada, że atomy CDC mogą pochłaniać lub tracić energię porcjami (**kwantami**)  $E = h\nu$

- zjawisko fotoelektryczne

odkrycie – Heinrich Hertz, 1887, wyjaśnienie – Albert Einstein, 1905



### Doświadczenie 1.

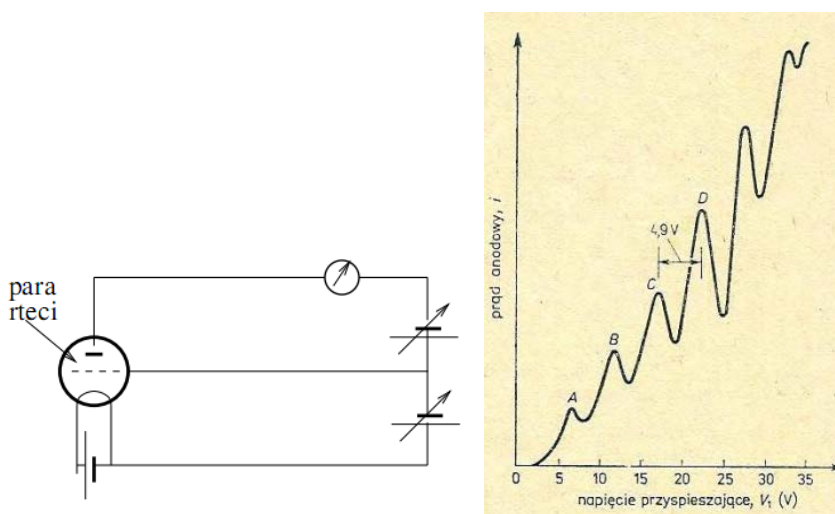
Światło pada na tarczę i wybija z niej elektrony. Przyłożony potencjał może przyspieszać elektrony do Kolektora lub hamować (w zależności od polaryzacji) i zwracać do emitera. Energia elektronów zwracanych  $E = eV_h$  NIE ZALEŻY od natężenia światła.

### Doświadczenie 2.

Zależność  $E$  – energii elektronów (czyli  $V_h$ ) od częstości  $\nu$  – liniowa z progiem

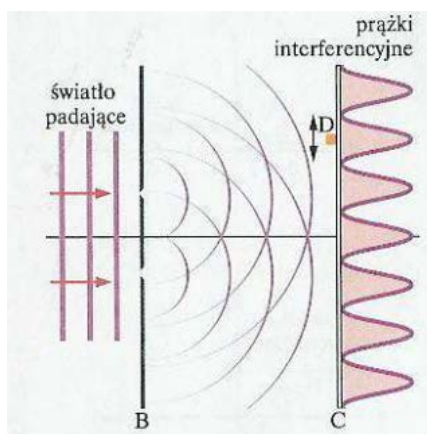
Wniosek Einsteina:  $h\nu = E + \Phi$ ,  $\Phi$  – praca wyjścia

- doświadczenie Francka-Hertza (1914)



Elektrony w nieelastycznych zderzeniach z atomami rtęci przekazują im energie w porcjach 4.88 eV – spada wówczas natężenie prądu anodowego. Wniosek: stany energetyczne atomu rtęci są dyskretne; różnica pomiędzy stanem podstawowym a pierwszym wzbudzonym wynosi 4.88 eV.

