Wykład II

Model atomu Bohra



Postulaty Bohra

- **Elektrony poruszają się wokół jądra po orbitach stacjonarnych.**
- **Atom emituje promieniowanie, gdy elektron przechodzi z jednej orbity stacjonarnej na drugą.**
- **Częstotliwość promieniowania jest dana wzorem**

$$hf = E_m - E_n$$

$h = 6.63 \cdot 10^{-34} Js$

gdzie E_m, E_n oznaczają energie tych stanów;

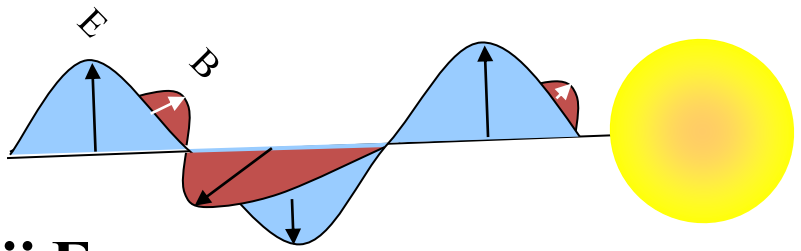
- **Moment pędu elektronu jest skwantowany**

$$m_e v r = n\frac{h}{2\pi}$$

Promieniowanie elektromagnetyczne

Dualizm korpuskularno-falowy światła

- **Fala elektromagnetyczna**



- **Strumień fotonów o energii E_F :**

$$E_F = \frac{hc}{\lambda}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 m/s$$

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$$

Światło jest absorbowane przez półprzewodnik, gdy

$$E_F = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g$$

E_g – przerwa wzbroniona, dla każdego półprzewodnika inna. Dla krzemu 1.1eV

Energia fotonu i długość fali

$$E(J) = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} J \cdot s \cdot 3 \cdot 10^{8} m/s}{\lambda} = \frac{19.89 \cdot 10^{-26} J \cdot m}{\lambda} = \frac{19.89 \cdot 10^{-17} J \cdot nm}{\lambda}$$

$$E(eV) = \frac{E(J)}{1.6 \cdot 10^{-19}} = \frac{19.89 \cdot 10^{-17} eV \cdot nm}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \lambda} = 1243 \frac{eV \cdot nm}{\lambda\,(nm)}$$

Fale materii

■ Dualizm falowo-cząstkowy fali elektromagnetycznej.

- **W zjawiskach takich jak dyfrakcja czy interferencja fala elektromagnetyczna wykazuje typowe własności falowe.**

- **W zjawiskach takich jak promieniowanie rentgenowskie, efekt Comptona czy efekt fotoelektryczny fala elektromagnetyczna wykazuje naturę korpuskularną, tzn. jest strumieniem cząstek zwanych fotonami.**

■Hipoteza de Broglie'a .

W 1924 roku L. de Broglie założył, że dualizm cząstkowo - falowy jest własnością charakterystyczną nie tylko dla fali elektromagnetycznej, ale również dla cząstek o masie spoczynkowej różnej od zera. Oznacza to, że cząstki takie jak np. elektrony powinny również wykazywać własności falowe. Fale te nazwał on falami materii. Założył, że długość fal materii określona jest tym samym związkiem, który stosuje się do fotonów.

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Zasada nieoznaczoności Heisenberga

- **Fizyka klasyczna**
  - **Dokładność pomiaru jest zdeterminowana jedynie jakością aparatury pomiarowej**
  - **Nie ma teoretycznych ograniczeń na dokładność z jaką mogą być wykonane pomiary**

- **Mechanika kwantowa**
  - **Obowiązuje zasada nieoznaczoności: pewnych wielkości fizycznych nie można zmierzyć równocześnie z dowolną dokładnością**

Funkcja falowa

Zgodnie z hipotezą de Broglie'a, cząstki takie jak elektron czy proton, mają własności falowe.

Stan cząstki kwantowej w mechanice kwantowej opisuje tzw. funkcja falowa Ψ(x,t) , która:

- **zawiera w sobie wszystkie informacje o obiekcie (np. cząstce).**
- **w ogólnym przypadku jest funkcją zespoloną współrzędnych przestrzennych oraz czasu.**
- **musi być funkcją ciągłą, a także musi mieć ciągłą pochodną.**
- **kwadrat modułu funkcji falowej**

$$\left|\psi\right|^2 = \psi^* \psi$$

jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w chwili *t* w pewnym punkcie przestrzeni

$$p = \left|\Psi\right|^2 \Delta V \Rightarrow \int_V \left|\Psi^2\right| dV = 1$$

Równanie Schrödingera zależne od czasu

Mechanika klasyczna

Energia

$$E = E_k + E_p$$

Mechanika kwantowa

Operator Hamiltona

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\mathbf{r}, t)$$

Stacjonarne równanie Schrödingera

Funkcję falową, Ψ dla danej cząstki, lub bardziej złożonego układu fizycznego, otrzymujemy rozwiązując równanie różniczkowe nazywane równaniem Schroedingera.

Jeżeli energia potencjalna cząstki U nie zależy od czasu, to równanie Schrödingera jest równaniem niezależnym od czasu i nazywa się stacjonarnym równaniem Schrödingera.

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

Atom wodoru wg mechaniki kwantowej

Równanie Schrödingera

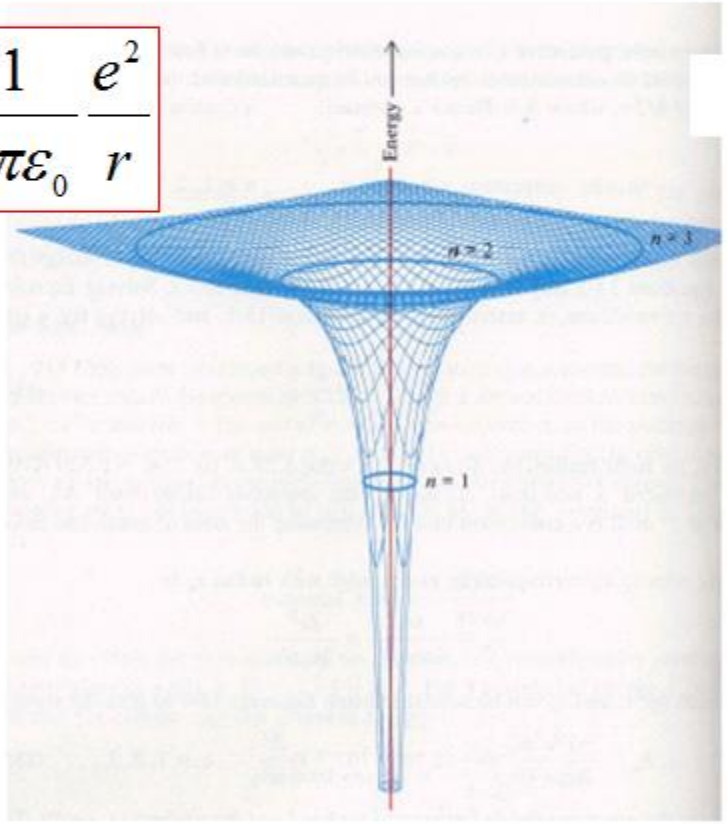
$$\hat{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

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

Równanie różniczkowe na pochodne cząstkowe z 3 niezależnymi współrz.

Energia potencjalna we współrzędnych sferycznych. →

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$



Rozwiązanie równania Schrödingera dla elektronu w atomie

Stan elektronu charakteryzowany jest poprzez skwantowane:

energię, wartość momentu pędu, rzut momentu pędu na wybrany kierunek oraz wartość rzutu własnego momentu pędu (spinu) elektronu na wybrany kierunek.

nazwa	symbol	wartość
główna liczba kwantowa	n	1, 2, 3, ...
poboczna liczba kwantowa	l	0, 1, 2, ... n-1
magnetyczna liczba kwantowa	m_l	od $-l$ do $+l$
spinowa liczba kwantowa	m_s	± 1/2

Funkcja falowa elektronu w atomie zgodnie z zakazem jest inna dla każdego elektronu

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s}$$

Atom wieloelektronowy

- **Atom zawierający więcej niż jeden elektron.**

- **Energie elektronu są teraz inne niż dozwolone energie w atomie wodoru. Związane jest to z odpychaniem pomiędzy elektronami. Zmienia to energię potencjalną elektronu.**

- **Dozwolone energie elektronu zależą od głównej liczby kwantowej *n* oraz w mniejszym stopniu od orbitalnej liczby kwantowej ℓ. Zależność od *l* staje się istotna dla atomów o dużej ilości elektronów.**

- **Każdy elektron zajmuje w atomie stan który jest opisany poprzez liczby kwantowe: n, ℓ, m_ℓ, m_s .**

Zakaz Pauliego

- **Ułożenie elektronów na kolejnych powłokach określone jest poprzez zakaz Pauliego:**

Elektrony w atomie muszą różnić się przynajmniej jedną liczbą kwantową, tzn. nie ma dwóch takich elektronów których stan opisywany byłby przez ten sam zestaw liczb kwantowych n, ℓ, m_ℓ oraz m_s.

