

Elementy fizyki ciała stałego.

DR DOROTA JAKUBCZYK

KATEDRA FIZYKI I INŻYNIERII MEDYCZNEJ

WYDZIAŁ MATEMATYKI I FIZYKI STOSOWANEJ

POLITECHNIKA RZESZOWSKA

Atomy łączą się ze sobą w
cząsteczki i ciała stałe!

Wiązania w kryształach

W kryształach atomy układają się w sieć z powodu istnienia wypadkowej siły przyciągającej między jądrami atomowymi a elektronami z których się składają. Kryształy utworzone przez wiązania pomiędzy atomami należą do jednej z trzech kategorii, sklasyfikowanych według ich wiązania: jonowego, kowalencyjnego i metalicznego. Cząsteczki również mogą wiązać się i tworzyć kryształy dzięki występowaniu wiązań molekularnych.

Wiązanie jonowe w cząsteczkach

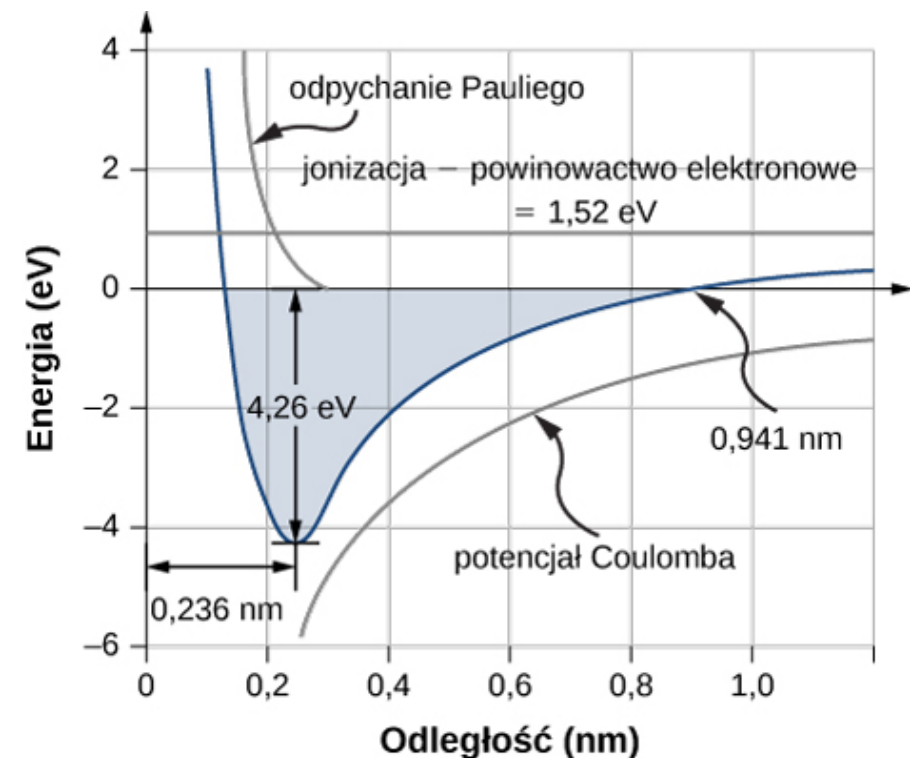
NaCl

Atom sodu ma układ elektronów taki jak gaz szlachetny neon oraz jeden elektron w stanie 3s, który potrzebuje energii $5,14\text{eV}$ na wyjście z atomu sodu. **Chlor potrzebuje tylko jednego elektronu, aby zapełnić powłokę walencyjną**, a przy jego przyjęciu oddaje energię o wartości $3,62\text{eV}$ ($E_{\text{przejścia}} = 5,14\text{eV} - 3,62\text{eV} = 1,52\text{eV}$)

Dodatni jon sodu i ujemny jon chloru przyciągają się siłą Coulomba, a energia potencjalna związana z tą

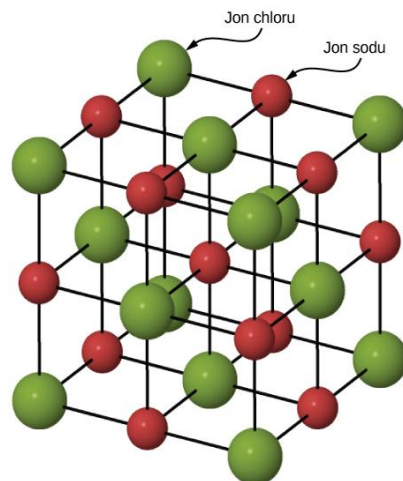
$$\text{siłą wynosi } E_{\text{Coul}} = -\frac{ke^2}{r}$$

$$E_{\text{tworzenia}} = E_{\text{przejścia}} + E_{\text{Coul}} + E_{\text{odpychania}} = 1,52\text{eV} - 6,1\text{eV} + 0,32\text{eV} = -4,26\text{eV} = -E_{\text{dysocjacji}}$$



Wiązania jonowe w ciałach stałych

Struktura kryształu chlorku sodu. Jony sodu i chloru ułożone są w strukturę regularną powierzchniowo centrowaną (FCC; ang. **face-centered cubic**).



Przyciąganie jonu Na^+ przez 6 jonów Cl^-

$$E_{p1} = -6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Odpychanie jonu Na^+ przez 12 jonów Na^+

$$E_{p2} = 12 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r}$$

Przyciąganie jonu Na^+ przez 8 jonów Cl^-

$$E_{p3} = -8 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}r}$$

⋮

Wypadkowa energia potencjalna pojedynczego jonu Na^+

$$E_{Coul} = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Stała Madelunga α jest nieskończoną, zbieżną sumą

$$\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots$$

Dla wszystkich kryształów kubicznych powierzchniowo centrowanych (FCC; ang. face-centered cubic) $\alpha \approx 1,75$

Wiązania jonowe

Całkowita energia potencjalna jonu Na^+

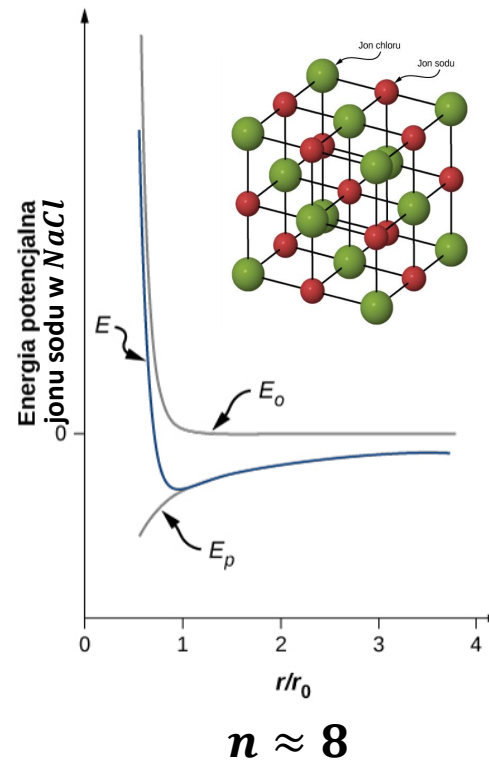
$$E_p = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \underbrace{\frac{A}{r^n}}_{\text{energia związana z zakazem Pauliego}}$$

Parametry A i n wybiera się tak, aby prowadziły do przewidywań zgodnych z danymi doświadczalnymi.

Położenie równowagi

$$\frac{dE_p}{dr} = 0 \rightarrow \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{nA}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$A = \frac{\alpha e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$



$n \approx 8$

$$E_p = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[\frac{r_0}{r} - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right]$$

$$E_{pmin}(r = r_0) = -\alpha \frac{ke^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Energia przypadająca na jeden jon potrzebna, aby rozłożyć kryształ na jony (energia dysocjacji kryształu)

$$E_{dysocjacji} = \alpha \frac{ke^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Energia dysocjacji soli kuchennej

Atom	Masa atomowa
Na	23u
Cl	35,4u

Gęstość <i>NaCl</i>	2,16g/cm ³
Masa molowa <i>NaCl</i>	58,4g/mol

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{\text{Masa molowa}}{2N_A r_0^3}$$

$$r_0^3 = \frac{M}{2N_A \rho} = \frac{58,4\text{g/mol}}{2 \cdot 6,03 \cdot 10^{23} \cdot 2,16\text{g/mol} \cdot \text{cm}^3} = 2,23 \cdot 10^{-23} \text{cm}^3$$

$$r_0 = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{cm} = 0,28 \text{nm}$$

Energia dysocjacji soli kuchennej

$$\alpha = 1,7476$$

$$n = 8$$

$$\varepsilon_0 = 8,854187817 \dots \cdot 10^{-12} \left[\frac{F}{m} \right] = 8,854187817 \dots \cdot 10^{-21} \left[\frac{C}{V \cdot nm} \right]$$

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} [C]$$

$$r_0 = 2,8 \cdot 10^{-8} cm = 0,28 nm$$

$$ke^2 = \frac{1,6}{4\pi \cdot 8,854187817} \cdot 10^{21-19} [nm \cdot eV] \approx 1,44 [nm \cdot eV]$$

$$E_{dysocjacji} = \alpha \frac{ke^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