- fale materii, dyfrakcja elektronów i promieni X

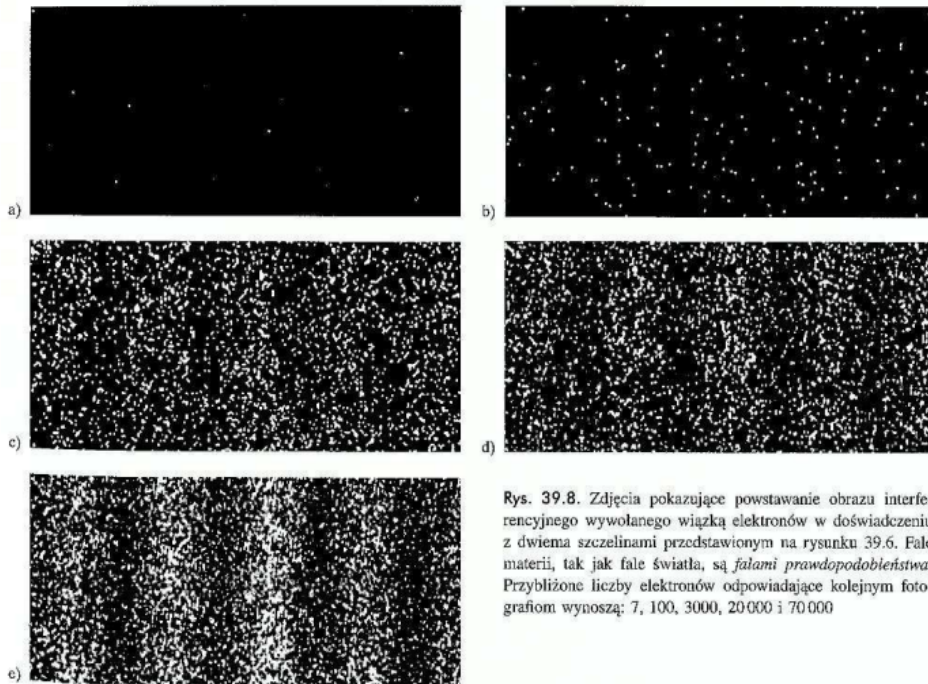


dyfrakcja fal

dla fal obserwujemy zjawisko dyfrakcji i interferencji przy przejściu przez podwójną szczelinę

podobny obraz otrzymuje się dla elektronów (!)

## FALE MATERII

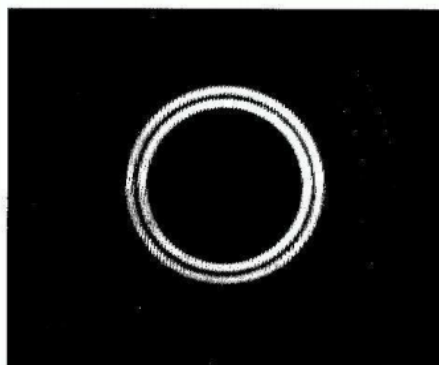
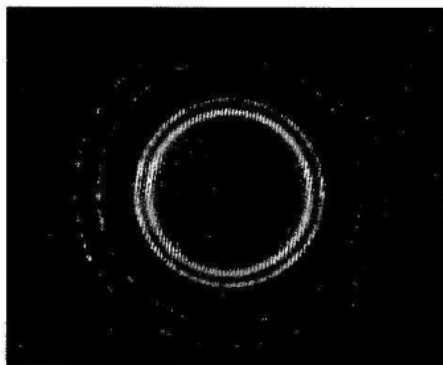
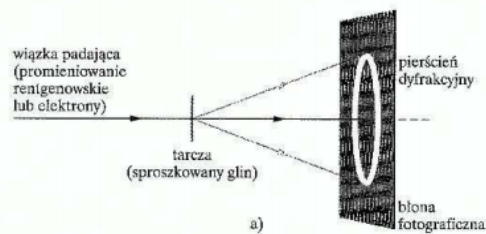


Rys. 39.8. Zdjęcia pokazujące powstawanie obrazu interferencyjnego wywołanego wiązką elektronów w doświadczeniu z dwiema szczelinami przedstawionym na rysunku 39.6. Fale materii, tak jak fale światła, są *falami prawdopodobieństwa*. Przybliżone liczby elektronów odpowiadające kolejnym fotografiom wynoszą: 7, 100, 3000, 20 000 i 70 000

Gdy za jedną z przesłon ustawimy detektor sprawdzający, przez którą szczelinę przeszedł elektron - obraz dyfrakcyjny (interferencyjny) **ZNIKA** !

## DYFRAKCJA ELEKTRONÓW I PROMIENI X

Rys. 39.9. a) Układ doświadczalny wykorzystywany do prezentacji falowego charakteru padającej wiązki metodami dyfrakcyjnymi. Obrazy dyfrakcyjne otrzymane dla b) wiązki promieniowania rentgenowskiego i c) wiązki elektronów (fali materii). Zwróć uwagę, że zasadnicza geometria obu obrazów jest identyczna



Wniosek: cząstki materii przejawiają w niektórych doświadczeniach charakter falowy.