- **Struktura elektronowa atomu złożonego może być rozpatrywana jako kolejne zapełnianie podpowłok elektronami. Kolejny elektron zapełnia kolejny stan o najniższej energii.**

- **O własnościach chemicznych atomów decydują elektrony z ostatnich podpowłok (podpowłok walencyjnych) odpowiedzialnych za wiązania chemiczne.**

Funkcja falowa elektronu w atomie Ψ_{n,l,m_l,m_s}

$n;\quad l = 0, 1, .. n-1;$
$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$
$m_s = \pm \frac{1}{2}$

$n = 1;\ l = 0; m_l = 0; m_s = \pm \frac{1}{2}$

$\Psi_{1,0,0,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{1,0,0,+\frac{1}{2}}$

Stan $1s^2$

2 stany do obsadzenia przez elektrony

Powłoka K

$n = 2;\ l = 0, 1;\ m_l = 0, \pm 1;\ m_s = \pm \frac{1}{2}$

$\Psi_{2,0,0,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{2,0,0,+\frac{1}{2}}$

Stan $2s^2$

2 stany do obsadzenia przez elektrony

$\Psi_{2,1,0,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{2,1,0,+\frac{1}{2}}$
$\Psi_{2,1,-1,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{2,1,-1,+\frac{1}{2}}$
$\Psi_{2,1,+1,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{2,1,+1,+\frac{1}{2}}$

Stan $2p^6$

6 stanów do obsadzenia przez elektrony

Powłoka L - 8 stanów

Funkcja falowa elektronu w atomie Ψ_{n,l,m_l,m_s}

$n = 3;\ l = 0, 1, 2;\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2;\ m_s = \pm \frac{1}{2}$

$\Psi_{3,0,0,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,0,0,+\frac{1}{2}}$

Stan $3s^2$

2 stany do obsadzenia przez elektrony

$\Psi_{3,1,0,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,1,0,+\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,1,-1,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,1,-1,+\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,1,+1,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,1,+1,+\frac{1}{2}}$

Stan $3p^6$

6 stanów do obsadzenia przez elektrony

$\Psi_{3,2,0,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,0,+\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,+1,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,+1,+\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,-11,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,-1,+\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,2,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,2,+\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,-2,-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{3,2,-2,+\frac{1}{2}}$

Stan $3d^{10}$

10 stanów do obsadzenia przez elektrony

Powłoka M - 18 stanów

Powłoki K, L, M, N…

n	1	2				3								
ℓ	0	0	1			0	1			2				
m_ℓ	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
m_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
N	2	8				18								

N : Liczba dozwolonych stanów

↑ obrazuje stan o $m_s = +1/2$

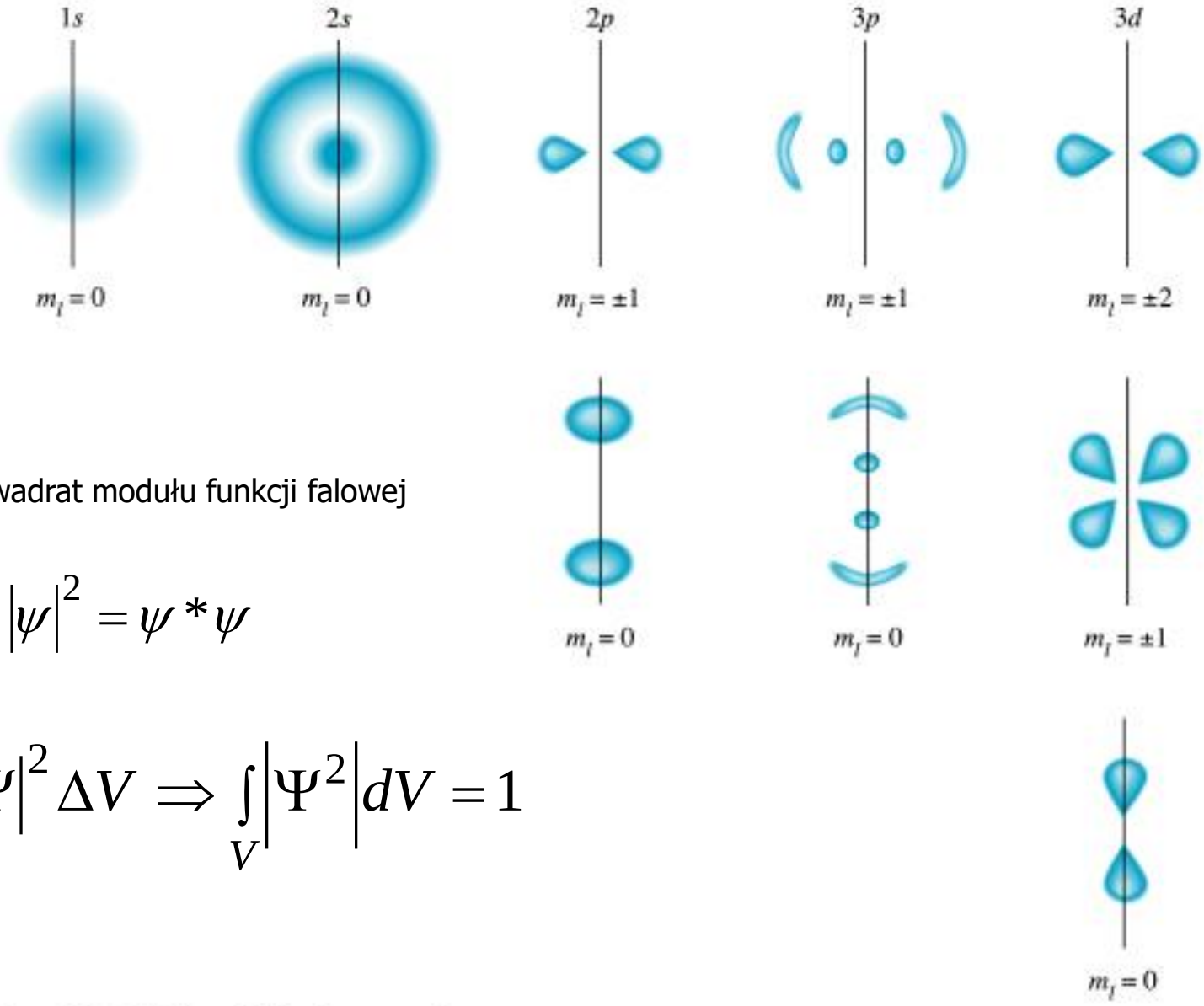
↓ obrazuje stan o $m_s = -1/2$

Reguła Hunda- elektrony wypełniając daną podpowłokę początkowo ustawiają swoje spiny równolegle

Węgiel ↓ ↓ | | | $1s^2 2s^2 2p^2$

.

Kwadrat modułu funkcji falowej - orbitale



Kwadrat modułu funkcji falowej

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi$$

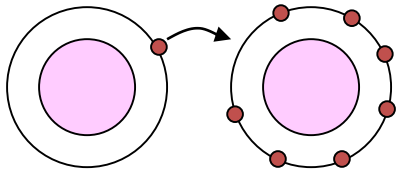
$$p = |\Psi|^2 \Delta V \Rightarrow \int_V |\Psi^2| dV = 1$$

Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

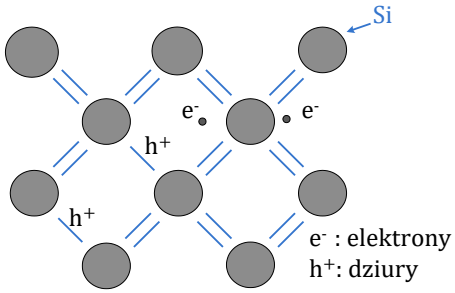
Wiązania chemiczne

Typy:

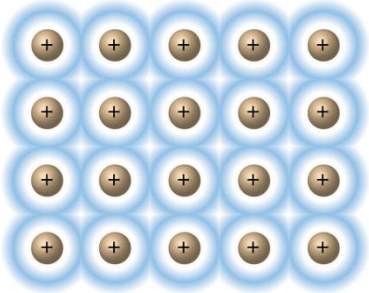
Wiązania jonowe



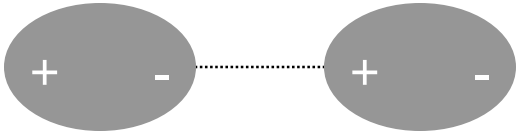
Wiązania kowalencyjne



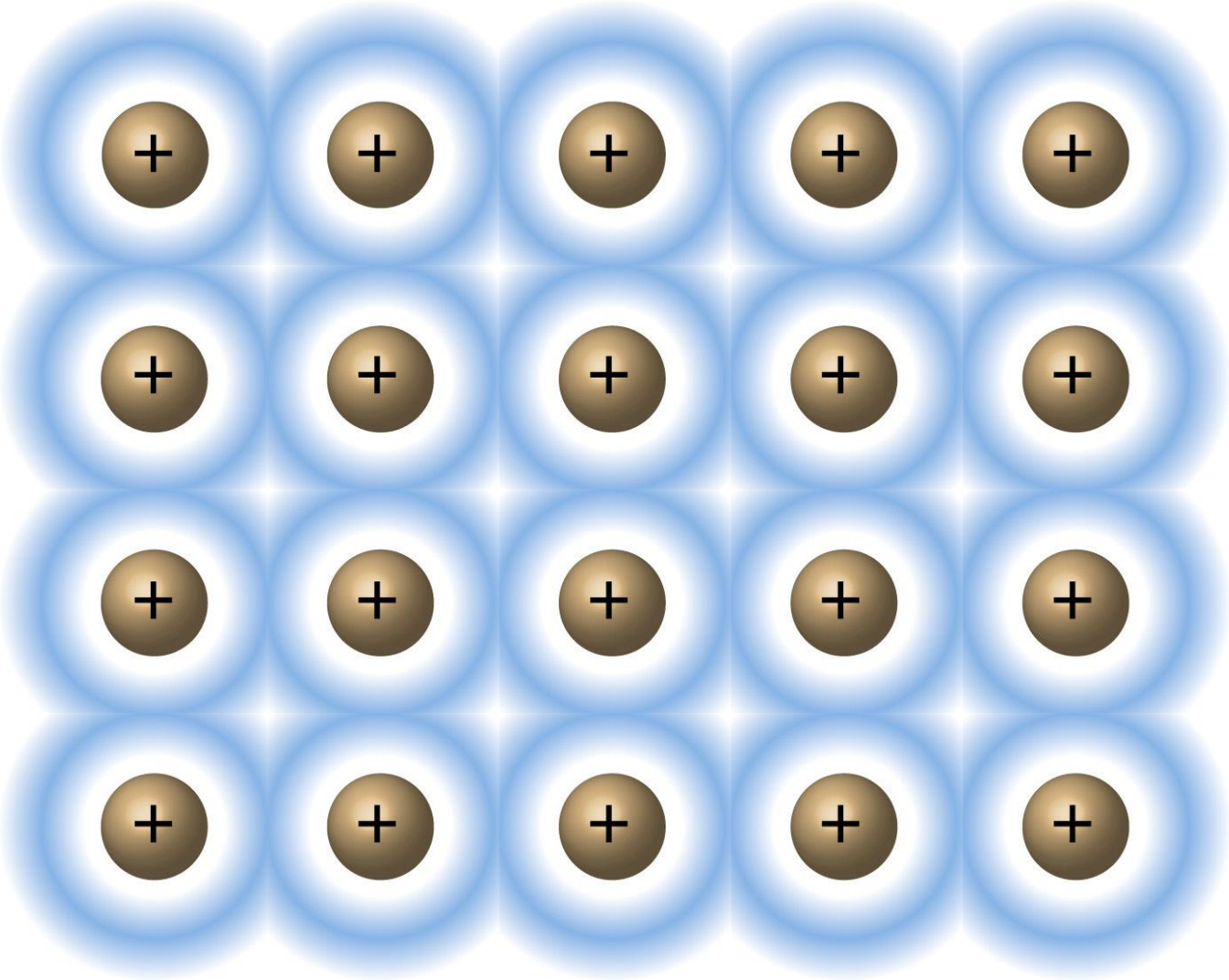
Wiązania metaliczne



Wiązania Van der Wallsa



METALE



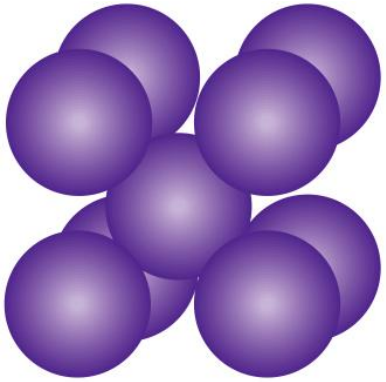
METALE

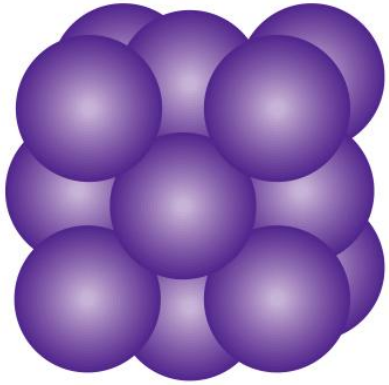
Najczęstsze struktury krystaliczne :

- heksagonalna,
- objętościowo centrowana (bcc)
- powierzchniowo centrowana (fcc)

bcc fcc

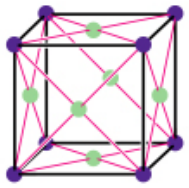
lk=8

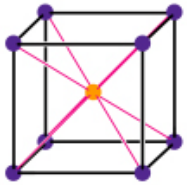


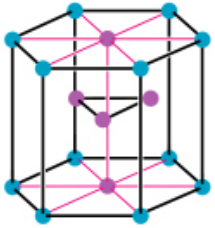


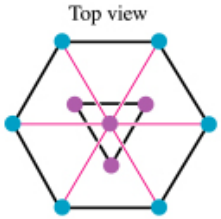
lk=12

(a) (b)









fcc bcc heksagonalna najgęstszego upakowania

1) Struktura regularna płasko centrowana **fcc** :
ABC – ABC
Ag, Au, Pt

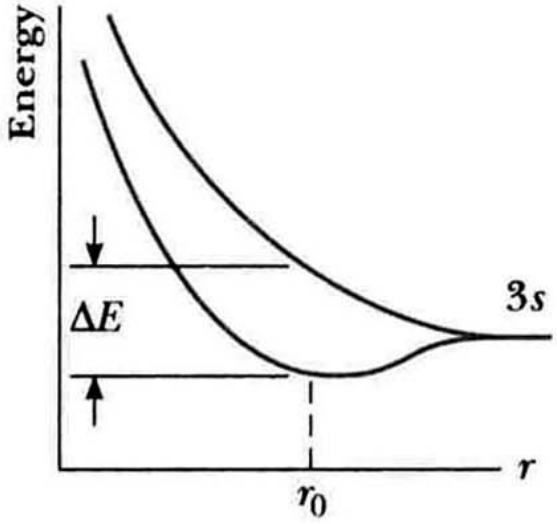
2) Struktura heksagonalna gęstego upakowania:
AB – AB;
Atom A (000), atom B (2/3, 1/3, 1/2)
Hg, Ti

3) Struktura regularna objętościowo centrowana **bcc**
Na, Li, K

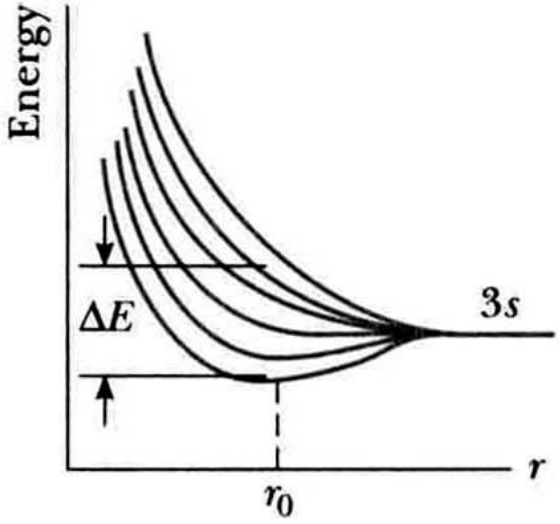
4) Struktura CsCl
Tak jak **bcc**, ale atom w środku sześcianu jest inny niż w narożach

