

A59

"PARTIKEL I LÅDA"



MÅLSÄTTNING:

Laborationen syftar till att undersöka om en mycket enkel kvantmekanisk modell som "partikel i låda" kan användas för att beskriva potentialen för delokaliserade elektroner i verkliga system, såsom konjugerade organiska molekyler och kvantbrunnar i halvledarmaterial.

FÖRBEREDELSE:

Du bör kunna lösa den tidsberoende Schrödingerekvationen för en fri partikel i en dimension samt förstå innebörden av "kvantisering". Vidare bör du känna till något om hur absorption av fotoner i synliga området kan leda till elektroniska excitationer hos atomer och molekyler.

Namn.....

Kurs.....

Utförd den.....

Handledare.....

Godkänd den.....

av.....

Målsättning

Det finns olika modeller för att beskriva de elektroniska energinivåerna i en molekyl. Den enklaste modellen är den s k *partikel i låda-modellen*, i vilken man antar att en elektron är begränsad att röra sig inuti en lådformad potentialbrunn av en, två eller tre dimensioner. Modellen som även kallas *fria elektron modellen* belyser på ett enkelt sätt olika kvantmekaniska principer. Vi ska i denna laboration studera absorptionsspektra för tre olika organiska färgämnen samt för en halvledarkomponent, en s k *kvantbrunn*. Utgående från dessa spektra undersöks möjligheten att beskriva elektronerna i ovan nämnda system med hjälp av fria elektron modellen.

Förberedelser

Du bör ha läst igenom detta lab-PM. Det är också bra om du har läst igenom kap. 4.1 t o m 4.4 i "Kvantfysik del 1". Den första delen i detta labkompendium - "Partikel i låda-modellen"- behandlar i huvuddrag det som står i nämnda avsnitt i kursboken.

Partikel i låda-modellen

Ett kvantmekaniskt system som rör sig fritt eller under inverkan av en potential (yttre kraft) kan beskrivas med en vågfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$, som satisfierar Schrödingerekvationen. Vågfunktionen beskriver en partikels uppförande i tid och rum och representerar *sannolikhetsamplituden* för partikeln. Detta begrepp kan vara svårt att förstå innebörden av. Ett mer konkret begrepp är *sannolikheten för att finna en partikel i volymselementet dV vid tidpunkten t* , vilken definieras som $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$.

Med beteckningen *fri partikel* menas att en partikel inte upplever någon potentiell energi. Den tidsberoende Schrödingerekvationen för en fri partikel är

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

där \hbar är Plancks konstant dividerad med 2π , m är partikelns massa och E är partikelns energi. Den allmänna lösningen till denna differentialekvation är en plan våg

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

vilken också kan skrivas som

$$\psi = C \sin kx + D \cos kx$$

Energien för en fri partikel blir då

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

Alla värden på k är här tillåtna och därmed alla värden på E . Systemet saknar randvillkor och energin är inte kvantiserad.

Kvantiserad energi fås när antalet frihetsgrader för en partikel är begränsat, d v s när partikeln inte är fri att röra sig hur som helst. En enkel modell för att

beskriva rörelsen för en sådan partikel är den s k *partikel i låda-modellen*. I det endimensionella fallet beskriver modellen den potentiella energin för en partikel med massan m , som är instängd i ett intervall $(0,a)$ längs x-axeln.

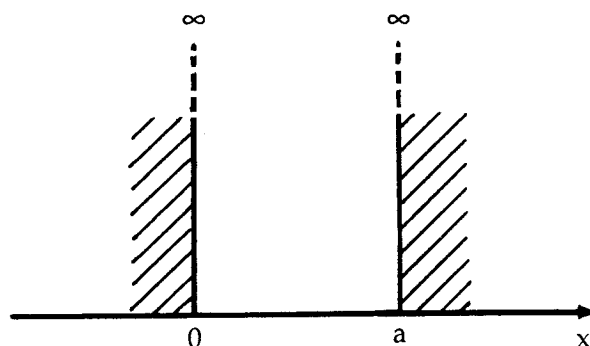


Fig.1. Den endimensionella lådan med oändligt höga väggar.

Den potentiella energin antas vara noll inuti lådan men oändlig utanför. Det finns alltså ingen sannolikhet för partikeln att befinna sig utanför lådan. Schrödingerekvationen för en partikel inuti lådan blir densamma som för en fri partikel

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad 0 \leq x \leq a$$

Eftersom partikeln i lådan är begränsad att röra sig inom intervallet $(0,a)$ måste $\psi(x)=0$ utanför detta intervall. Vidare måste $\psi(x)$ vara en kontinuerlig funktion, då den är ett mått på partikelns läge. Detta ger randvillkoren

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

vilket tillsammans med normeringsvillkoret leder till följande lösning för vågfunktionen

$$\psi_n = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

Energien är nu (då $k=n\pi/a$) begränsad till värdena

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Kvanttalet n är ett heltal som urskiljer systemets tillstånd; känner vi kvanttalet kan motsvarande energi och vågfunktion bestämmas. Varje tillstånd kan innehålla två elektroner enligt Paulis uteslutningsprincip (en med spinn $+1/2$ och en med spinn $-1/2$).