## Mechanika kwantowa – postulaty (aksjomaty) - w skrócie

1. funkcja falowa  $\Psi(\mathbf{x},t)$  opisuje w pełni stan układu fizycznego  $\mathbf{x}$  – zespół współrzędnych położeniowych wszystkich cząstek układu,  $t$  – czas

$$\Psi^* \Psi d\mathbf{x} = |\Psi|^2 d\mathbf{x}$$

to prawdopodobieństwo znalezienia układu w objętości  $d\mathbf{x}$

2. każdej mierzonej (mierzalnej) wielkości fizycznej  $A$  (której mierzona wartość może zależeć od  $\mathbf{x}$  oraz od  $t$ ), odpowiada pewien operator  $\mathbf{A}$

... operatory działają na funkcje, w wyniku działania  $\mathbf{A}\Psi=\Phi$ ,

jeśli  $\mathbf{A}\Psi=a\Psi$ , ( $a$  – liczba) to  $\Psi$  jest tzw. funkcją własną  $\mathbf{A}$

3. wynikami pomiaru wielkości fizycznej  $A$  mogą być tylko wartości własne odpowiadającego jej operatora  $\mathbf{A}$

... wszystkie funkcje własne dowolnego operatora ( $\varphi_i$ ),  $i=1\dots$  tworzą bazę (funkcyjną) w przestrzeni funkcji (tego typu)

... odpowiadające im wartości własne to  $a_i$

... dowolną funkcję opisującą stan układu fizycznego można przedstawić w postaci

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad \text{- rozwinięcie w bazie}$$

(analogia z przestrzenią wektorową)

... definiuje się iloczyn skalarny (podobnie jak dla wektorów)

dwóch funkcji  $\varphi_i$  oraz  $\varphi_j$  jako

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$$

funkcję nazywamy unormowaną jeśli  $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$

notacja Diraca:  $\varphi \rightarrow |\varphi\rangle$ ,  $\varphi^* \rightarrow \langle\varphi|$ ,

całka – to iloczyn skalarny,

$$\langle\varphi|H|\psi\rangle = \langle\varphi|H\psi\rangle$$

gdzie  $H\psi = \Phi$  - jakaś funkcja...

4. jeśli układ znajduje się w stanie opisywanym funkcją falową  $\Psi$  to prawdopodobieństwo, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej  $A$  otrzymamy wielkość  $a_i$  dane jest przez:

$$P_i = |\langle\varphi_i|\Psi\rangle|^2 = \left| \int \varphi_i^* \Psi d\tau \right|^2$$

dotatkowo:

- 1) Jeśli układ fizyczny znajduje się w stanie opisywanym funkcją falową  $\Psi$ , to wartości średniej (uzyskanej z wielu pomiarów) wielkości fizycznej  $A$  (dla układu ciągle w tym samym stanie) odpowiada tzw. wartość oczekiwana odpowiadającego jej operatora  $\mathbf{A}$ :

$$\bar{A} = \langle\Psi|A\Psi\rangle = \int \Psi^* A\Psi d\tau$$

- 2) pęd to wektorowa wielkość fizyczna  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$   
operator pędu też jest wielkością wektorową, składa się z trzech

składowych operatorów np.  $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ,

tym samym operator energii kinetycznej (przez analogię klasyczną)

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

5. funkcja falowa spełnia równanie Schrödingera

- zależne od czasu

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = H\Psi(\mathbf{x}, t)$$

dla układu złożonego z  $n$  cząstek  $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$   
 a każde  $\mathbf{x}_i = (x_i, y_i, z_i)$

-niezależne od czasu,

$$H\Psi(\mathbf{x}, t) = E\Psi(\mathbf{x}, t) \quad (1)$$

gdzie  $H$  – operator energii całkowitej układu,  $H = T + V$ ,  
 $V$  – operator energii potencjalnej

Jeśli  $V$  nie zmienia się w czasie, tzn.  $V=V(\mathbf{x})$ , to stany własne  $H$  czyli stany układu fizycznego to stany stacjonarne i  $\Psi(\mathbf{x}, t) = \Psi(\mathbf{x})$