METALE

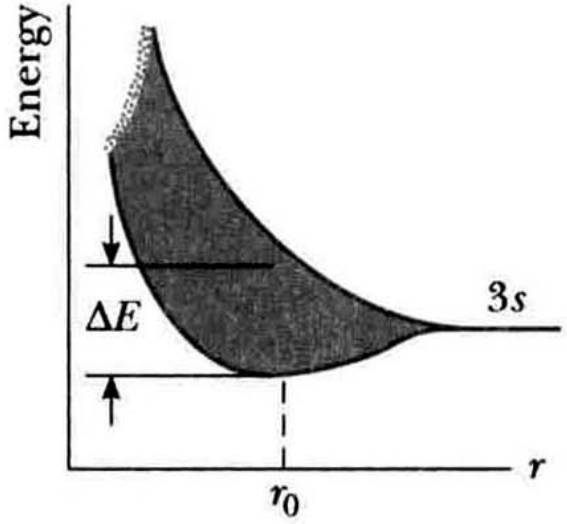
Dwa atomy



Sześć atomów



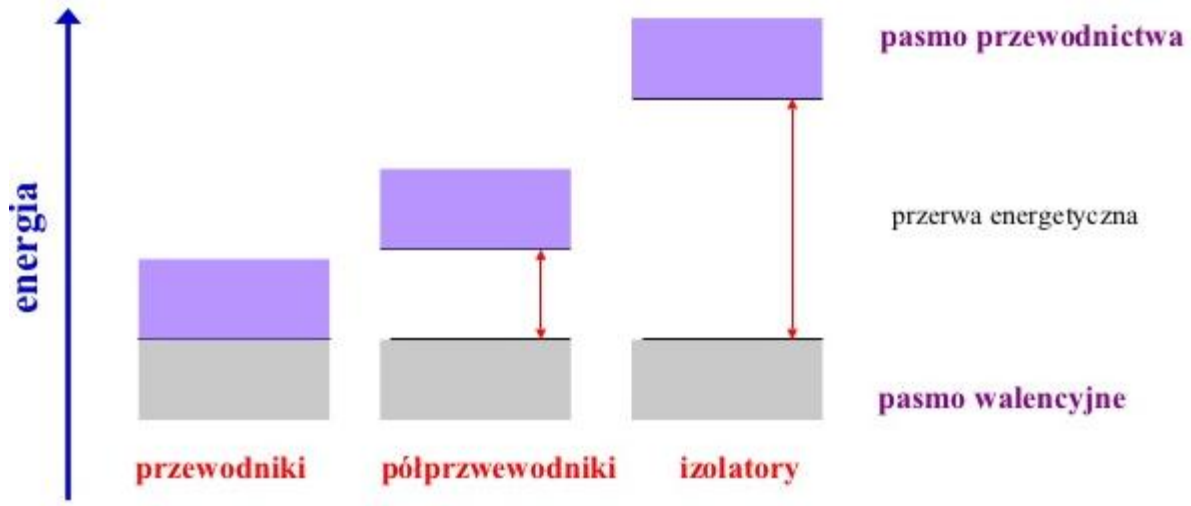
Ciało stałe
N~10^{23} atomów/cm^3



- **Zakaz Pauliego: elektrony w atomie muszą różnić się przynajmniej jedną liczbą kwantową tzn. nie ma dwóch takich elektronów których stan opisywany byłby przez ten sam zestaw liczb kwantowych n, ℓ, m_ℓ oraz m_s.**

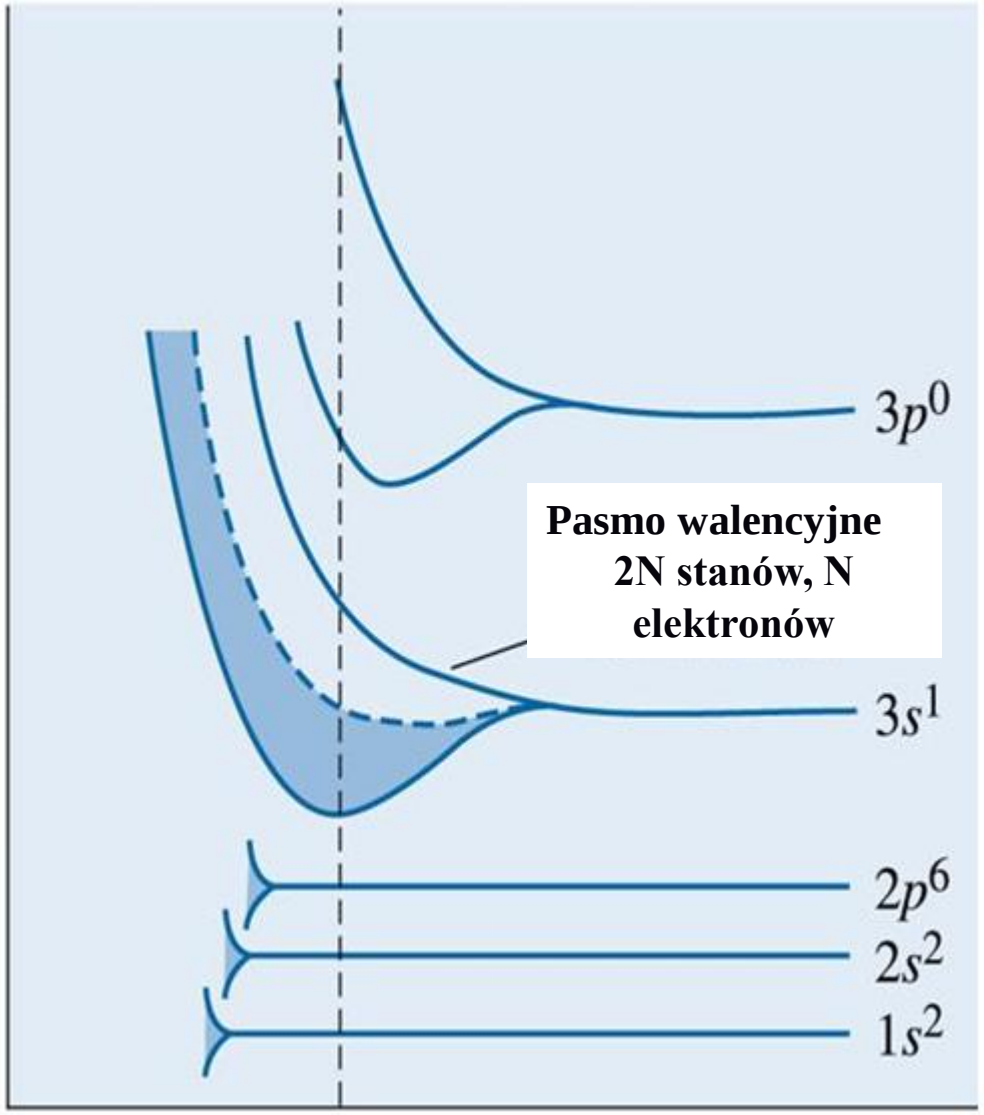
- **W zbiorze wzajemnie oddziałujących na siebie atomów nie ma dwóch elektronów o identycznych stanach energetycznych**

Rodzaje ciał stałych



- **W ciałach stałych istotnemu rozszczepieniu ulegają stany elektronów walencyjnych.**
- **Rozszczepione poziomy grupują się w pasma.**
- **Najwyższe pasmo obsadzone elektronami w niemetalach nazywa się pasmem walencyjnym.**
- **Sąsiednie wyższe pasmo nazywa się pasmem przewodnictwa.**
- **Obszar energii zawartej pomiędzy pasmami, niedozwolony dla elektronów nazywa się przerwą wzbronioną.**

Powstawanie pasm w krysztale sodu



Konfiguracja w izolowanym atomie Na:

$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^1$

Ne

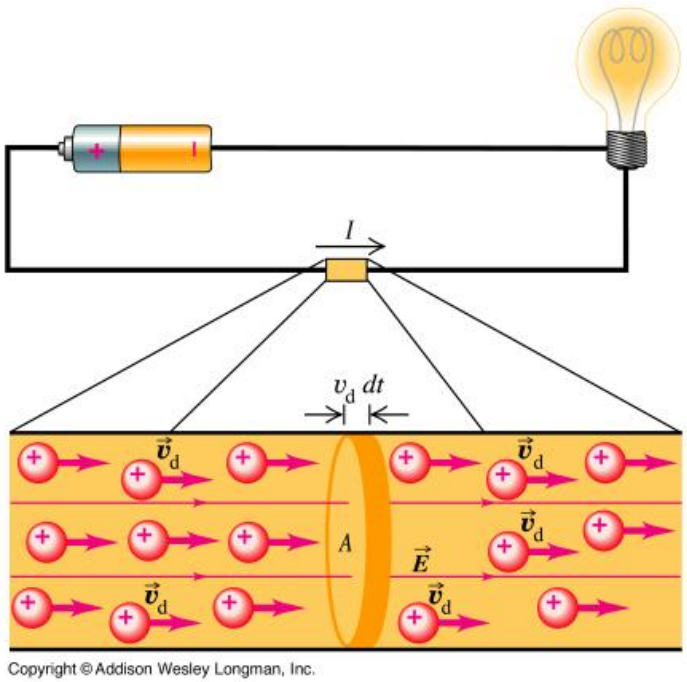
Kwantowy model elektronów swobodnych

(i) Elektrony są swobodne: elektrony walencyjne nie oddziałują ze sobą – tworzą gaz doskonały