Man kan åskådliggöra ursprunget till kvantiseringen av energin på följande vis. Varje vågfunktion är en stående våg och för att passa in i kaviteten måste successiva funktioner omfatta ytterligare en halv våglängd jämfört med föregående funktion. Kvantiseringen följer alltså av att partikelns rörelse begränsas av randvillkor.

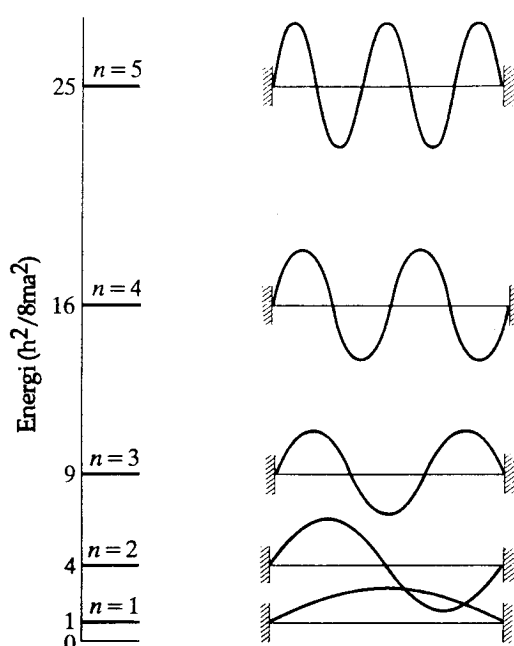


Fig.2. Tillåtna energinivåer och motsvarande vågfunktioner för "partikeln i lådan".

Förkortar man våglängden blir vågfunktionens kurvatur skarpare och därmed ökar den kinetiska energin för partikeln i fråga. Då energin inte kan vara noll blir den lägsta totala energi en partikel kan ha inuti lådan

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

vilket kallas nollpunktsenergin. Dess fysikaliska ursprung kan förklaras med hjälp av Heisenbergs osäkerhetsprincip. Denna säger att då partikelns läge är bestämd till en viss region, kan inte samtidigt impulsen vara noll och därmed helt bestämd, ty osäkerheten i en samtidig bestämning av dessa storheter är

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

där Δp är osäkerheten i en bestämning av impulsen och Δx är osäkerheten i en bestämning av läget.

Energiseparationen mellan energinivåerna i lådan minskar då lådans längd ökar. Separationen är mycket liten om lådan är stor och blir noll då lådans väggar är oändligt långt ifrån varandra.

Molekyler

Inledning

Atomer förekommer sällan fria i naturen, utan är i de flesta fall förenade till sammansatta system såsom molekyler eller kristaller. Mellan atomerna eller atomgrupperna råder attraktionskrafter, *kemiska bindningar*, vilka medför att systemet med förenade atomer får lägre energi än de fria atomerna.

Absorption

Att en atom eller molekyl absorberar ljus, innebär att ljusets energi används för att på något sätt excitera atomen eller molekylen ifråga. Det absorberade ljusets energi motsvarar då energiskillnaden mellan ursprungs- och sluttillstånd hos systemet. Atomerna absorberar ljus inom mycket smala våglängdsområden, vilket motsvarar övergångar mellan olika elektroniska nivåer.

I molekyler sker absorptionen inom relativt breda våglängdsområden, s k *band*. Detta beror på att i en molekyl kan atomerna vibrera i förhållande till varandra och dessutom kan hela molekylen rotera. För varje elektroniskt tillstånd i en molekyl finns således ett antal olika *rotations-* och *vibrationstillstånd*. Dessa ligger nära varandra i energi i jämförelse med de elektroniska tillstånden. Fig.3 visar schematiskt storleksordningarna för de olika typerna av energinivåer i en molekyl.

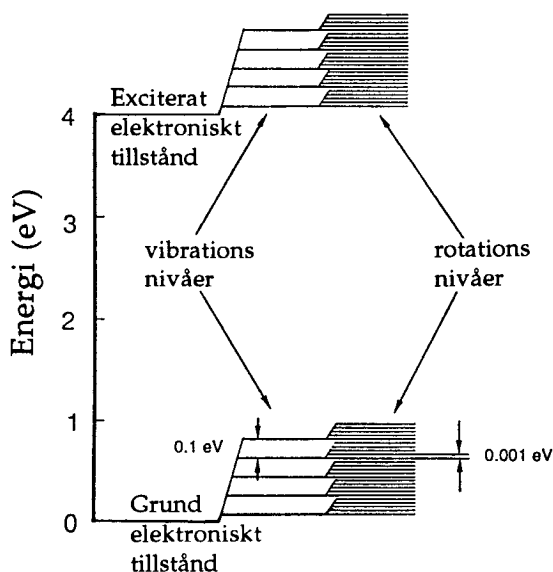


Fig.3. Schematiskt energinivådiagram för en molekyl med elektron-, vibrations- och rotationsnivåer.