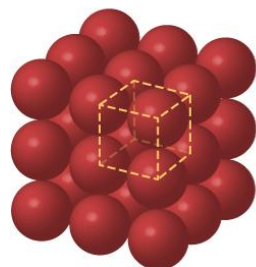
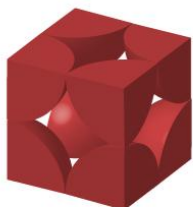
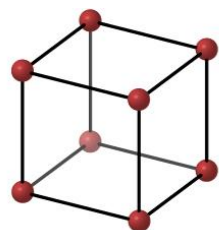
Energia potencjalna jednej pary jonów Na^+Cl^-

$$E_p = -1,75 \cdot \frac{1,44}{0,28} \left(1 - \frac{1}{8} \right) [eV]$$

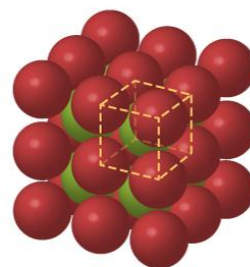
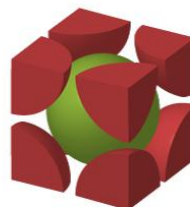
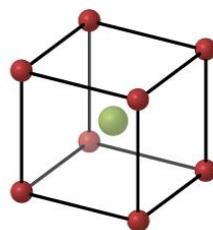
$$E_p = -7,88 \left[\frac{eV}{para \text{ jonów}} \right]$$

$$E_{dysocjacji} = 760 [kJ/mol]$$

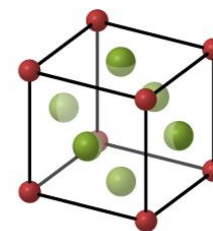
Struktury upakowania jonów w kryształach



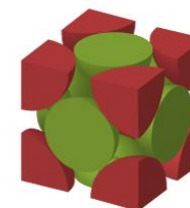
(a) Regularna prosta



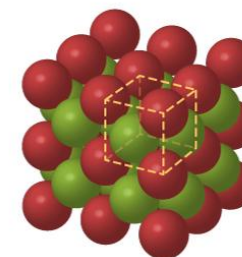
(b) Regularna przestrzennie centrowana (BCC)



Położenia jonów
w komórce elementarnej



Rozmiary jonów i ich
części należące do
komórki elementarnej



Komórka elementarna
w otoczeniu całej sieci

(c) Regularna powierzchniowo centrowana (FCC)

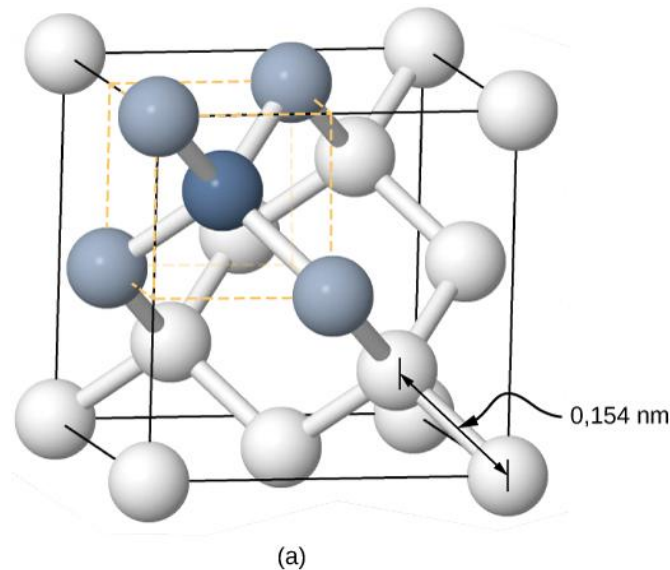
Wiązania kowalencyjne

Wiązania kowalencyjne odpowiadają na przykład za utrzymywanie razem atomów węgla w kryształach diamentu.

Konfiguracja elektronowa atomu węgla to $1s^2 2s^2 2p^2$ – rdzeń typu atomu He oraz cztery elektrony walencyjne.

To znaczy, że do konfiguracji pełnej powłoki brakuje czterech elektronów, czyli dzielenie (uwspólnianie) tych elektronów z czterema sąsiednimi atomami węgla w wiązaniu kowalencyjnym prowadzi do zapełnienia powłoki walencyjnej w każdym atomie. Diament ma bardziej skomplikowaną strukturę niż większość kryształów jonowych. Każdy atom węgla znajduje się w środku czworościanu foremnego utworzonego przez sąsiadów, a kąt między wiązaniami wynosi 110° .

Wiązania kowalencyjne



Struktura kryształu diamentu. (a) Atom węgla, reprezentowany przez ciemnoniebieską sferę, jest kowalencyjnie związany z czterema innymi atomami węgla, reprezentowanymi przez jasnoniebieskie sfery. (b) Brylant to diament oszlifowany wzdłuż gładkich płaszczyzn, które położone są względem siebie pod wieloma różnymi kątami. Zjawiska załamania światła i całkowitego wewnętrznego odbicia nadają temu klejnotowi tak ceniony blask i piękno.

Wiązania metaliczne

Wiązanie metaliczne (ang. metallic bonding) odpowiada za tworzenie kryształów metali i powstaje między tworzącymi sieć krystaliczną rdzeniami atomowymi a ich (zdelokalizowanymi) elektronami, poruszającymi się swobodnie pomiędzy dodatnimi kationami metali sieci. Zdelokalizowane elektrony zajmują orbitale dostępnych powłok walencyjnych metali sieci i tworzą gaz elektronowy.

Elektrony walencyjne nie są związane z poszczególnymi atomami lecz z całym kryształem i mogą swobodnie poruszać się w całej objętości kryształu.

Wiązanie metaliczne powstaje w skutek działania sił przyciągania elektrostatycznego pomiędzy dodatnimi jonami a elektronami przewodnictwa.

Wiązania metaliczne są słabsze od jonowych i kowalencyjnych, z energią dysocjacji w granicach od 1eV do 3eV .

Metal jako całość jest elektrycznie obojętny!

Elektrony i fotony

Kwant światła FOTON o energii $E = h\nu$ ma pęd

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad - \quad \text{Einstein 1916 r.}$$

Prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu), że w pewnej małej objętości wokół danego punktu w fali świetlnej zostanie wykryty foton jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy wektora pola elektrycznego tej fali w danym punkcie!

Poruszający się elektron (lub inna cząstka to fala materii) o pędzie p ma długość fali

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad - \quad \text{Louis de Broglie 1924 r.}$$

$h = 6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s = 4,14 \cdot 10^{-15} eV \cdot s$ – stała Plancka

Fale materii

Poruszające się cząstki, takie jak np. elektrony czy protony to fale materii, których ruch opisuje równanie Schrödingera!

Fala materii to też fala prawdopodobieństwa!

Teorię kwantową stosuje się do cząstek małych rozmiarów (warunek na λ)!

Kwantyzację ruchu jaką obserwujemy np. w postaci dyskretnych stanów fali o ściśle zadanej częstości powstające na linii o skończonej długości (o zamocowanych końcach) stosuje się również do fal materii (kwantyzacja energii)!

LOKALIZACJA FALI W PRZESTRZENI PROWADZI DO KWANTYZACJI!!!

Energia elektronu swobodnego może przyjmować każdą wartość!

Energia elektronu walencyjnego jest skwantowana!

Model atomu Bohra (1913 r.)

Pierwszy postulat Bohra o dopuszczalnej orbicie kołowej elektronu

$$mvr = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

n-ty promień Bohra

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2}, m^2v^2r^2 = n^2\hbar^2 \rightarrow r_n = \frac{n^2\hbar^2}{kme^2}$$

Model atomu Bohra

Drugi postulat Bohra

Stany STACJONARNE to stany elektronu znajdującego się na orbitach wynikających z pierwszego postulatu Bohra. Elektron znajdujący się na tych orbitach nie wysyła fal elektromagnetycznych.

Elektron na orbicie stacjonarnej porusza się z przyspieszeniem dośrodkowym i zgodnie z fizyką klasyczną jako ładunek krążący po orbicie powinien promieniować falę elektromagnetyczną, a jej nie wypromieniowuje!

Trzeci postulat Bohra

Podczas przejścia elektronu z jednego stanu stacjonarnego do drugiego zostaje wypromieniowany lub pochłonięty jeden kwant energii. Atom emituje kwant energii podczas przejścia elektronu z orbity o wyższej energii na orbitę o niższej energii. Absorpcja kwantu zachodzi przy odwrotnym przejściu elektronu – z orbity bliższej jądra na bardziej odległą.

$$\Delta E = h\nu$$

Równanie Schrödingera (1926 r.)

Fale świetlne opisywane są równaniami Maxwella, a fale materii spełniają **równanie Schrödingera**.

Do opisu fali materii używamy (zwykle zespolonej) funkcji falowej $\Psi(x, y, z, t)$ (analogią dla fali świetlnej jest natężenie pola elektrycznego $\vec{E}(x, y, z, t)$).

Prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu) wykrycia cząstki w małej objętości wokół danego punktu w fali materii jest proporcjonalne do wartości gęstości prawdopodobieństwa $|\psi|^2$ w tym punkcie.

Równanie Schrödingera niezależne od czasu

Jeżeli energia potencjalna nie zależy od czasu
to dla przypadku ruchu jednowymiarowego równanie Schrödingera
ma następującą postać:

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

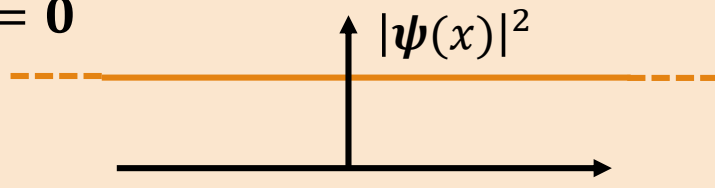
$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-i\omega t}$$

Funkcja falowa musi być: CIĄGŁA, OGRANICZONA, JEDNOZNACZNA!!!