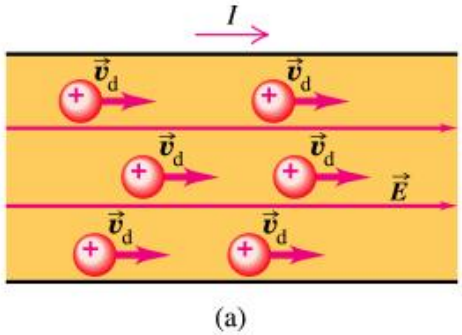
(ii) Przewodnictwo jest ograniczone zderzeniami z niedoskonałościami sieci krystalicznej (przybliżenie czasu relaksacji).

(iii) Elektrony są fermionami: podlegają statystyce Fermiego-Diraca

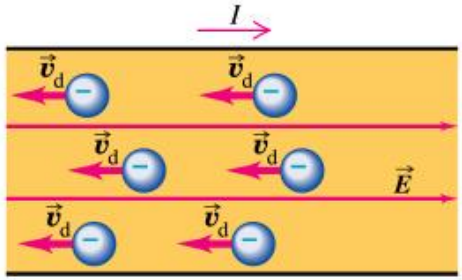
Prąd elektryczny



Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.



(a)



(b)

Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

Prawo Ohma

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$$

$$\sigma = qn\mu$$

Ruchliwość

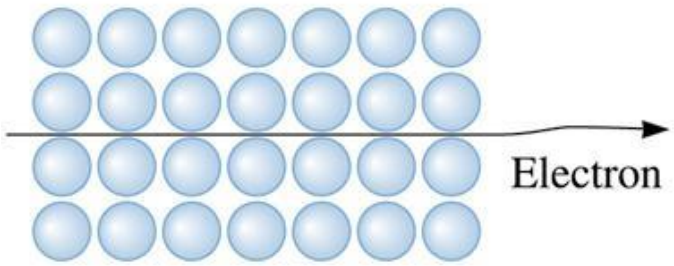
Przewodność właściwa

$$\rho = 1/\sigma$$

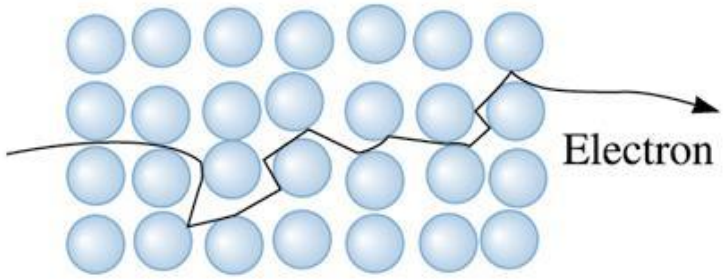
Rezystancja właściwa

$$I = \vec{j} \cdot \vec{A}$$

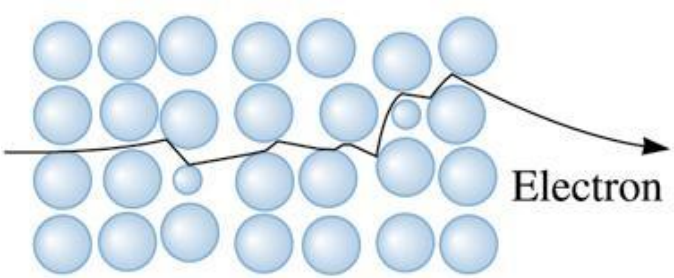
Transport elektronów w metalu



(a)



(b)



(c)

a) Elektron w perfekcyjnym krysztale
b) Elektron w krysztale w skończonej temp.
c) Elektron w krysztale zdefektowanym

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

$$\sigma = en\mu$$

Przewodność właściwa

Rezystancja właściwa

$$\rho = 1/\sigma$$

$$\mu = \frac{v}{E}$$

Prędkość elektronu

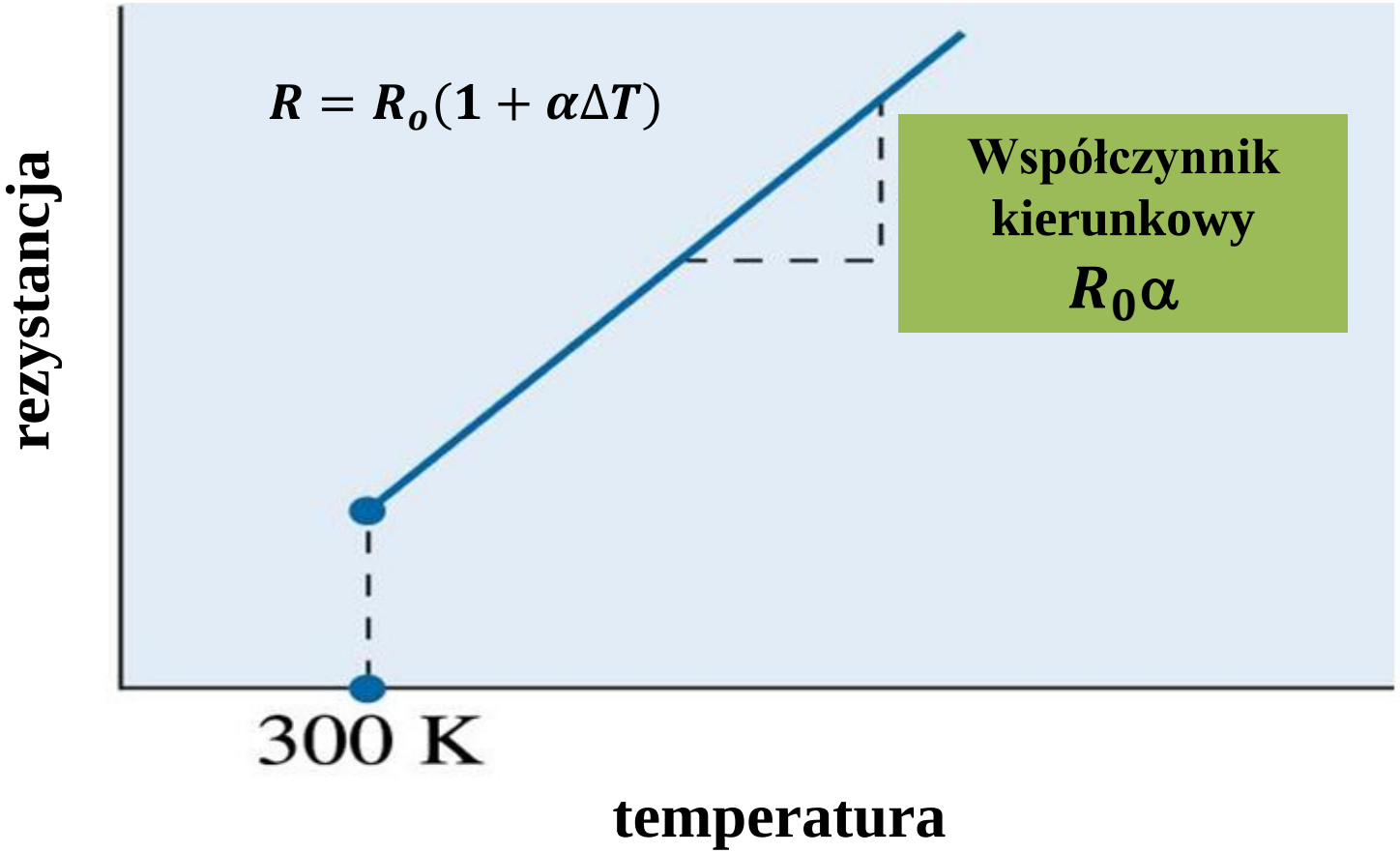
Ruchliwość

Natężenie pola elektrycznego

Współczynnik temperaturowy rezystancji

Wraz ze wzrostem temperatury ruchliwość μ maleje, wtedy przewodność właściwa maleje a rezystancja właściwa ρ rośnie i rośnie rezystancja R:

$$\sigma(T) = en\mu(T) \qquad \rho = 1/\sigma \qquad R = \rho\frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A}$$