Antalet frihetsgrader för rotations och vibrationsrörelser ökar med antalet atomer i molekyl.

Organiska konjugerade molekyler

Att en molekyl absorberar ljus i det synliga området av spektret innebär att en molekyl exciteras från grundtillståndet till ett elektroniskt exciterat tillstånd, vars energi ligger ca 1,8-3,1 eV (170-300 kJ/mol) över grundtillståndets energi. Detta motsvarar en våglängd hos det absorberade ljuset av ca 400-700 nm.

Ämnen som är färgade (dvs absorberar ljus i synliga området) har vanligtvis någon svagt bunden eller delokaliserad elektron såsom en udda elektron i en fri radikal eller en s k π -elektron i en konjugerad organisk molekyl. Att molekylen är konjugerad, innebär att den innehåller en kedja av alternerande enkel- och dubbelbindningar längs en kedja av kolatomer.

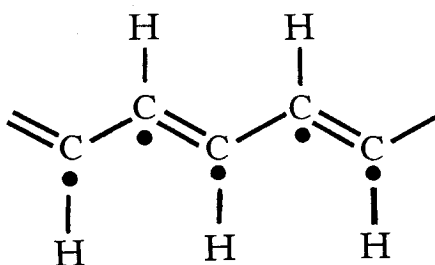


Fig.4. Konjugerad kolkedja.

Kol har elektronkonfigurationen ($1s^2 2s^2 2p^2$), varav elektronerna i 2s- och 2p-orbitalerna är de elektroner som deltar i bildandet av bindningar med andra atomer. När två kolatomer binds samman av en dubbelbindning parar två elektroner från vardera atomen ihop sig till två typer av bindningar. En elektron från vardera atomen parar ihop sig till en s k σ -bindning. Dessa två elektroner är starkt lokaliserade till själva bindningen. De övriga två elektronerna bildar en s k π -bindning. Dessa elektroner är lösare bundna och kan röra sig längs hela den konjugerade kolkedjan.

I denna laboration skall tre olika organiska molekyler studeras, vilka har följande struktur:

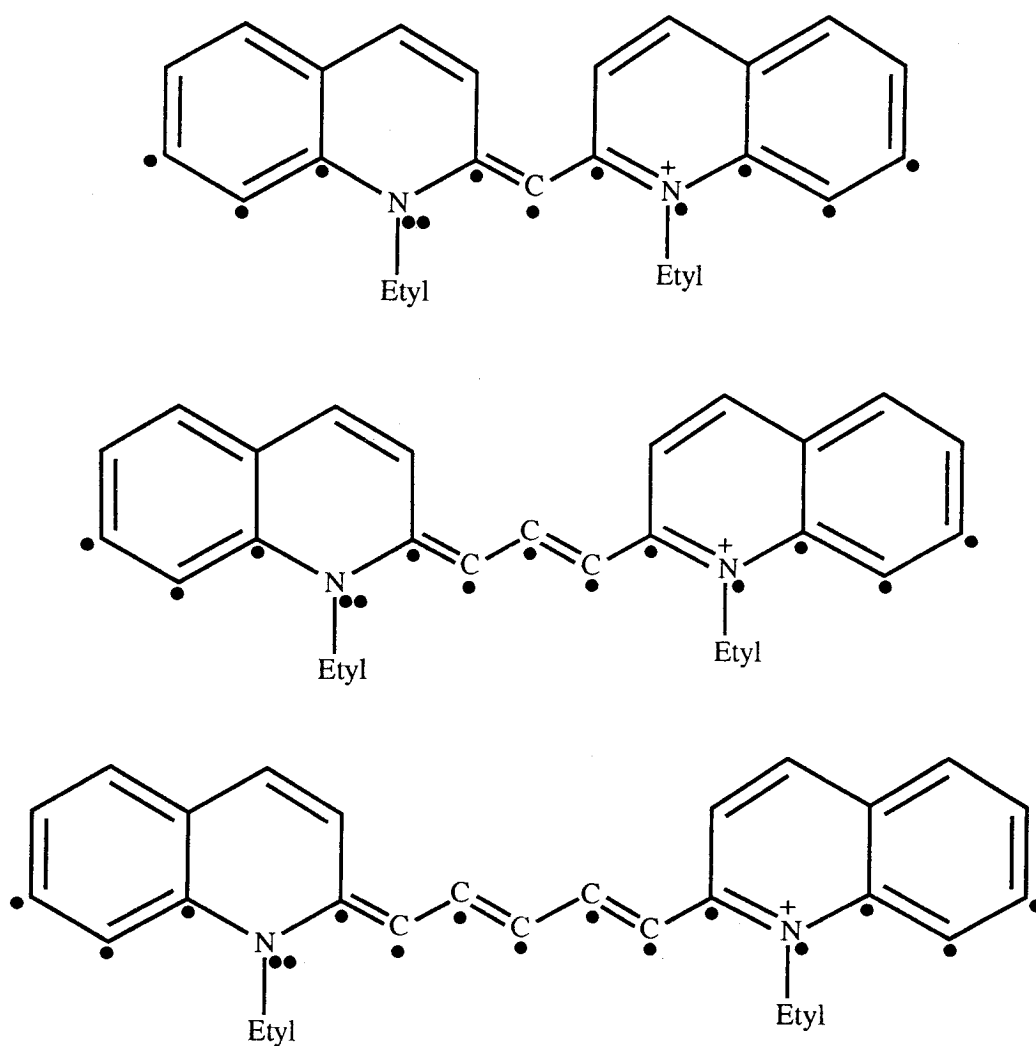


Fig.5. Cyanin I, cyanin II resp. cyanin III. Prickarna symboliserar π -elektroner. I molekylen ingår också ett väte på alla kolatomer som i figuren endast har tre bindningar. Kolatomerna i bensenringarna är inte utritade. En etylgrupp utgörs av C_2H_5 .

De synliga banden för dessa molekyler härrör från elektroniska övergångar av π -elektroner längs den konjugerade kolkedjan.

Partikel i låda-modellen har visat sig vara en metod som kan karaktärisera denna typ av molekyler ganska väl. I en mer verklighetstrogen modell skulle emellertid potentialbrunnen för π -elektronerna i ett konjugerat system se ut ungefär som funktionen i fig.6.

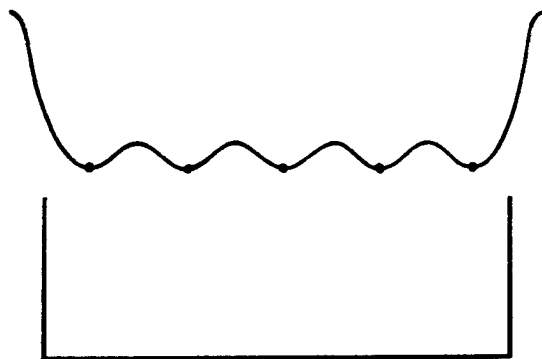


Fig.6. Överst: Potential som funktion av avståndet längs den konjugerade kolkedjan. Nederst: Potential enligt "partikel i låda"-modellen.

Potentialen längs kolkedjan varierar här så att den är lägst nära kärnan och högre mellan kärnorna. Vidare stiger potentiella energin brant men kontinuerligt vid något avstånd utanför kedjans ändatomer.

Vi håller oss emellertid till den lite enklare "lådmodellen" och antar att elektronerna bara kan röra sig längs det konjugerade systemet. Problemet blir då endimensionellt och π -elektronsystemet ersätts av fria elektroner som rör sig i en låda av längden a med de kvantiserade energinivåerna

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Då Paulis uteslutningsprincip begränsar antalet elektroner i varje given energinivå till två (med motsatt spinn $+1/2$ och $-1/2$), har grundtillståndet för en molekyl med N π -elektroner de $N/2$ lägsta nivåerna fyllda, medan alla högre nivåer är tomma. När molekylen absorberar ljus, sker en övergång av en elektron i den högsta fyllda nivån $n_1 = N/2$ till den lägsta tomma nivån $n_2 = N/2 + 1$.

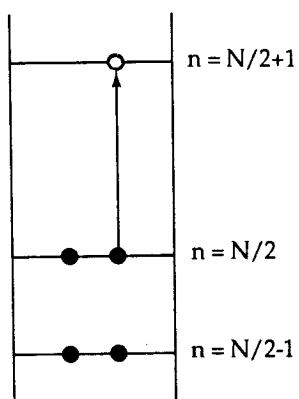


Fig.7. Energinivåer för "partikel i lådan".

Energiskillnaden mellan dessa två nivåer motsvarar energin hos det absorberade ljuset.

Halvledarkomponent

Grundläggande begrepp

För att kunna beskriva halvledarkomponenten måste några grundläggande begrepp inom fasta tillståndets fysik förklaras.

När fria atomer binds samman till en kristall, breddas elektronernas atomära energinivåer till *s k band*. Detta gäller främst de svagast bundna elektronerna, dvs valenselektronerna. Detta sker i enlighet med Pauliprincipen, som säger att endast två elektroner kan befinna sig på samma energinivå.