$\omega = 2\pi\nu$ – częstość kołowa fali materii

$$E = E_k + E_p$$

Równanie Schrödingera cząstki x

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(2\pi \cdot \underbrace{\frac{p}{h}}_{\lambda}\right)^2 \psi = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0$$


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

$$(\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} + Be^{-i(kx + \omega t)})$$

$$B = 0 \quad \rightarrow \quad |\psi|^2 = A^2$$

Cząstka z jednakowym prawdopodobieństwem może być gdziekolwiek na osi x!!!

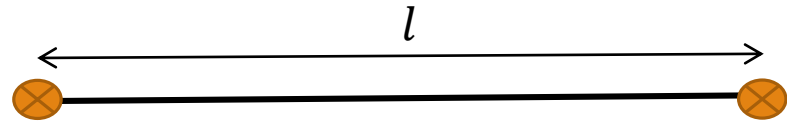
Z zasady nieoznaczoności Heisenberga $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$ wynika, że $\Delta p_x = 0$.

Słowa „położenie cząstki” tracą znaczenie!!!

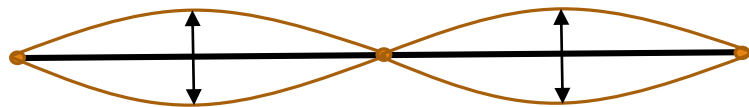
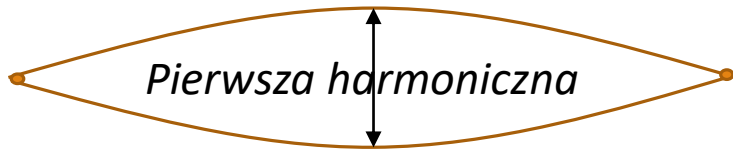
$(U(x) = 0$ – cząstka swobodna)

Fale na napiętej linie. Częstotliwości drgań własnych.

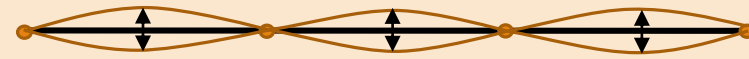
Pręt zamocowany na obu końcach.



Fala stojąca powstaje tylko przy pewnych określonych częstotliwościach!



Druga harmoniczna



Trzecia harmoniczna

Na długości pręta l ułoży się tylko całkowita liczba połówek fali:

$$l = n \frac{\lambda}{2} \quad \lambda = \frac{2l}{n} = \frac{2\pi}{\omega} v \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$$\omega = \frac{\pi v}{l} n$$

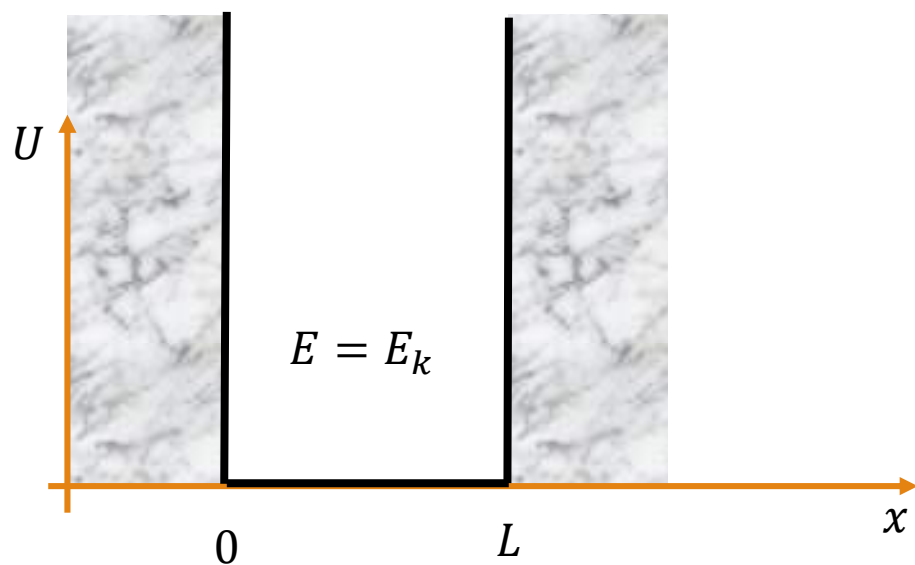
v – prędkość rozchodzenia się fali sinusoidalnej

$$y_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{l} x\right)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ - liczba kwantowa!

Elektron w jednowymiarowej nieskończonej głębokiej studni potencjału

D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 5, PWN,
W-wa 2009 str. 37



Elektron jest falą materii!!!

Długość fali de Broglie'a dla $U = 0$:

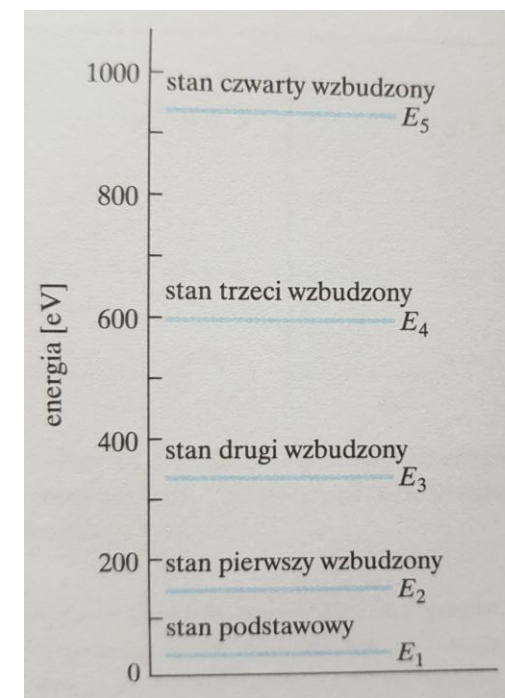
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

↓

$$L = \frac{n\lambda}{2} \rightarrow E_n = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) n^2$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

Energia jest skwantowana!!!



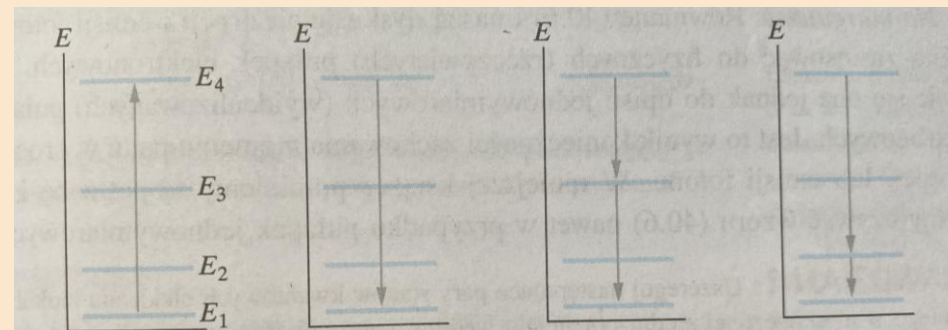
$L = 100\text{pm}$

Zmiany energii elektronu

Aby zaszło wzbudzenie elektronu w wyniku absorpcji światła zlokalizowany elektron musi pochłoniąć foton o energii $E = h\nu$ wyłącznie równej różnicy energii pomiędzy wyjściowym poziomem energetycznym E_n elektronu a wyższym poziomem energetycznym E_w !

$$E_w - E_n = h\nu$$

Aby zaszło zmniejszenie energii elektronu w wyniku emisji fotonu zlokalizowany elektron musi wyemitować foton o energii $E = h\nu$ wyłącznie równej różnicy energii pomiędzy wyjściowym poziomem energetycznym elektronu a niższym, końcowym poziomem energetycznym!



D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 5, PWN,
W-wa 2009 str. 37

Zmniejszenie szerokości studni = wzrost energii, wzrost odstępów między poziomami \equiv większa energia progowa absorpcji światła!

Nanokryształy - pułapki elektronów

Sproszkowany półprzewodnik –
selenek kadmu



D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 5, PWN,
W-wa 2009 str. 47

$$E_{prog} = h\nu_{prog}$$

$$\lambda_{prog} = \frac{c}{\nu_{prog}} = \frac{ch}{E_{prog}}$$

Ziarna większe → mniejsze odstęp między poziomami i
mniejsza E_{prog} , próbka rozprasza światło o większej
długości fali!

**Zmieniając rozmiar nanokryształów możemy
kontrolować barwę próbki!**

Funkcje falowe

Patrz: Fale na napiętej linie !!!