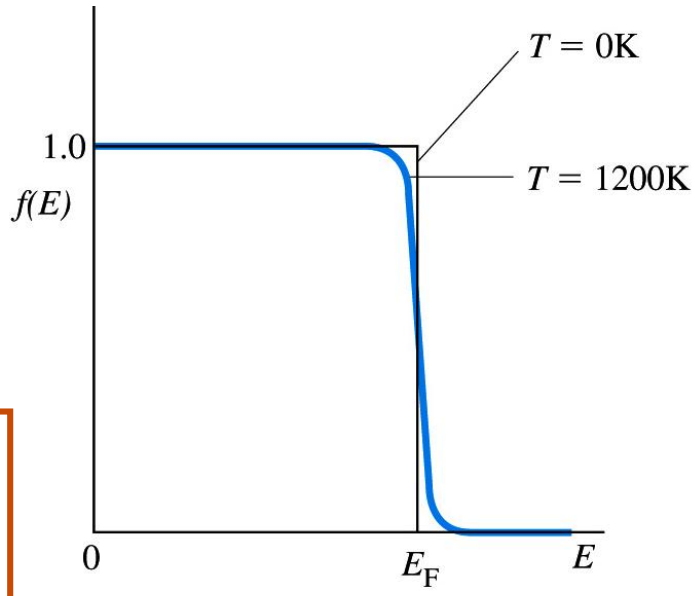


Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca

Elektrony są fermionami.

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu fermionem:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$



Dla T = 0 K, f(E) = $\begin{cases} 1 & E < E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases}$

- **W T=0 zapełnione są wszystkie stany o energiach poniżej E_F**
- **Dla dowolnej temperatury prawdopodobieństwo zapełnienia stanu o energii E_F wynosi 0.5:**

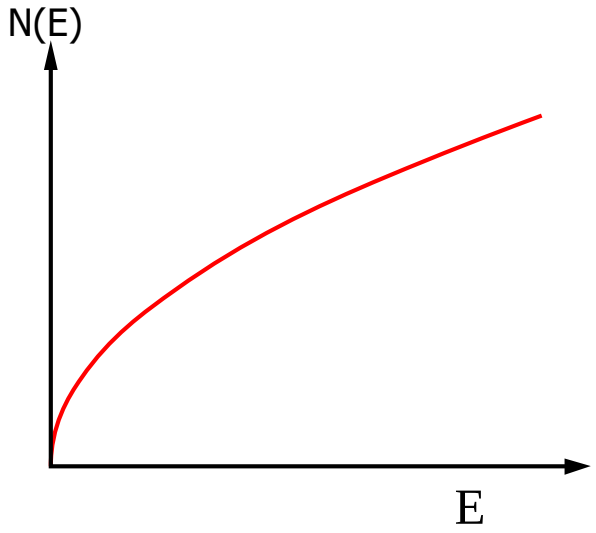
f(E) = 0.5 dla E = E_F

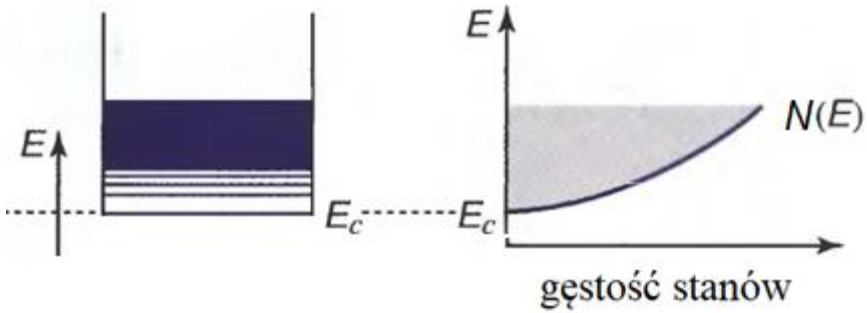
Gęstość stanów

Gęstość stanów N(E) jest to liczba stanów energetycznych na jednostkę objętości, których energia zawarta jest w przedziale od E do $E+dE$ wynosi:

$$N(E)dE = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}dE$$

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$$
$$\hbar = h/2\pi$$





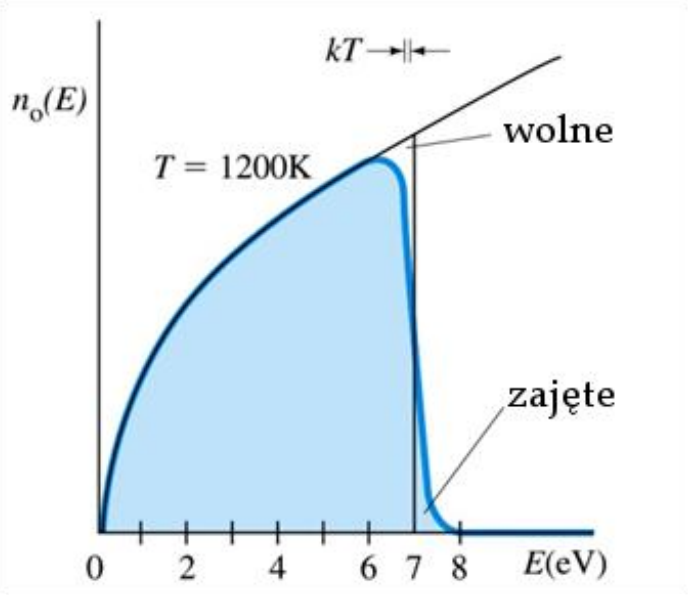
Koncentracja elektronów swobodnych w metalu

Aby obliczyć ilość elektronów w jednostce objętości o energiach od E do E+dE w stanie równowagi w temperaturze T, gęstość stanów należy pomnożyć przez funkcję Fermiego-Diraca:

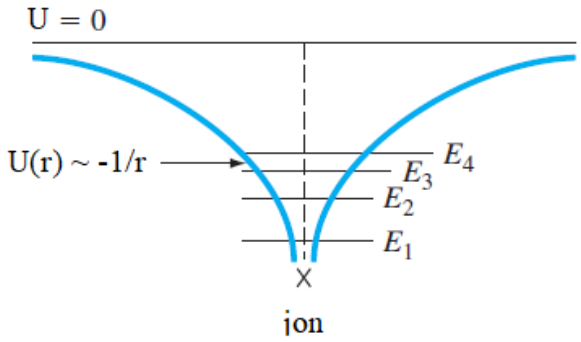
$$n_o(E)dE = N(E)\,f(E)dE = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3}\,\frac{E^{1/2}}{e^{(E-E_F)/kT}+1}\,dE$$

Koncentrację elektronów otrzyma się, jeśli doda się (scałkuje) te elementarne ilości z całego zakresu energii w pasmie:

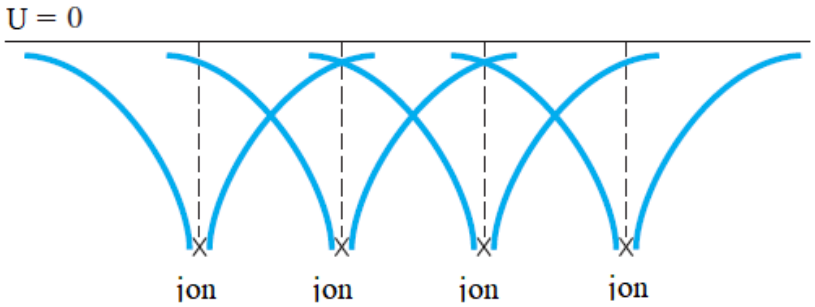
$$n = \int_0^{E_F} f(E)N(E)dE = \frac{16\sqrt{2}\pi\, m^{3/2}}{3h^3}E_F^{3/2}$$



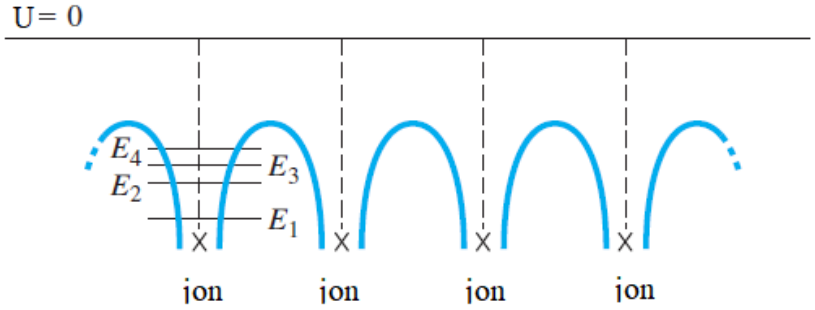
Energia potencjalna łańcucha monoatomowego