Varje atomär nivå i den fria atomen motsvaras alltså av ett band i kristallen, vilket kan rymma $2N$ elektroner där N är totala antalet atomer i kristallen. Dessa band kan vara helt eller delvis fyllda. I *metaller* är bandet med högst energi endast delvis fyllt och detta band kallas då för *ledningsbandet*. Metaller kan leda ström, eftersom det finns tomma platser i ledningsbandet som elektronerna kan hoppa emellan. Om det högsta bandet är helt fyllt, vilket är fallet i *isolatorer*, kallas detta band *valensbandet* och det första tomma bandet över detta kallas *ledningsbandet*. Dessa två band separeras då av det *s k bandgapet*, i vilket det inte finns några tillåtna tillstånd för elektronerna.

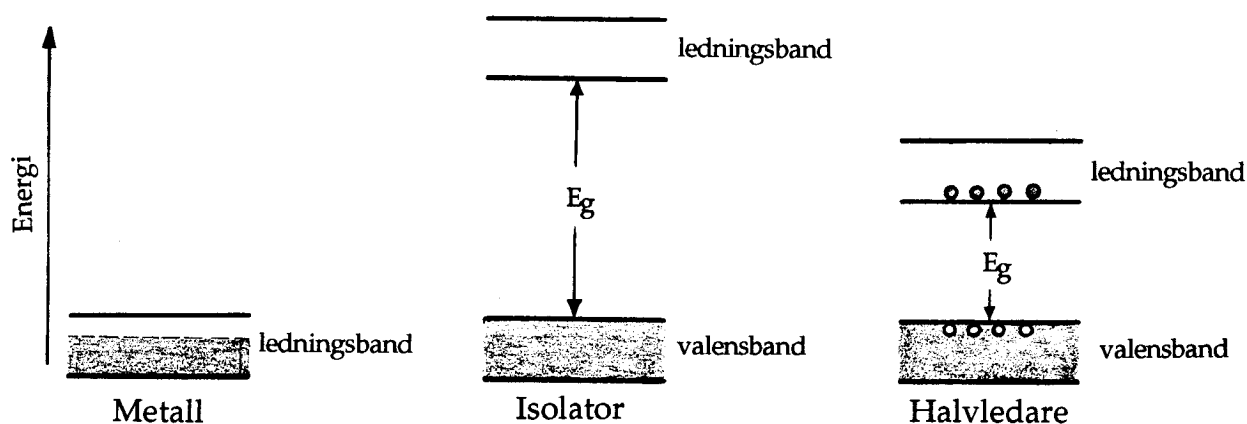


Fig.8. Schematisk bild av ledningsband, valensband och bandgap för en metall, isolator respektive halvledare.

Isolatorer leder inte ström, eftersom bandgapet är för stort för att elektroner vid rumstemperatur ska ha en tillräcklig termisk energi för att exciteras upp till ledningsbandet. *Halvledare* är isolatorer vid 0 K. De har emellertid ett så litet band-

gap, att ett antal elektroner vid rumstemperatur kan exciteras upp till ledningsbandet. Detta ger upphov till *hål* i valensbandet. Halvledare kan alltså leda ström vid rumstemperatur.

Kvantbrunn

Den halvledarkomponent vi ska testa lådmodellens giltighet för, är en s k *kvantbrunn*. En sådan är uppbyggd av mycket tunna lager av olika halvledarmaterial, som skiktats på varandra. Ett material med denna struktur kan till exempel användas till s k halvledar- eller diodlasrar. Sådana lasrar kan göras mycket små och används bland annat i CD-spelare. Kvantbrunnar kan också användas inom optisk modulation, genom att materialet för en given våglängd kan fås att vara ömsom absorberande och ömsom transparent, beroende på en variabel spänning som läggs över materialet.

Den kvantbrunn vi ska undersöka är i själva verket en multipel kvantbrunn, uppbyggd av alternerande lager av två olika halvledarmaterial; InGaAs och GaAs. Att man har flera kvantbrunnar i en följd, är endast i syfte att förstärka kvantbrunnens fysikaliska egenskaper.

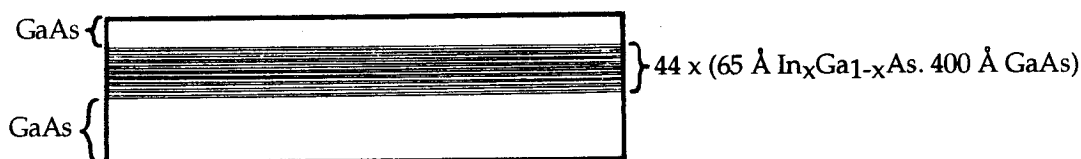


Fig.9. Schematisk bild av uppbyggnaden av en multipel kvantbrunn av InGaAs och GaAs.

De två olika materialen i komponenten har olika potentialer för valens- respektive ledningsband och därmed olika bandgap. Bandgapet för GaAs är 1,424 eV medan bandgapet för InGaAs kan beräknas ur

$$E_{g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})} = 1,424 - 1,615x - 0,555x^2$$

där x är andelen indium och $1-x$ är andelen gallium i skiktet. I den kvantbrunn vi ska studera är $x=0,18$. I fig.10 visas en schematisk bild av potentialskillnaderna mellan de olika skikten i kvantbrunnen.