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

Prawdopodobieństwo detekcji elektronu wewnątrz dx :

$$p(x) = \psi_n^2(x) dx$$

Prawdopodobieństwo detekcji elektronu pomiędzy punktami:

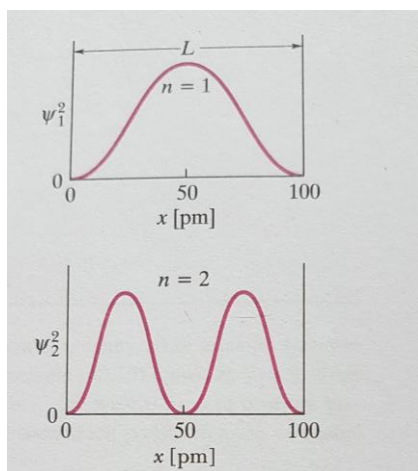
$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) = \int_{x_1}^{x_2} A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx$$

$n = 0$ – brak elektronu w studni!!! (brak energii E_0)

$L \rightarrow \infty$ to $E \rightarrow 0$ - cząstka swobodna

Normalizacja funkcji falowej

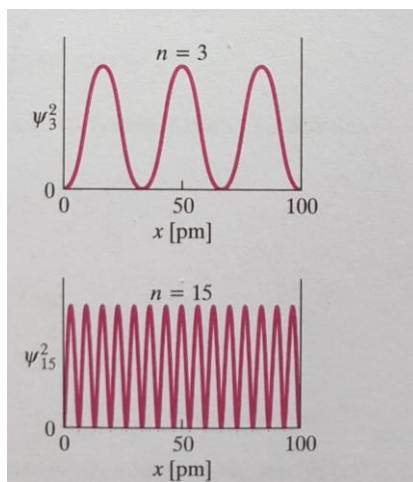
D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 5, PWN,
W-wa 2009 str. 41



**Zasada
korespondencji**



**Stojące
fale materii!**



$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x) dx = 1$$

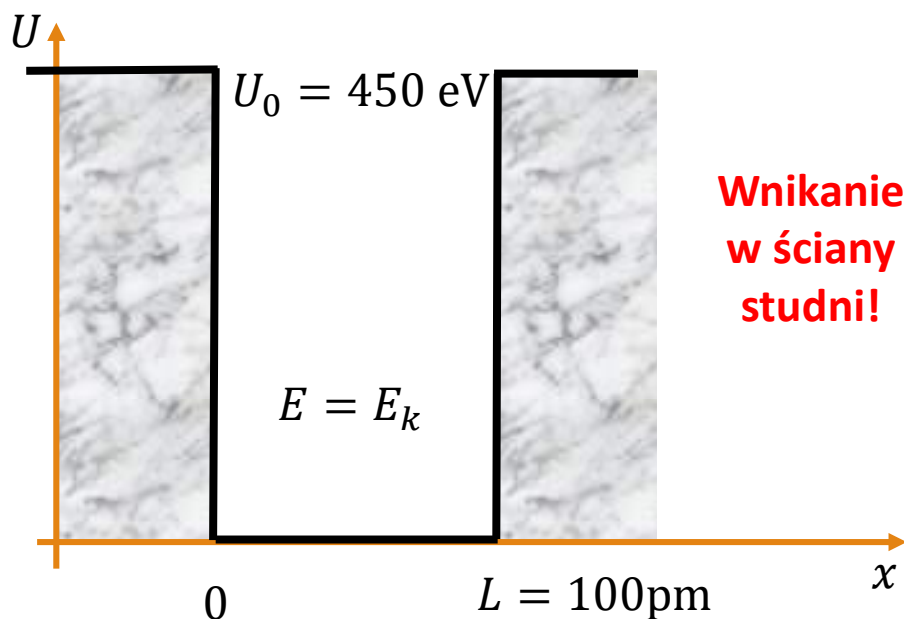
Pole pod wykresami!

$$A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1$$

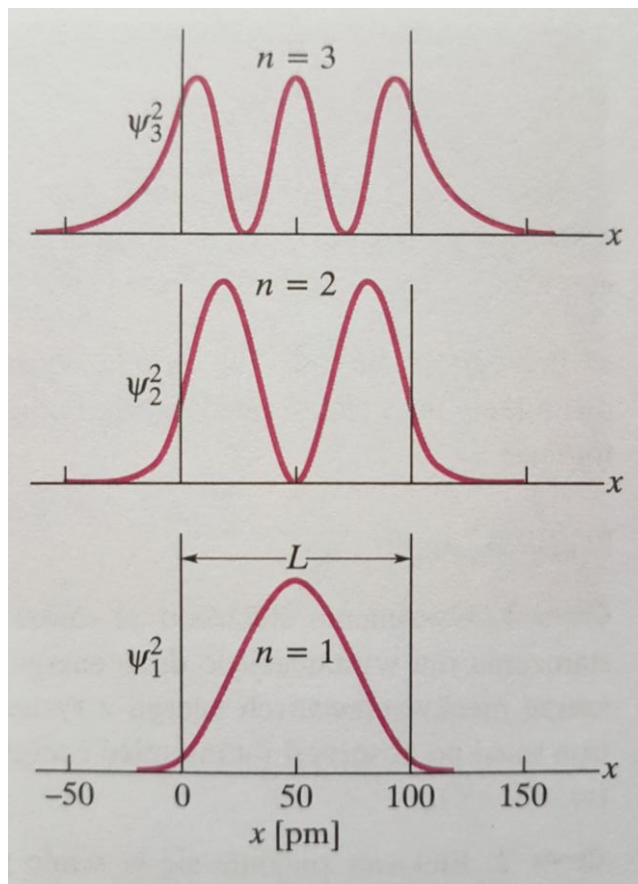
$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Elektron w skończonej studni potencjału

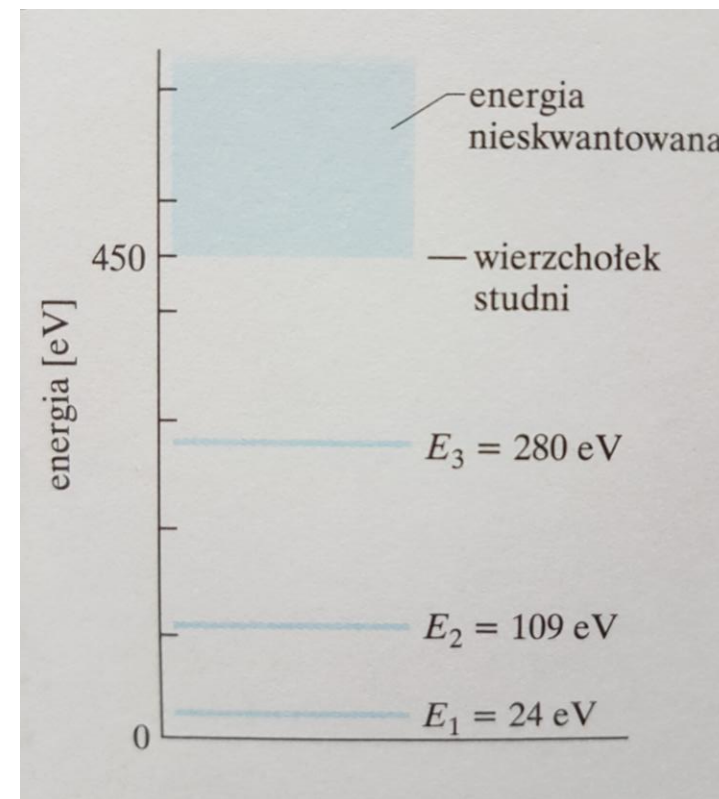
Brak analogii do fal na napiętej linie!



Wnikanie
w ściany
studni!



Poziomy energetyczne umieszczone
niżej poziomów studni nieskończonej!



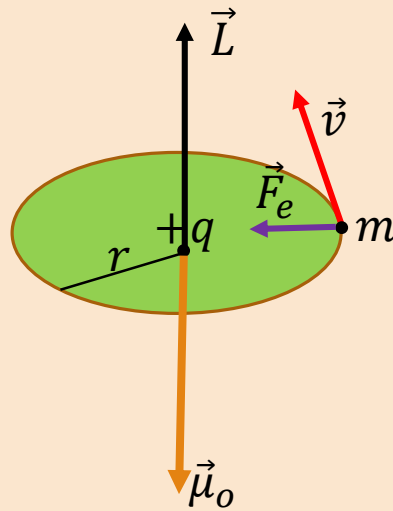
Moment magnetyczny krążącego ładunku

Moment magnetyczny
płaskiej ramki z prądem:

$$\vec{p}_m = IS\vec{n}$$

Ogólnie - dla obwodów z prądem:

$$\vec{p}_m = \frac{I}{2} \oint \vec{r} \times d\vec{l}$$



$$\mu_0 = \frac{q}{T} \pi r^2$$

$$T = \frac{2\pi r}{v}$$

$$\mu_0 = \frac{qvr}{2} = \frac{q}{2m} mvr$$

$$\mu_0 = \frac{q}{2m} L$$

Moment pędu elektronu jest skwantowany!!!