Energia potencjalna elektronu w izolowanym atomie

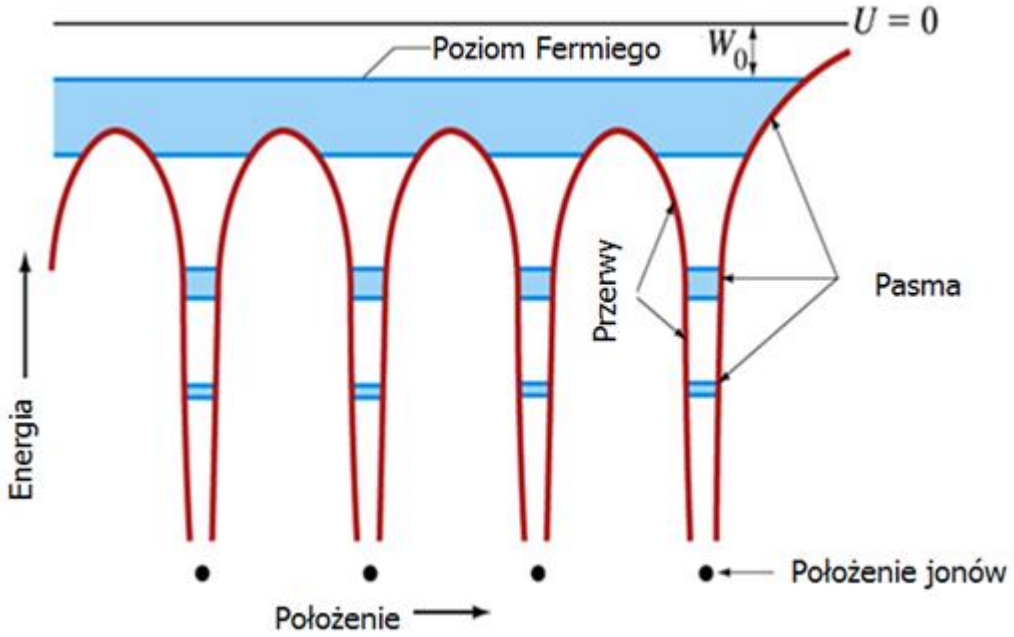


Przekrycie energii potencjalnej elektronu w krysztale jednowymiarowym



Wypadkowa energia potencjalna elektronu w krysztale jednowymiarowym

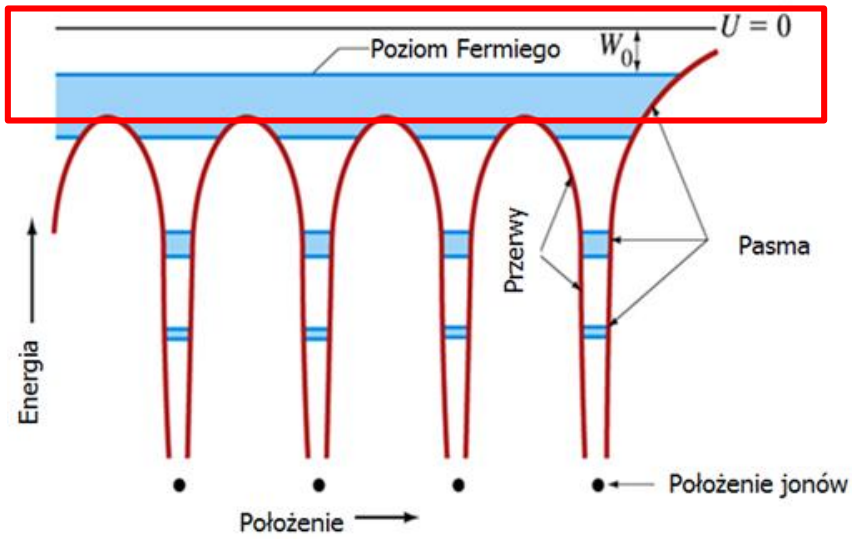
Model elektronów swobodnych w metalu

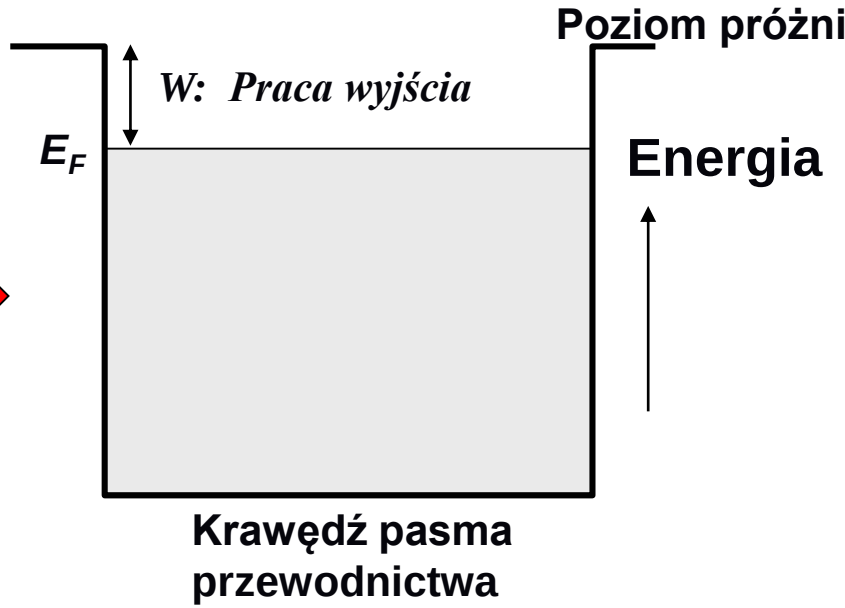


$$E_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3}{\pi}n\right)^{2/3}$$

- **Dla T = 0, wszystkie stany o energii poniżej energii Fermiego E_F są zapełnione elektronami, a wszystkie o energiach powyżej E_F są puste.**
- **Dowolnie małe pole elektryczne może wprawić w ruch elektrony z poziomu E_F dostarczając im energii $\Delta U = eEx$ prowadząc do bardzo dużego przewodnictwa elektrycznego.**
- **W temperaturach T > 0, elektrony są termicznie wzbudzane do stanów o energiach powyżej energii Fermiego.**

Parametry Fermiego dla el. swob. w metalu

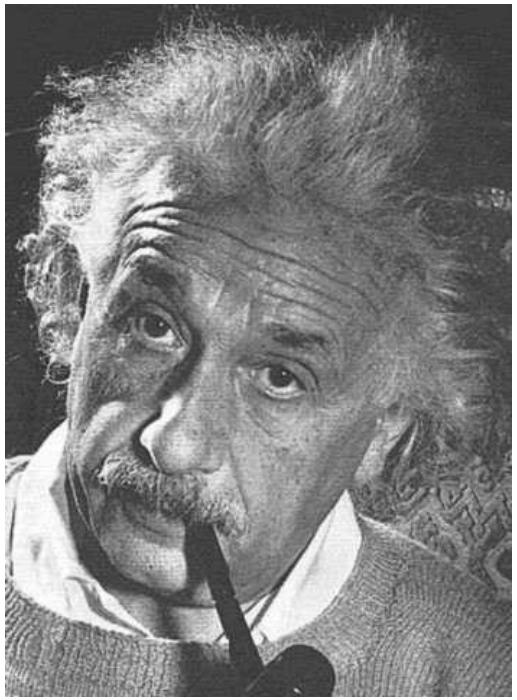




$$E_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3}{\pi}n\right)^{2/3}$$

metal	Koncentracja elektronów [10^{28} m^{-3}]	Energia Fermiego E_F [eV]	Praca wyjścia W [eV]
Na	2.65	3.24	2.35
Cu	8.47	7.00	4.44
Ag	5.86	5.49	4.3
Au	5.90	5.53	4.3
Fe	17.0	11.1	4.31
Al	18.1	11.7	4.25
Sn	14.8	10.2	4.38