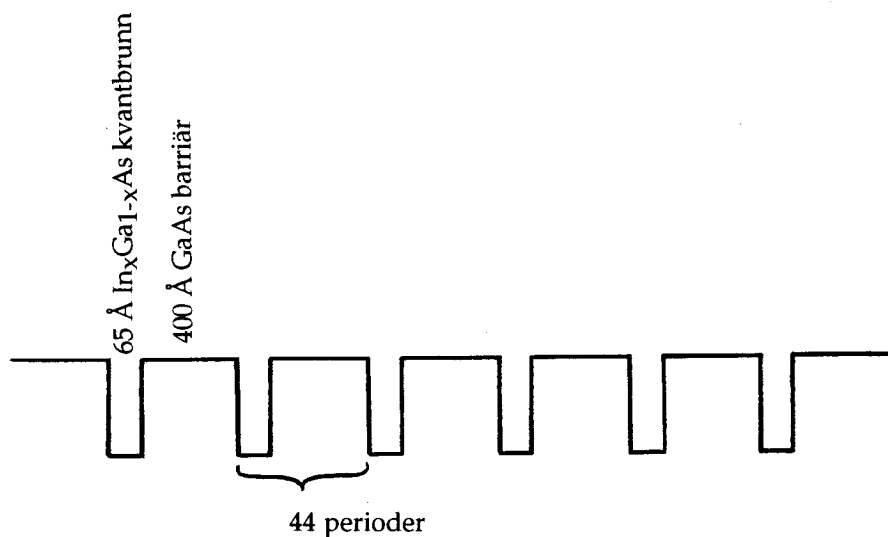


Fig.10. Schematisk bild av potentialskillnaden mellan de olika skikten i en multipel kvantbrunn.

Energivån för elektronerna i ledningsbandet är lägre i skiktet av InGaAs. På motsvarande sätt är energin lägre för hålen i valensbandet i dessa skikt, då energin ökar nedåt i figuren för hålen. (Man kan tänka sig hålen som luftbubblor i vatten som vill stiga uppåt.) Vi kan således betrakta både elektroner och hål som partiklar instängda i en lådpotential.

På samma sätt som molekyler kan absorbera ljus, absorberar kvantbrunnen ljus av en specifik våglängd. En övergång sker då mellan en elektron i valensbandet och ett hål i ledningsbandet.

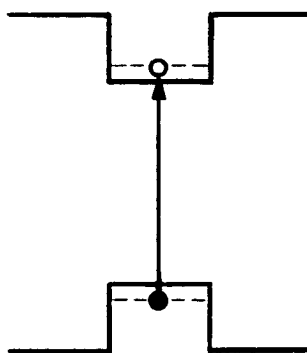


Fig.11. Övergång av en elektron i valensbandet till ett hål i ledningsbandet i en kvantbrunn.

I denna laboration skall vi studera övergången av en elektron i första energivån i valensbandet till ett hål i motsvarande energivån i ledningsbandet. Med hjälp

av fria elektron modellen kan de kvantiserade energinivåerna i kvantbrunnen skrivas

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m^* a^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

där m^* representerar den effektiva massan, vilken är olika för elektroner och hål enligt

$$m_e = (0,0665 - 0,0435x)m_0$$

$$m_h = (0,34 + 0,06x)m_0$$

där m_0 är fria elektronmassan och x är andelen indium i InGaAs-skiktet.

Att man i beräkningar använder olika massor för elektroner och hål, beror på att dessa partiklar har olika mobilitet i jämförelse med en fri elektron. De empiriska värdena på massorna ger en enkel metod att matematiskt beskriva systemet.

Partikel i låda-modellen med oändligt höga väggar är en god approximation för kvantbrunnen, om de aktuella energinivåerna, E_n , är mycket lägre än den verkliga höjden av potentialbrunnens väggar. Denna höjd avgör också hur många kvantiserade tillstånd som ryms inuti lådan. Man kan emellertid visa att hur liten denna höjd (dvs potentialskillnaden mellan i det här fallet InGaAs och GaAs) än är, finns alltid *minst ett kvantiserat tillstånd* inuti lådpotentialen.

I de fall då fria elektron modellen med oändligt höga väggar inte är en god approximation, kan man då man känner kvantbrunnens djup, använda sig av ett energidiagram, som beräknats med hjälp av dator. Ett sådant visas i fig.12, där de kvantiserade energinivåerna är givna som funktion av potentialbrunnens djup. Till höger i figuren visas nivåerna för den oändliga lådpotentialen.