W teorii kwantowej moment pędu \vec{L} posiada wartość L i rzut L_z na wyróżnioną (np. przez kierunek pola magnetycznego) oś

$$|\vec{L}| \equiv L = \sqrt{l(l+1)} \hbar, \quad L_z = m_l \hbar$$

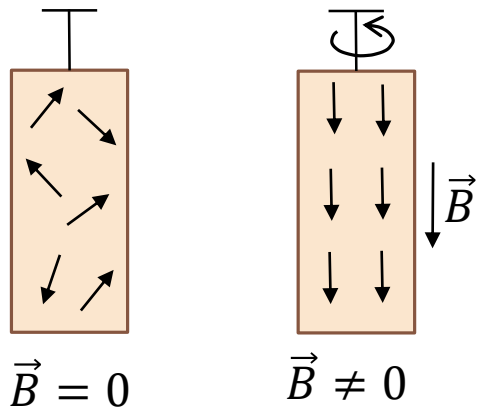
$h = 6,626 \cdot 10^{-34} [Js]$ to stała Plancka

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, l = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

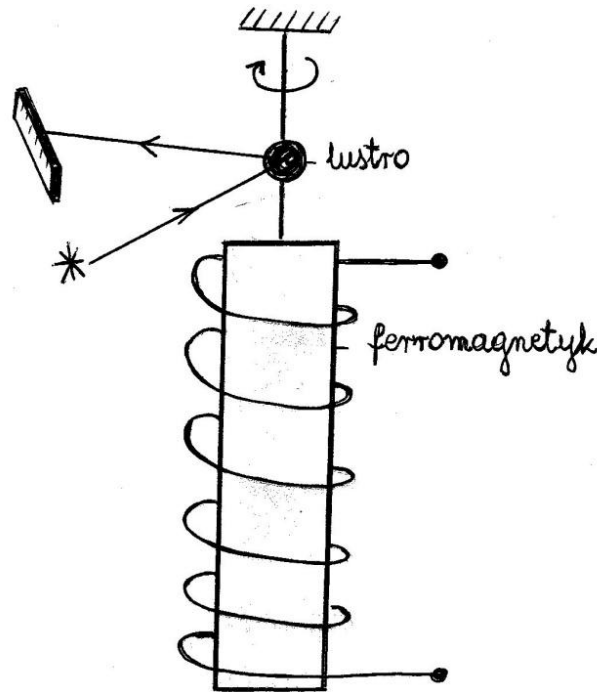
Magnetyczna liczba kwantowa m_l zmienia się od $-l$ do $+l$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Efekt Einsteina i de Haasa 1915



$\vec{B} \neq 0$ powoduje obrót ferromagnetyka!



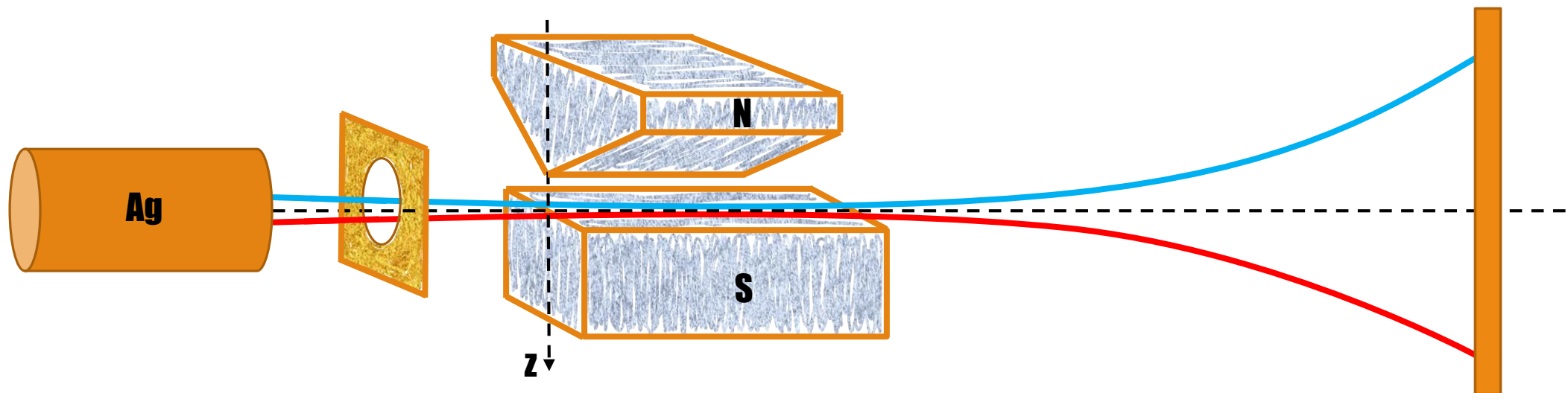
Układ elektronów i jonów dodatnich jest układem zamkniętym z uwagi na **momenty mechaniczne!**

Sumaryczny moment pędu elektronów i jonów dodatnich powinien pozostać stały!

Eksperyment potwierdza, że atomy posiadają momenty magnetyczne wywołane przez wewnątrzatomowy ruch elektronów!

Doświadczenie Sterna i Gerlacha 1922

Stern i Gerlach przepuszczali wiązkę neutralnych elektrycznie atomów srebra przez obszar silnego niejednorodnego pola magnetycznego prostopadłego do kierunku ruchu atomów.



W roku 1927 Phipps i Taylor przeprowadzili takie doświadczenie, ale dla wodoru!

Spin elektronu

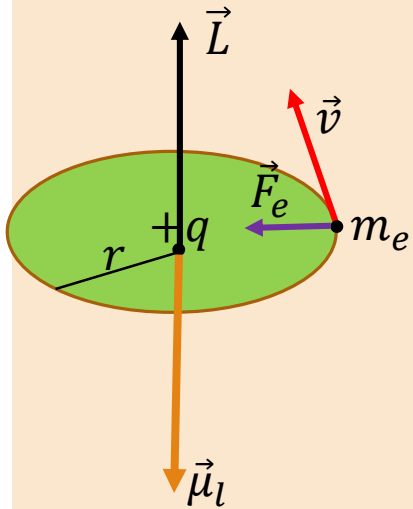
Elektron oprócz orbitalnego momentu pędu posiada własny moment pędu zwany spinem \vec{S}

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar, \quad S_z = m_s \hbar.$$

Spin jest skwantowany, tzn. magnetyczna liczba spinowa m_s może przyjmować tylko określone wartości: od $-s$ do $+s$, dla elektronu wynoszą one

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad s = \frac{1}{2}$$

Orbitalny moment magnetyczny elektronu



Krążący elektron tworzy pętlę z prądem – dipol magnetyczny!

Moment magnetyczny atomu jest sumą momentów magnetycznych elektronów i jądra!

$$\mu_l = \frac{e}{T} \pi r^2 \quad T = \frac{2\pi r}{v}$$

$$\mu_l = \frac{evr}{2} = \frac{e}{2m_e} m_e v r = \frac{e}{2m_e} L$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} [A \cdot m^2] - \text{magneton Bohra}$$

Spinowy Moment magnetyczny elektronu

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S} = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

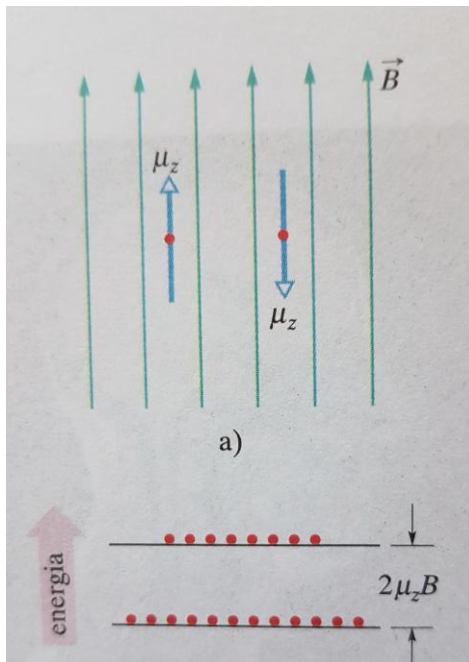
$$g_s = 2$$

$$(\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad g_l = 1)$$

Rezonans magnetyczny



Proton posiada własny spinowy moment pędu.



Proton (kropla wody) w jednorodnym polu magnetycznym

Energia (częstość) potrzebna do odwrócenia momentu magnetycznego

$$\Delta E = 2\mu_z B = h\nu$$

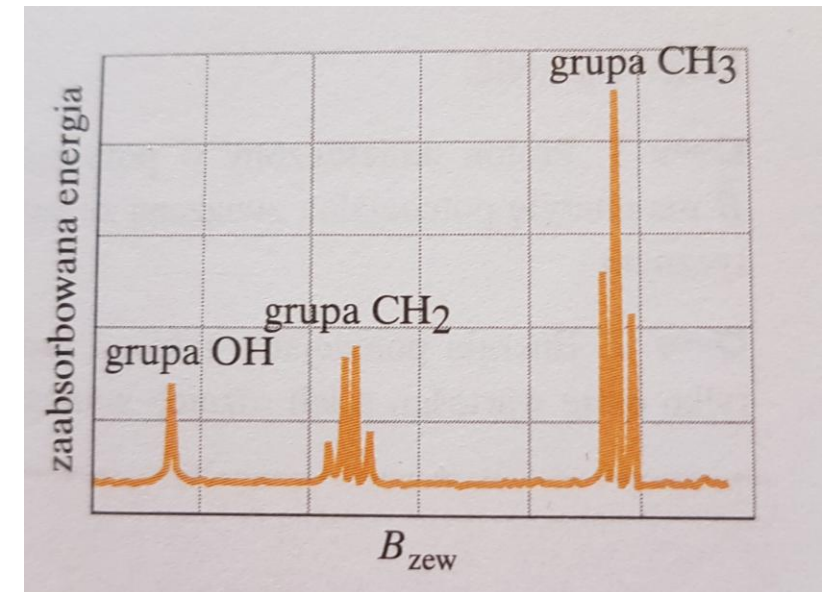
Energia fotony związanych ze zmiennym polem elektromagnetycznym odwracającym spin w polu magnetycznym

Protony z różnych ludzkich tkanek znajdują się w różnych lokalnych polach magnetycznych.

Warunek rezonansu magnetycznego

$$h\nu = 2\mu_z(B_{zew} + B_{lok})$$

Widmo jądrowego rezonansu magnetycznego dla etanolu:



Materiały magnetyczne

Na moment magnetyczny atomu składają się: **orbitalne i SPINOWE** momenty magnetyczne elektronów oraz wielokrotnie od nich mniejszy moment magnetyczny jądra – pomijany w obliczeniach przybliżonych.