Efekt fotoelektryczny

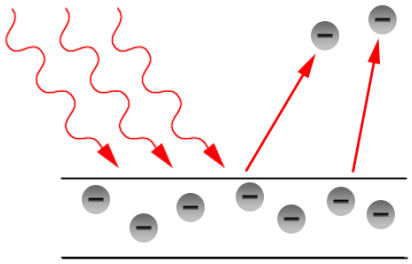


Nobel 1921

- **Fala elektromagnetyczna o częstotliwości *f* jest strumieniem fotonów, z których każdy posiada energię *E=hf***
- **Równanie opisujące efekt fotoelektryczny**

$$hf = \mathrm{W} + K_{max}$$

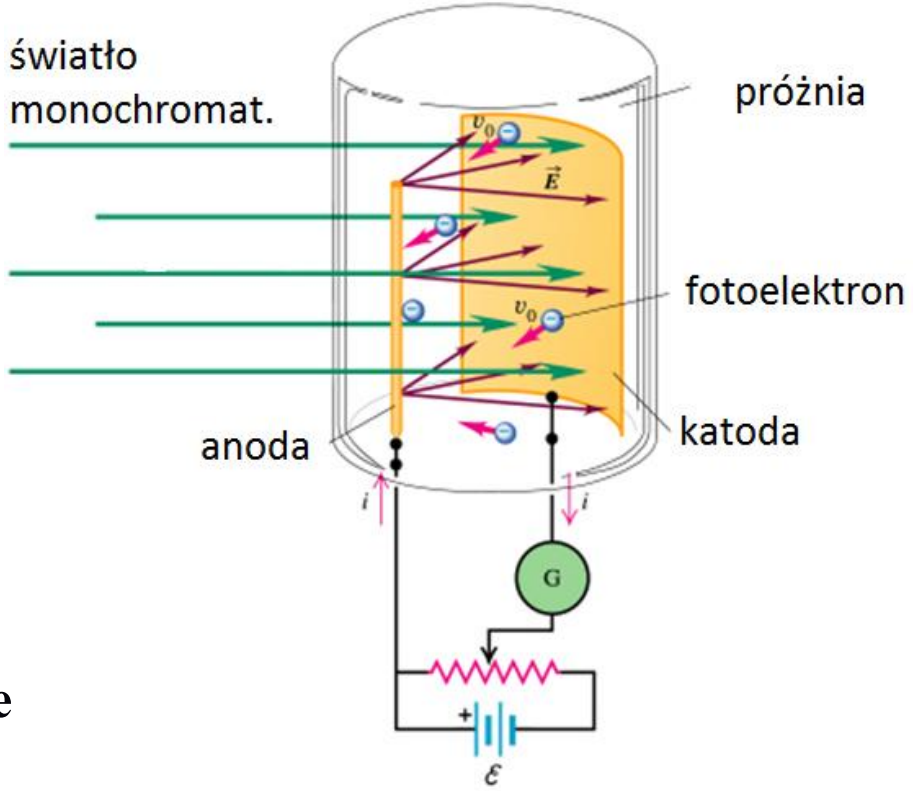
gdzie W – praca wyjścia elektronu, K_{max} – maksymalna energia kinetyczna elektronów



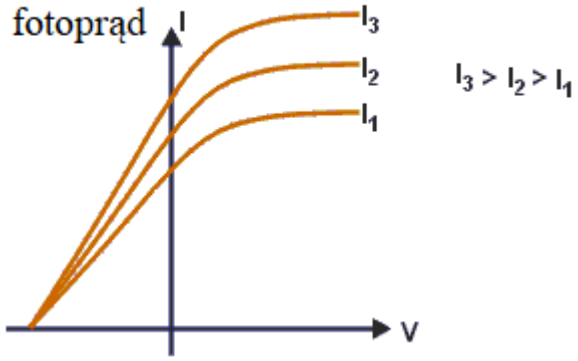
W wyniku absorpcji fotonu, elektron uzyskuje energię $E = hf$. Jeżeli energia ta jest większa od pracy wyjścia *W*, elektron może opuścić powierzchnię fotokatody.

Efekt fotoelektryczny

$$hf = W + K_{max}$$



- **W wyniku absorpcji fotonu, elektron uzyskuje energię *E=hf*. Jeżeli energia ta jest większa od pracy wyjścia *W*, elektron może opuścić powierzchnię katody. Jeśli dotrze do anody w układzie płynie prąd.**
- **Wraz ze wzrostem natężenia oświetlenia powierzchni katody (tzn. wzrostem ilości fotonów padających w jednostce czasu na jednostkę powierzchni katody) rośnie ilość elektronów emitowanych z powierzchni, a tym samym natężenie prądu nasycenia.**



Foton

$$E_f = hf = \frac{h}{\lambda}c \qquad \lambda = \frac{h}{E_f}c$$

stała Plancka $h = 6.63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$

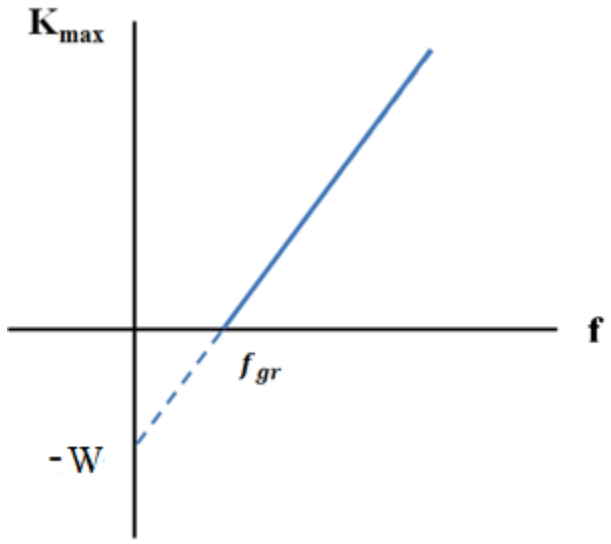
prędkość światła $c = 3 \cdot 10^8 m/s$

$$1eV = 1.6 \cdot 10^{-19} \mathrm{C} \cdot V = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

Jeśli energia fotonu jest wyrażona w eV to długość fali (w nm) jest równa:

$$\lambda(nm) = \frac{1240}{E_f(eV)}$$

$$\lambda(nm) = \frac{1240}{4eV} = 310nm \Rightarrow$$ **ultrafiolet**



Efekt fotoelektryczny

$$hf = K_{max} + W$$

$$K_{max} = hf - W$$

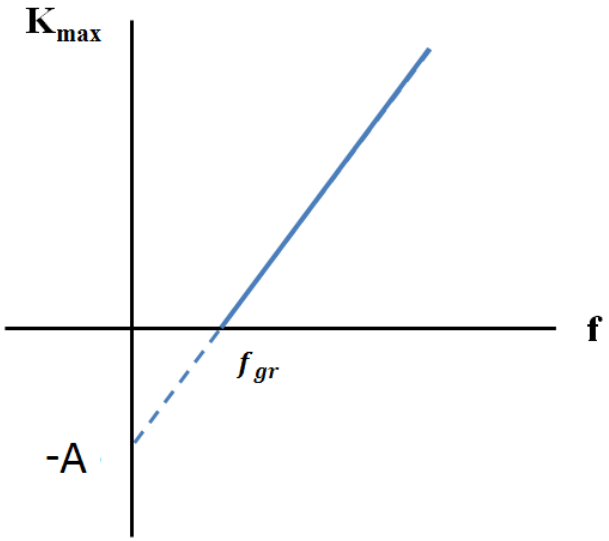
- **Maksymalna energia kinetyczna elektronów jest proporcjonalna do częstotliwości fali**

- **Fotoefekt występuje dla fali o częstotliwości powyżej pewnej granicznej, zależnej od rodzaju fotokatody (pracy wyjścia)**

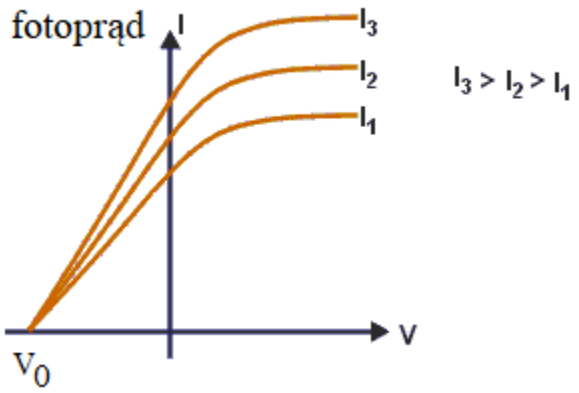
$$hf_{gr} > W$$

- **Zauważmy, że z ekstrapolacji wykresu $K_{max}\,(f)$ do przecięcia z osią K_{max} można wyznaczyć pracę wyjścia W.**

Efekt fotoelektryczny



$$K_{max} = hf - W$$



- **Różnicę energii pomiędzy energią fotonu a pracą wyjścia elektron unosi w postaci energii kinetycznej. Maksymalna energia kinetyczna zależy liniowo od częstotliwości fali. Aby zahamować elektron potrzebne jest napięcie, tym większe im większa jest częstotliwość fali.**

- **Napięcie hamowania nie zależy od natężenia oświetlenia**

$$eV_0 = K_{max}$$