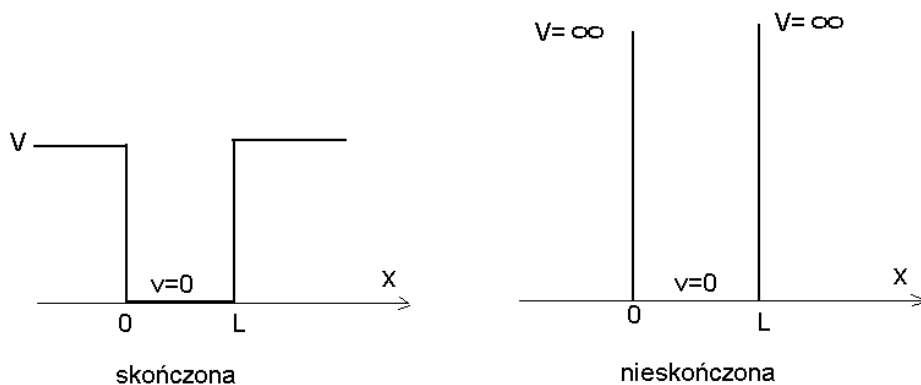
( 1 ) jest *de facto* równaniem różniczkowym....

rozwiązanie wymaga nałożenia na  $\Psi$  warunków brzegowych, to one powodują, że rozwiązaniem (1) może być dyskretny zbiór

$$E_i, \Psi_i$$

najprostszy przykład:

**cząstka w jednowymiarowej studni potencjału**



Warunki ogólne dla  $\Psi$  – wynikające z interpretacji probabilistycznej:

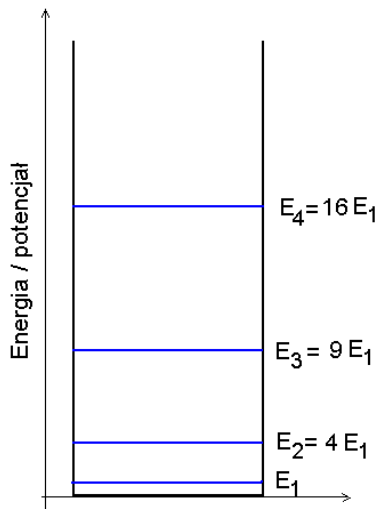
musi być wszędzie skończona, musi znikać w  $\pm \infty$ ,  
 musi być w zasadzie kwadratowo całkowalna;

Warunki brzegowe dla nieskończonej studni:  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ ,  
 także dla  $x < 0$  oraz  $x > L$ ;  
 te warunki powodują, że (1) ma tylko takie rozwiązania

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad n - \text{liczba kwantowa, a odpowiadające funkcje}$$

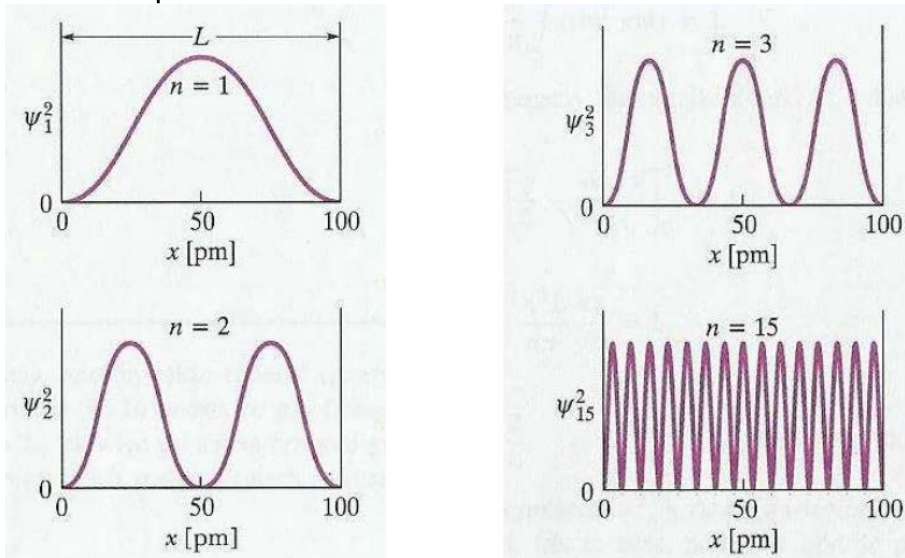
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$