Wypadkowe wektory momentów magnetycznych wszystkich atomów w próbce materiału dodają się do siebie .

Jeżeli suma tych wszystkich momentów magnetycznych wytwarza pole magnetyczne to materiał ma właściwości magnetyczne!

Główne rodzaje magnetyzmu to: **diamagnetyzm, paramagnetyzm i ferromagnetyzm**

Liczby kwantowe atomu wodoru

Energia stanów atomu wodoru zależy od jednej liczby kwantowej.

Funkcje falowe opisujące stany atomu wodoru w trójwymiarowej przestrzeni opisują 3 liczby kwantowe!

n - główna liczba kwantowa (1, 2, 3 ...)

l - orbitalna liczba kwantowa, miara wielkości momentu pędu (0, 1, 2, ..., $n - 1$)

m_l - magnetyczna liczba kwantowa związana z przestrzenną orientacją wektora orbitalnego momentu pędu ($-l, -(l - 1), \dots, l - 1, l$)

Układy wieloelektronowe

Żadne dwa elektrony w atomie czy uwięzione w tej samej pułapce (studni kwantowej) nie mogą mieć jednakowych wszystkich liczb kwantowych – **zakaz Pauliego!**

Stany kwantowe elektronów w atomie wieloelektronowym identyfikują cztery liczby kwantowe: n, l, m_l, m_s , różnią się one jednak od tych dla atomu wodoru, ponieważ energia potencjalna danego elektronu zależy oprócz ładunku i położenia jądra tego atomu jeszcze od ładunków i położenia wszystkich innych elektronów w atomie!

Wszystkie stany o takich samych wartościach liczb kwantowych n i l tworzą **podpowłokę**. **Powłoka** charakteryzuje się jedną liczbą kwantową: n .

Wszystkie $2(2l + 1)$ stany podpowłoki mają prawie taką samą energię, ponieważ jej wartość zależy głównie od liczby kwantowej n i w mniejszym stopniu od l .

Podpowłoki

Podpowłoki o różnych wartościach l oznaczane są literami:

l	Symbol podpowłoki
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
\vdots	

Podpowłoka $n = 4$ $l = 2$ nazywa się $4d$

Elektron w prostokątnym pudle

Rozwiązanie równania Schrödingera dla dwuwymiarowej, kwadratowej i nieskończonej studni potencjału

$$E_{nx,ny} = \left(\frac{h^2}{8mL_x^2} \right) n_x^2 + \left(\frac{h^2}{8mL_y^2} \right) n_y^2$$

Fala materii elektronu musi pasować do każdego wymiaru!

Rozwiązanie równania Schrödingera dla trójwymiarowej, prostokątnej i nieskończonej studni potencjału

$$E_{nx,ny,nz} = \left(\frac{h^2}{8mL_x^2} \right) n_x^2 + \left(\frac{h^2}{8mL_y^2} \right) n_y^2 + \left(\frac{h^2}{8mL_z^2} \right) n_z^2$$

Model elektronów swobodnych w metalach

Układ elektronów swobodnych w metalu modeluje się trójwymiarową nieskończoną studnią (pudłem) potencjału.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

$$E = \left(\frac{h^2}{8mL_x^2} \right) n_x^2 + \left(\frac{h^2}{8mL_y^2} \right) n_y^2 + \left(\frac{h^2}{8mL_z^2} \right) n_z^2$$

Z każdym zestawem liczb (n_x, n_y, n_z) związane są dwa stany, tj. ze spinem w górę i ze spinem w dół !!!

Model elektronów swobodnych w metalach

Liczba cząstek dN o energiach w przedziale dE

$$dN = n(E)dE = g(E)f(E)dE$$

$g(E)$ – gęstość stanów elektronowych (liczba dozwolonych stanów na jednostkę energii)
 $f(E)$ - prawdopodobieństwo, że stan o danej energii jest zajęty

Rozwiązanie równania **Schrödingera** pozwala **wyznaczyć $g(E)$**

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

Więcej stanów jest dostępnych dla wyższych energii niż dla niższych!!!

Rozkład Fermiego-Diraca

Energia Fermiego E_F jest zdefiniowana jako energia najwyższego poziomu energetycznego wypełnionego elektronami w stanie podstawowym.

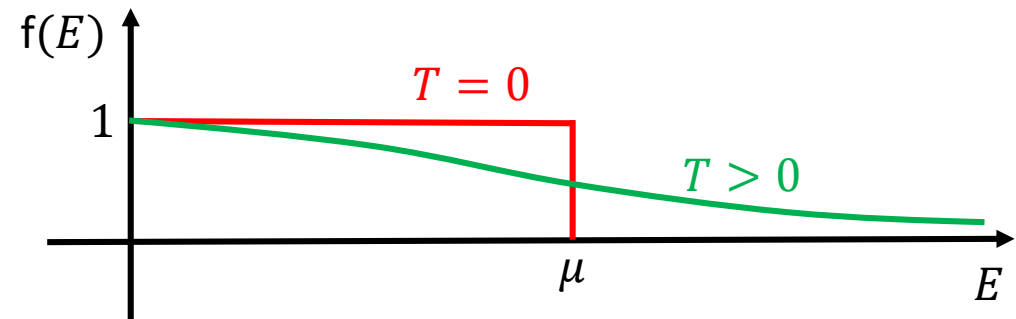
Rozkład Fermiego-Diraca obowiązuje dla cząstek nierozróżnialnych, które ze sobą nie oddziałują, gdzie spełniony jest zakaz Pauliego (w jednym stanie energetycznym opisanym przez zespół liczb kwantowych może znajdować się TYLKO jedna cząstka).

Fermiony to cząstki, których całkowity moment pędu z uwzględnieniem spinu jest połówkowy np.: $1/2, 3/2, 5/2$. Fermionami są: elektron, proton, neutron

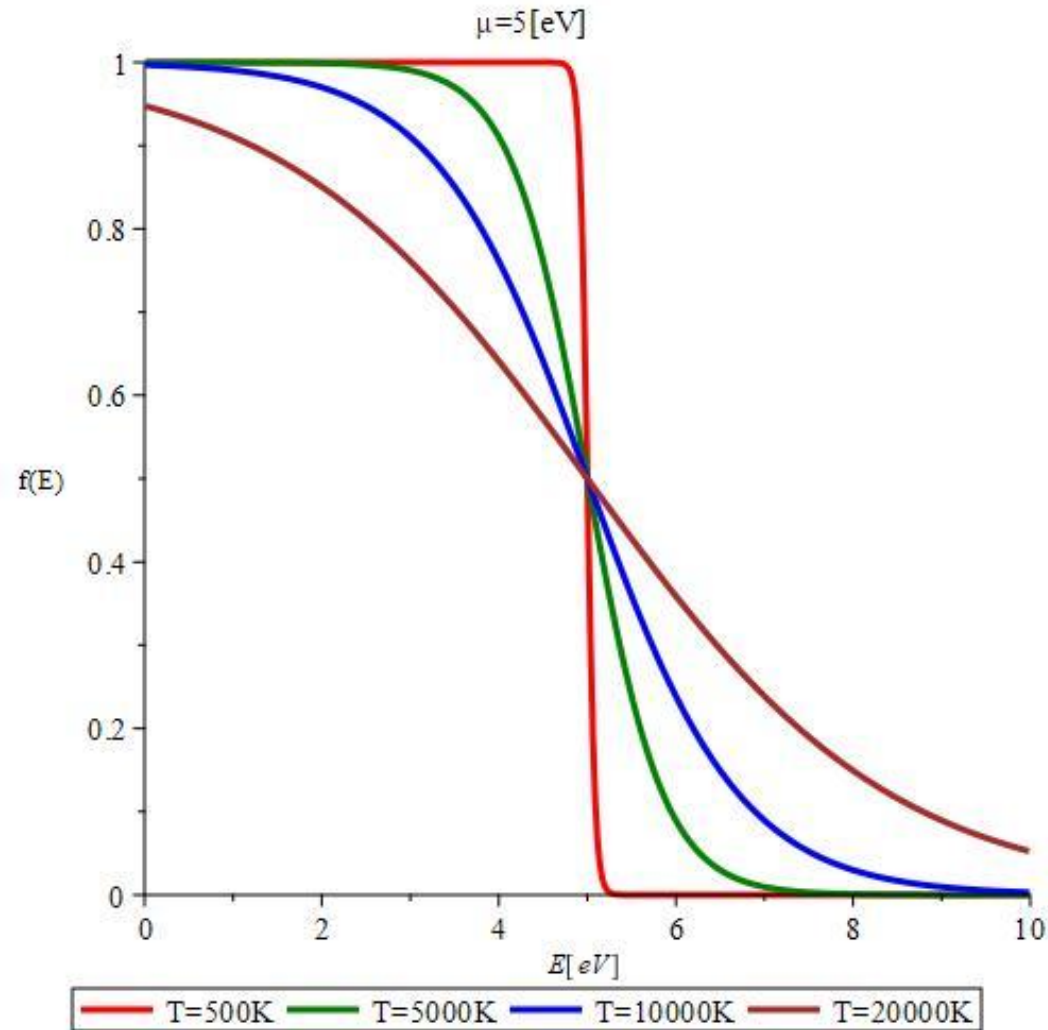
Rozkład Fermiego-Diraca określa prawdopodobieństwo obsadzenia orbitala o energii E , dla idealnego gazu elektronowego w stanie równowagi cieplnej:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right) + 1}$$