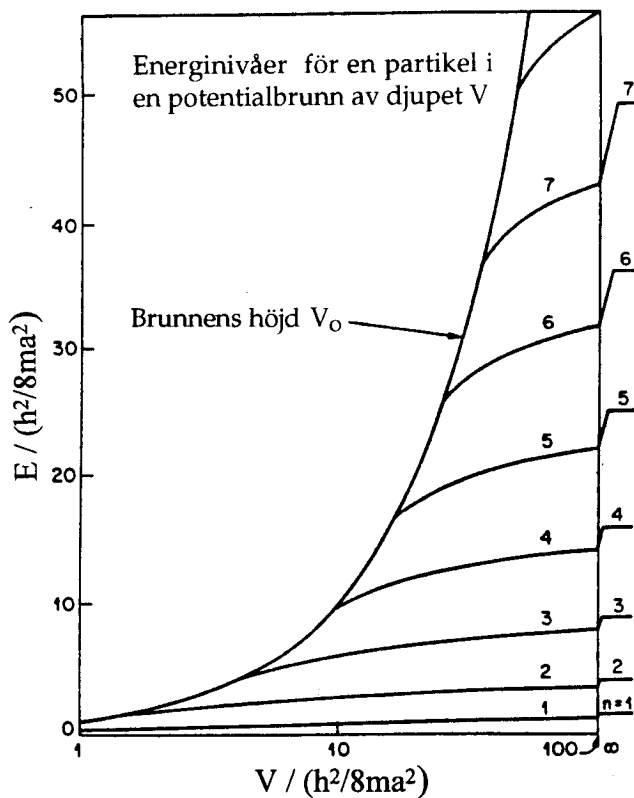


Fig.12. De kvantiserade energivåerna, E_n , som funktion av potentialbrunnens djup V . Energin E och djupet V är givna i enheten: multiplar av $(h^2/8ma^2)$. Den parabelliknande kurvan representerar brunnens höjd: $E=V_0$.

Absorptionsmätning

I en spektrofotometer mäts absorptionen för ett molekylärt prov som funktion av våglängden. Den spektrofotometer vi ska använda oss av i denna laboration är av sk dubbelstråletyp, med en ljusstråle som går igenom cellen med provlösning (resp. kvantbrunn) och en ljusstråle som går igenom en referenscell utan provlösning (resp. kvantbrunn). Referensstrålen kompenserar för absorption som inte härrör från själva provet. En principskiss av apparaten visas i fig.13.

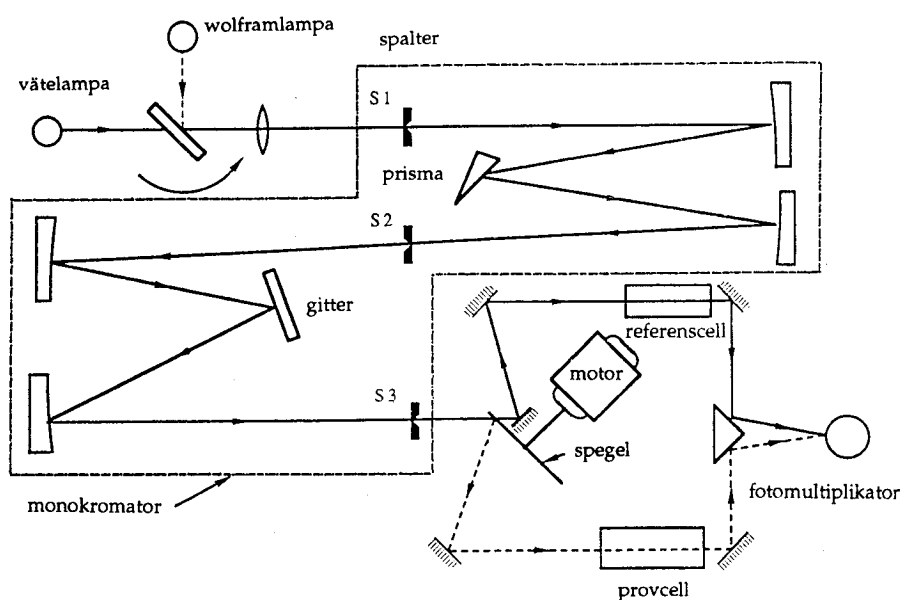


Fig.13. Principskiss över spektrofotometer av dubbelstråletyp.

Ljuskällan består av en lampa av kontinuerlig typ, dvs den utsänder ljus inom ett brett våglängdsområde. Önskad våglängd ställs in med hjälp av en spektralupp-lösningsskapparat, vanligtvis en gittermonokromator.

För att undersöka absorptionsegenskaperna för ett ämne, låter man ljus med intensiteten I_0 infalla mot ett prov av ämnet, varvid den transmitterade ljus-intensiteten I_t uppmäts.

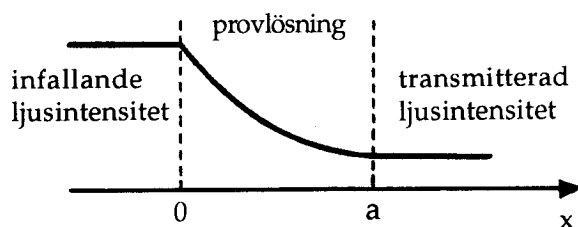


Fig.13. Transmitterad ljusintensitet som funktion av provets längd i ljusriktningen.