Przejścia kwantowe – tylko o określonej energii – absorpcja i emisja  
 fotonu o energii  $h\nu = E_n - E_m$

kwadraty  $\Psi_n$  (gęstości prawdopodobieństwa) wyglądają tak:



te prawdopodobieństwa przypominają „fale”

podobnie jest dla atomu wodoru, molekuly itp...

zwróćmy uwagę na znaczenie skali :  $m, L$  i  $h$

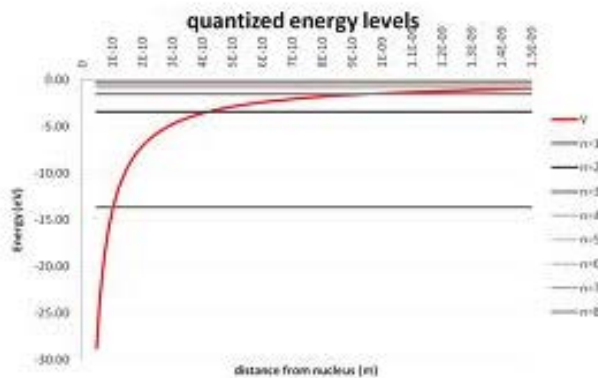
## Atom wodoru

Masa jądra  $M$  (protonu)  $\gg$  masy elektronu,  $m$  – przybliżenie nieskończenie ciężkiego i nieruchomego jądra;

Hamiltonian dla elektronu w atomie wodoru

$$H\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t), \quad V(r) = -\frac{e}{r},$$

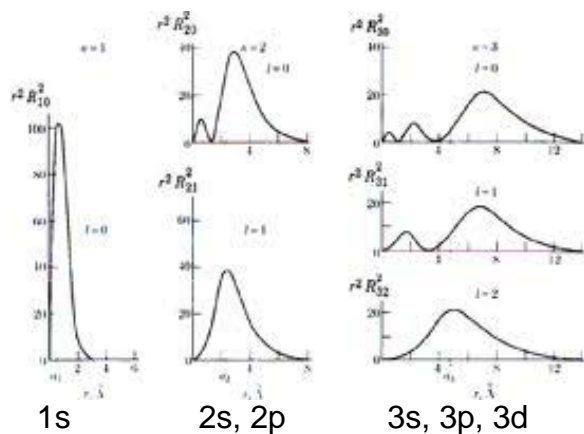
Poziomy energetyczne 
$$-\frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$



Degeneracja - więcej różnych stanów dla tego samego  $n$ , ozn. przez  $l$  - orbitalna liczba kwantowa (związana z niezmienniczością  $H$  przy obrotach)

Dla danego  $n$  stanów jest kolejno: 1, 1+3, 1+3+5, .... ( x 2 gdy dodamy spin)

rozkłady radialnej gęstości dla kolejnych poziomów energetycznych





## Atomy wieloelektronowe

Tu energie zależą od  $n$  i od  $l$

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, ..... dla wyższych  $n$  odstępstwa spowodowane oddziaływaniem między elektronami

## Symetria (w największym skrócie)

Układ fizyczny może być niezmienniczy ze względu na pewne operacje symetrii;

Np. molekula dwuatomowa homojądrowa (obroty wokół osi, odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do osi i w połowie wiązania,....)

Np. nieskończony kryształ (symetria translacji = przesunięcia o wektor sieci)

Jeśli układ jest niezmienniczy, to opisujący go hamiltonian  $H$  też jest niezmienniczy

Każdej operacji symetrii odpowiada pewien operator  $S$

Niezmienniczość  $H$  względem operacji symetrii prowadzi do tego, że

operatory, te komutują:  $[H, S]=0=HS-SH$  (kolejność działania na funkcje).

Łatwo pokazać, że takie dwa operatory mają wspólne funkcje własne, a zatem funkcje falowe opisujące stany układu będą musiały:

- a) odzwierciedlać symetrie związane z operatorami  $S$
- b) być indeksowane dodatkowymi liczbami kwantowymi związanymi z wartościami własnymi  $S$