μ – potencjał chemiczny, teoretycznie wyznacza się go z warunku aby suma $n(E)$ po wszystkich stanach dawała całkowitą liczbę fermionów

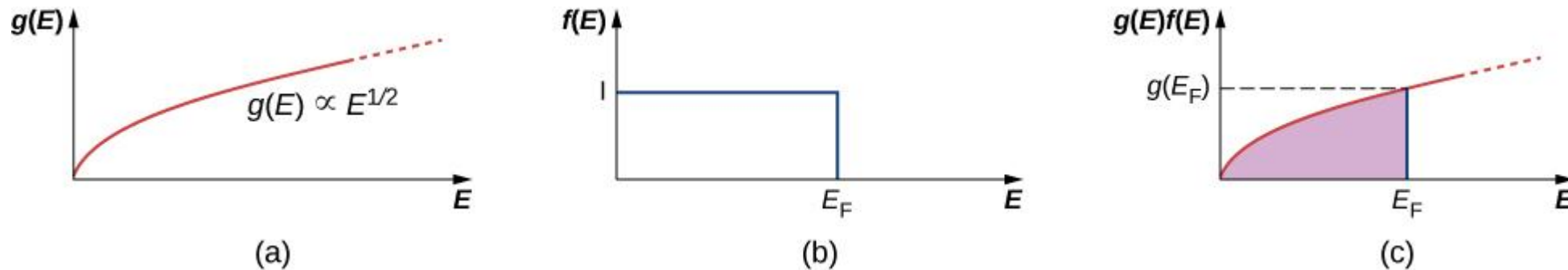


Wpływ temperatury na funkcję rozkładu Fermiego-Diraca



Model elektronów swobodnych w metalach

$$T = 0K$$



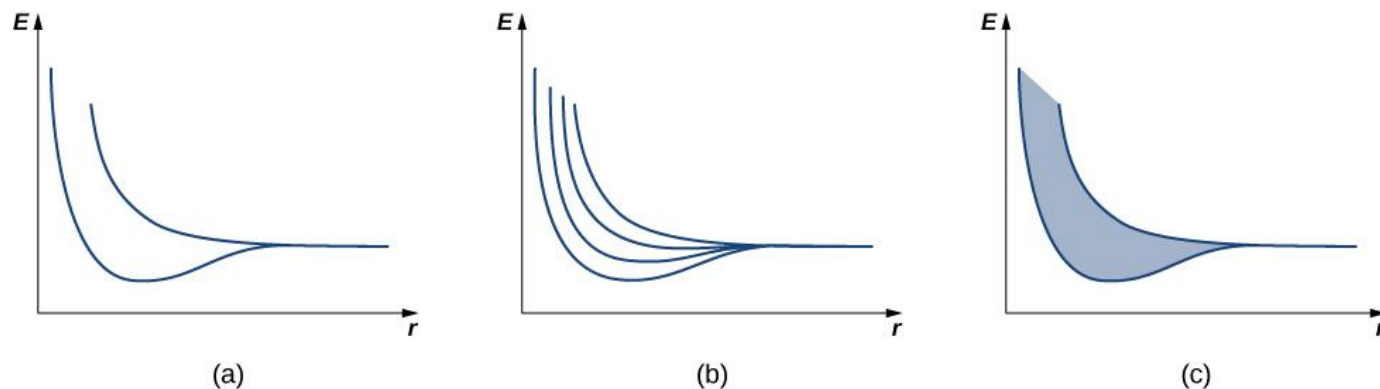
(a) Gęstość stanów gazu swobodnych elektronów. (b) Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu w temperaturze $T=0K$. (c) Gęstość obsadzonych stanów w temperaturze $T=0K$.

Gęstość obsadzonych stanów gwałtownie maleje dla energii Fermiego E_F !!!

Teoria pasmowa ciał stałych

Rozważmy dwa identyczne atomy wodoru, na tyle oddalone od siebie, że nie ma między nimi żadnego oddziaływania.

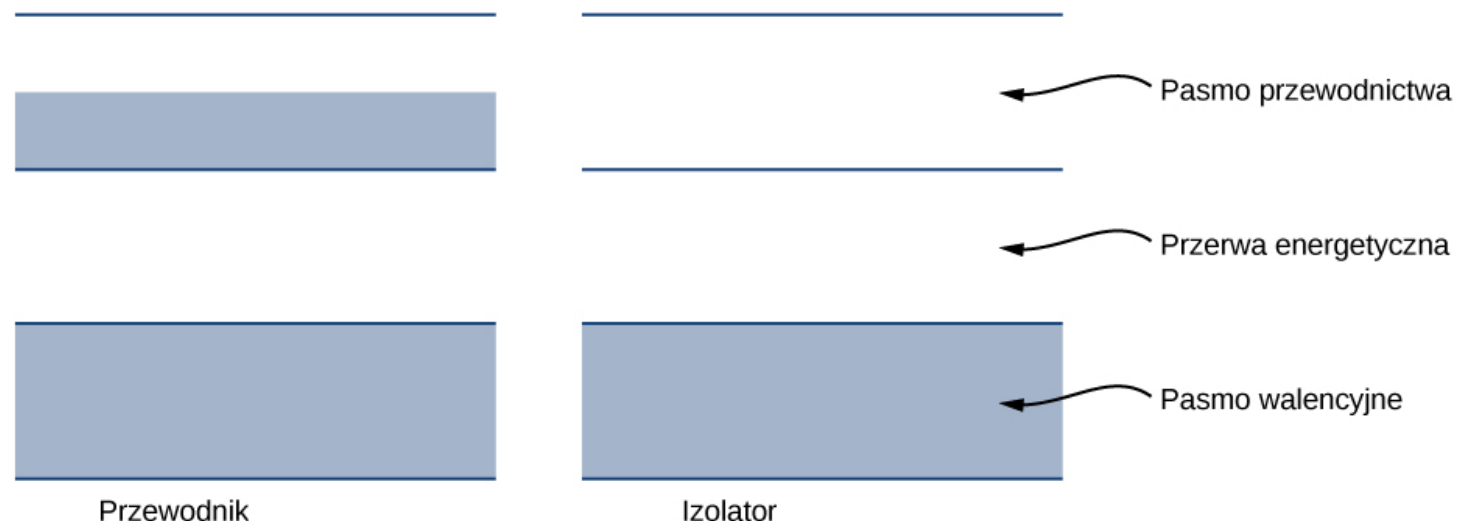
Następnie założmy, że w każdym z tych atomów elektron znajduje się w stanie podstawowym 1s o energii $-13,6\text{eV}$ (pomijamy spin). Kiedy te dwa atomy zbliżymy do siebie, dwie funkcje falowe z dwóch atomów nakładają się i z powodu zakazu Pauliego nie mogą już reprezentować tego samego stanu. To powoduje rozszczepienie początkowo jednakowych energii na dwa różne poziomy energetyczne. Dla N atomów każdy poziom izolowanego atomu rozszczepi się na N poziomów



Zależność rozszczepienia poziomów energetycznych od średniej odległości między
(a) dwoma atomami,
(b) czterema atomami i (c) dużą liczbą atomów. Przy dużej liczbie atomów powstaje pasmo energetyczne (energia wewnątrz pasma zmienia się w sposób ciągły).

Teoria pasmowa ciał stałych

<https://openstaxcollege.org/l/21bandstructure>



Półprzewodnik ma strukturę energetyczną podobną do izolatora, lecz ze stosunkowo małą przerwą energetyczną (ok. 1eV) między najwyższym pasmem całkowicie zapełnionym a kolejnym całkowicie pustym.

Teoria pasmowa ciał stałych - metale

Najniższy poziom na dnie częściowo wypełnionego pasma energetycznego metalu odpowiada energii $E = 0$.

Najwyższy obsadzony poziom częściowo wypełnionego pasma energetycznego metalu dla temperatury $T = 0K$ nazywa się **poziomem Fermiego** i odpowiada energii zwanej **energiją Fermiego** oraz prędkości elektronu zwanej **prędkością Fermiego**.

Pierwiastek	Energia Fermiego (eV)
<i>Al</i>	11,7
<i>Cu</i>	7
<i>Fe</i>	11,1

Model elektronów swobodnych w metalach

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

Elektron w sześcianie o krawędzi L

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z), \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z), \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = E \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$$

Obliczanie energii Fermiego

Energia Fermiego dla danego materiału jest energią stanu kwantowego, którego prawdopodobieństwo obsadzenia przez elektron wynosi $\frac{1}{2}$.

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{\pi V}{2} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} = \frac{8\sqrt{2}V\pi m^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$$

$$n = \int_0^{E_F} \frac{g(E)}{V} dE = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

$$E_F = \left(\frac{3}{16\sqrt{2}\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} n^{2/3} = \frac{0,121h^2}{m} n^{2/3}$$

n — **koncentracja** czyli liczba elektronów przewodnictwa przypadających na jednostkę objętości w metalu

Rozkład Fermiego-Diraca dla półprzewodników

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)+1} \approx \exp\left(-\frac{(E-E_F)}{kT}\right)$$

$$(E - E_F) \gg kT$$

E_F - energia Fermiego (potencjał chemiczny)

Półprzewodniki

Półprzewodniki dzieli się na samoistne i domieszkowane. Przewodnictwo samoistne półprzewodnika związane jest z ruchem elektronów w paśmie przewodnictwa i dziurami w paśmie walencyjnym.