För ett prov av koncentrationen c kan intensitetsminskningen, dvs absorptionen, över ett intervall Δx i ljusets riktning genom provet uttryckas som

$$\frac{\Delta I}{I} = -kc\Delta x$$

där k är en proportionalitetskonstant. Integrering av ovanstående uttryck över intervallet $(0, a)$ och mellan intensiteterna I_0 och I_t ger

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = kac$$

Vi definierar nu absorbanzen, A , som

$$A \equiv \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = 0,434 \ln \frac{I_0}{I_t} = k'ac.$$

Detta är *Lambert-Beers lag*, vilken säger att absorbanzen är proportionell mot provets koncentration och mot provets längd i ljusriktningen. Proportionalitetskonstanten k' är en inre egenskap hos det absorberande ämnet. Denna varierar med våglängden på ett för ämnet karaktäristiskt sätt och kan sägas utgöra ämnets "fingeravtryck".

Experimentellt

Obs! Använd handskar vid hantering av färgämnen och lösningsmedel! Akta kläderna, färgen är svår att få bort! Var vänlig att handskas varsamt med kvartskyvetterna!

Utförande vid absorptionsmätning

1. Slå på strömmen till spektrofotometern.
2. Fyll tre kvartskyvetter med metanol upp till ca 1 cm från kanten. Tag med hjälp av en pipett 0,5 ml av respektive färgämne och tillsätt detta till var och en av kyvetterna. Fyll även en kyvett med enbart metanol för att ha som referensprov.
3. Sätt i pennan till spektrofotometern. Akta spetsen på pennan, då denna lätt trycks in.

För färgämnesmolekylerna:

4. Placera kyvetten med färglösning i provhållaren för provstrålen och kyvetten med enbart lösningsmedel i hållaren för referensstrålen. Stäng till provutrymmet. Välj våglängdsområde genom att trycka på *Go to wavelength*. Inled mätningen vid 800 nm.

För kvantbrunnen:

4. Placera metallplattan med kvantbrunnen i provhållaren för provstrålen och den tomma metallplattan i hållaren för referensstrålen. Stäng till provutrymmet och inled mätningen vid 1000 nm.

5. Starta mätningen genom att trycka på *start*. Spektrofotometern sveper nu automatiskt våglängden mot kortare våglängder. Markera våglängden på skrivarpappret med jämna intervall under mätningens gång. Markera med tätare intervall över själva absorptionstoppen. När denna passerats stoppas mätningen genom att man trycker på *stop*.

6. Bestäm för varje spektrum våglängden för maximal absorption.

Uppgifter

1. Vilken av de tre färgämnen borde utgående från provlösningarnas färg ha den längsta respektive kortaste lådpotentialen?
2. Hur många π -elektroner ingår i de konjugerade systemen i de olika färgämnesmolekylerna?
3. Ställ upp ett uttryck för energiskillnaden mellan den högsta fyllda och den lägsta tomma energinivån i de olika organiska molekylerna med hjälp av fria elektron modellen. Ställ även upp ett uttryck för energiskillnaden som funktion av ljusets våglängd.
4. Beräkna kvantbrunnens djup i valens- respektive ledningsband. Antag härvid att 60% av den totala skillnaden i bandgap mellan GaAs och InGaAs ligger över potentialbrunnen i ledningsbandet och att 40% ligger över potentialbrunnen i valensbandet.
5. Beräkna energin för den första kvantiserade nivån i valens- respektive ledningsband med hjälp av fria elektron modellen. Kan kvantbrunnen betraktas som oändligt djup? Om inte, använd diagrammet i fig.12 för att göra en uppskattning av energinivåerna.
6. Ställ upp ett uttryck för energiskillnaden mellan de aktuella energinivåerna för elektronövergången i kvantbrunnen som funktion av våglängden.
7. Beräkna längden för de olika systemens lådpotentialer med hjälp av uppmätta våglängder. Är partikel i låda-modellen en bra approximation för de olika systemen?

Appendix

Utvärdering av lab A59 i kvantfysik F3

Ringa in!

- | | | | |
|--|-----|-------|--------|
| 1. Följer Du föreläsningarna i kvantfysik? | Ja | Nej | |
| 2. Hade Du läst igenom Lab-PM när Du kom hit? | Ja | Nej | |
| 3. Läste Du motsvarande avsnitt i kursboken? | Ja | Nej | |
| 4. Hur var Lab-PM? | Bra | Medel | Dåligt |
| 5. Hur var den laborativa delen? | Bra | Medel | Dålig |
| 6. Hur var handledaren? | Bra | Medel | Dålig |
| 7. Tycker Du att laborationen belyser ett väsentligt avsnitt i kvantfysiken? | Ja | Nej | |

Övriga synpunkter.....