Gęstość prądu płynącego w półprzewodniku **samoistnym** jest sumą algebraiczną gęstości prądu elektronowego (indeks e) i dziurowego (indeks d):

$$\mathbf{j} = q_e n_e \mathbf{v}_e + q_d n_d \mathbf{v}_d \quad (q_e = q_d = e)$$

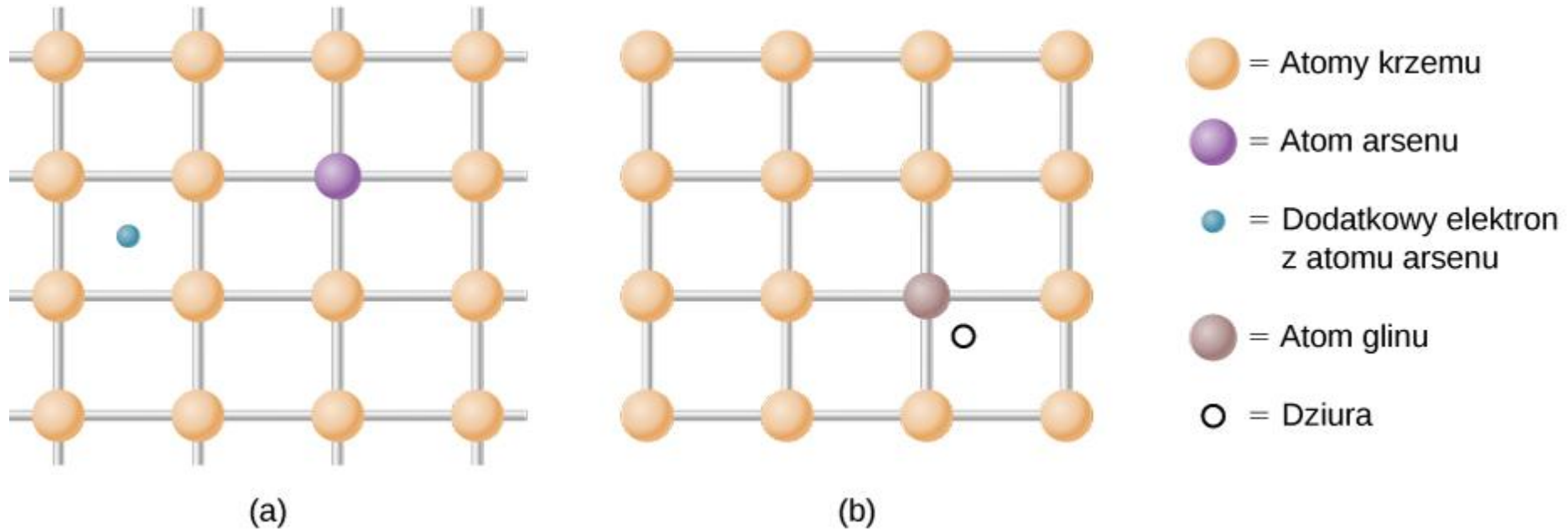
Koncentracje elektronów n_e i dziur n_d są jednakowe i szybko rosną wraz ze wzrostem temperatury:

$$n_e = n_d = n = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_w}{2kT}\right)$$

$$\mathbf{j} = \overbrace{n e (u_e + u_d)}^{\sigma} \mathbf{E} \quad \rightarrow \quad \sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_w}{2kT}\right)$$

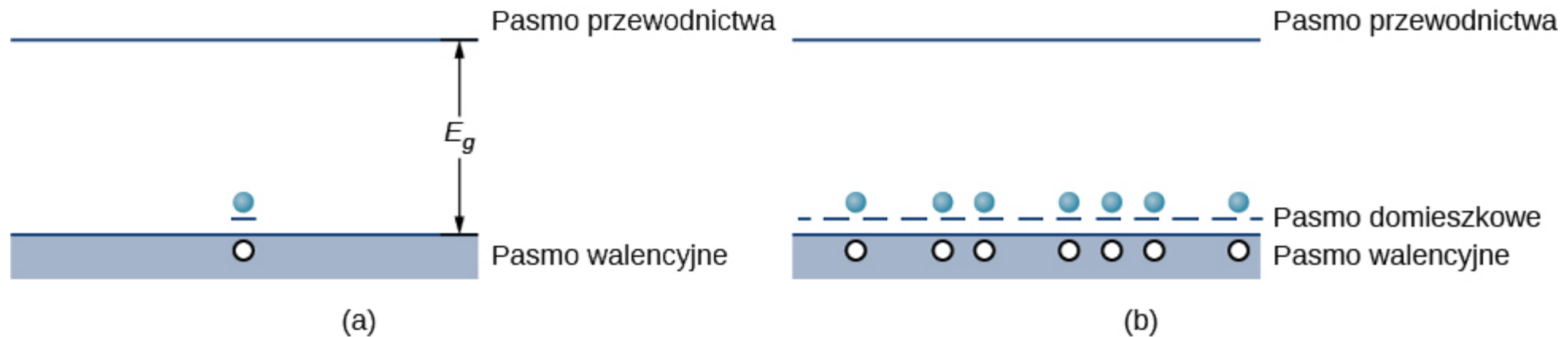
u_e/u_d - ruchliwość elektronów/dziur ($u = \frac{v}{E}$), σ – przewodność elektryczna właściwa

Półprzewodniki domieszkowane



(a) Domieszka donorowa; (b) domieszka akceptorowa. Wprowadzanie domieszek donorowych i akceptorowych do kryształu półprzewodnika znacząco zmienia jego właściwości elektronowe.

Półprzewodniki domieszkowane



- (a) Elektron z pasma walencyjnego jest wzbudzony do pustego stanu powstałego przy domieszce akceptorowej.
(b) Tworzenie poziomego domieszkowego w półprzewodniku typu p

Półprzewodniki domieszkowane



(a) Dodatkowy elektron z domieszki donorowej wzbudzony do pasma przewodnictwa; (b) poziom domieszkowy w półprzewodniku typu n.

Właściwości elektryczne ciał stałych: opór właściwy

Dla jednorodnego i izotropowego przewodnika o przekroju poprzecznym S i długości l :

$$R = \rho_w \frac{l}{S}$$

ρ_w – opór właściwy (rezystancja)

$\frac{1}{\rho_w} = \gamma$ - przewodność właściwa (konduktywność)

Temperaturowy współczynnik oporu α

$$\alpha = \frac{1}{\rho_w} \frac{d \rho_w}{dT}$$

Materiał (w temp. pok.)	Konduktywność [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
Przewodniki (γ maleje ze wzrostem T)	
srebro	$6,4 \cdot 10^7$
miedź	$5,9 \cdot 10^7$
złoto	$4,1 \cdot 10^7$
Elektrolity (γ rośnie ze wzrostem T)	
stopiony NaCl	$3,7 \cdot 10^2$
Półprzewodniki (γ rośnie ze wzrostem T)	
german	2,2
Dielektryki	
szkło	$10^{-10} - 10^{-14}$
bursztyn	10^{-18}

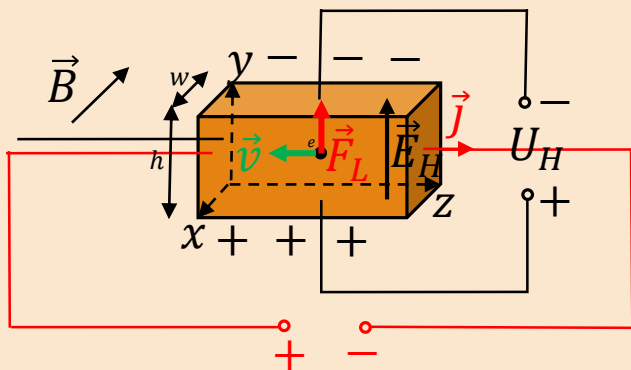
Właściwości elektryczne ciał stałych: koncentracja nośników ładunku

Jednorodne pole magnetyczne $\vec{B} = -B\vec{i} \neq 0$:

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B})$$

$$qE_H = qvB \quad \rightarrow \quad E_H = \underbrace{\left(\frac{1}{nq}\right)}_{R_H} jB$$

$$U_H = h E_H \quad \rightarrow \quad U_H = \frac{R_H}{w} IB \quad \rightarrow \quad R_H = \frac{wU_H}{IB}$$



Pomiar I, B, U_H i w umożliwia wyznaczenie
koncentracji n – liczby nośników ładunku na jednostkę
objętości!

Przykłady

Zad. 1.

Wyznacz konfigurację i energię stanu podstawowego ośmiu elektronów uwięzionych w dwuwymiarowej nieskończonej studni potencjału (model dla elektronów swobodnych w metalu) o wymiarach $L_x = L_y = L$. Ile będzie wynosić energia takiego układu w pierwszym stanie wzbudzonym?

Zad. 2.

Oblicz prawdopodobieństwo obsadzenia stanów elektronowych w metalu o $0,3eV$ poniżej i powyżej energii Fermiego dla temperatury materiału równej $700K$.

Zad. 3.

Wyprowadź zależność gęstości stanów od energii dla gazu elektronów swobodnych w przypadku trójwymiarowym.

Literatura

1. D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 5, PWN 2009 lub inne wydania
2. I. W. Sawieliew, Wykłady z fizyki Tom 3, PWN, W-wa 1998 lub inne wydania
3. William Moebbs et. al., Fizyka dla szkół wyższych, tom 3
<https://openstax.org/details/books/fizyka-dla-szkół-wyższych-polska>