

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

$$hf = E_m - E_n$$

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

gdzie E_m, E_n oznaczają energie tych stanów;

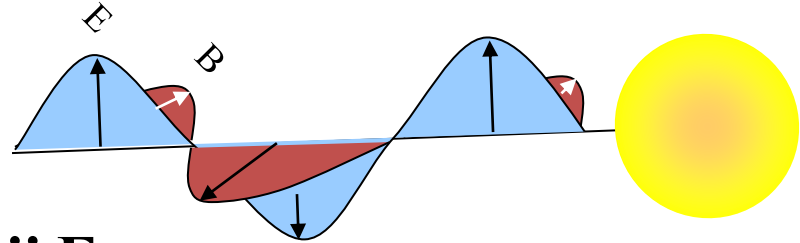
- Moment pędu elektronu jest skwantowany

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

Promieniowanie elektromagnetyczne

Dualizm korpuskularno-falowy światła

- Fala elektromagnetyczna
- Strumień fotonów o energii E_F :



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

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

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

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

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.

Własności falowe cząstki (lub innego obiektu) w mechanice kwantowej opisuje tzw. **funkcja falowa** $\Psi(\mathbf{x},t)$, która :

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

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

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

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

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

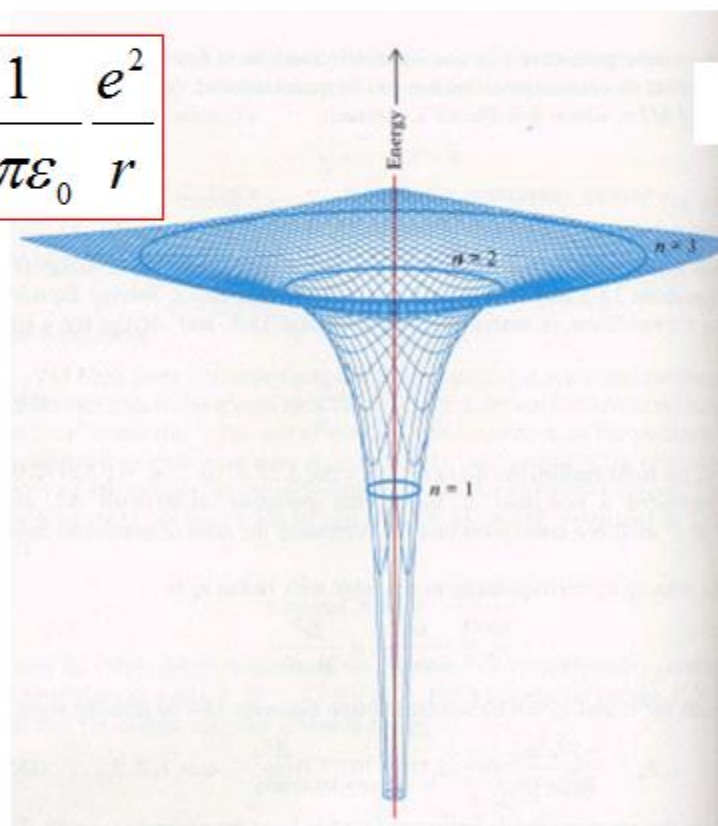
$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

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

Równanie różniczkowe na pochodne cząstkowe z 3 niezależnymi współrz.

Energia potencjalna we
współrzędnych
sferycznych.

$$\rightarrow V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$



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.

<u>nazwa</u>	<u>symbol</u>	<u>wartość</u>	Funkcja falowa elektronu w atomie zgodnie z zakazem jest inna dla każdego elektronu
główna liczba kwantowa	n	1, 2, 3, ...	Ψ_{n,l,m_l,m_s}
poboczna liczba kwantowa	l	0, 1, 2, ... $n-1$	
magnetyczna liczba kwantowa	m_l	od $-l$ do $+l$	
spinowa liczba kwantowa	m_s	$\pm 1/2$	

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}

$$n; \quad l = 0, 1, \dots, n - 1;$$

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

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

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_{1,0,0,-\frac{1}{2}} \\ \Psi_{1,0,0,+\frac{1}{2}} \end{array} \right\} \text{ Stan } 1s^2$$

2 stany do
obsadzenia
przez elektrony

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_{2,0,0,-\frac{1}{2}} \\ \Psi_{2,0,0,+\frac{1}{2}} \end{array} \right\} \text{ Stan } 2s^2$$

2 stany do
obsadzenia
przez elektrony

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_{2,1,0,-\frac{1}{2}} \\ \Psi_{2,1,0,+\frac{1}{2}} \\ \Psi_{2,1,-1,-\frac{1}{2}} \\ \Psi_{2,1,-1,+\frac{1}{2}} \\ \Psi_{2,1,+1,-\frac{1}{2}} \\ \Psi_{2,1,+1,+\frac{1}{2}} \end{array} \right\} \text{ Stan } 2p^6$$

6 stanów do
obsadzenia
przez elektrony

Powłoka K

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

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

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

Stan $3p^6$

6 stanów do
obsadzenia
przez elektrony

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

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

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

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

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

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

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

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

Stan $3d^{10}$

10 stanów do
obsadzenia
przez elektrony

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

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

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

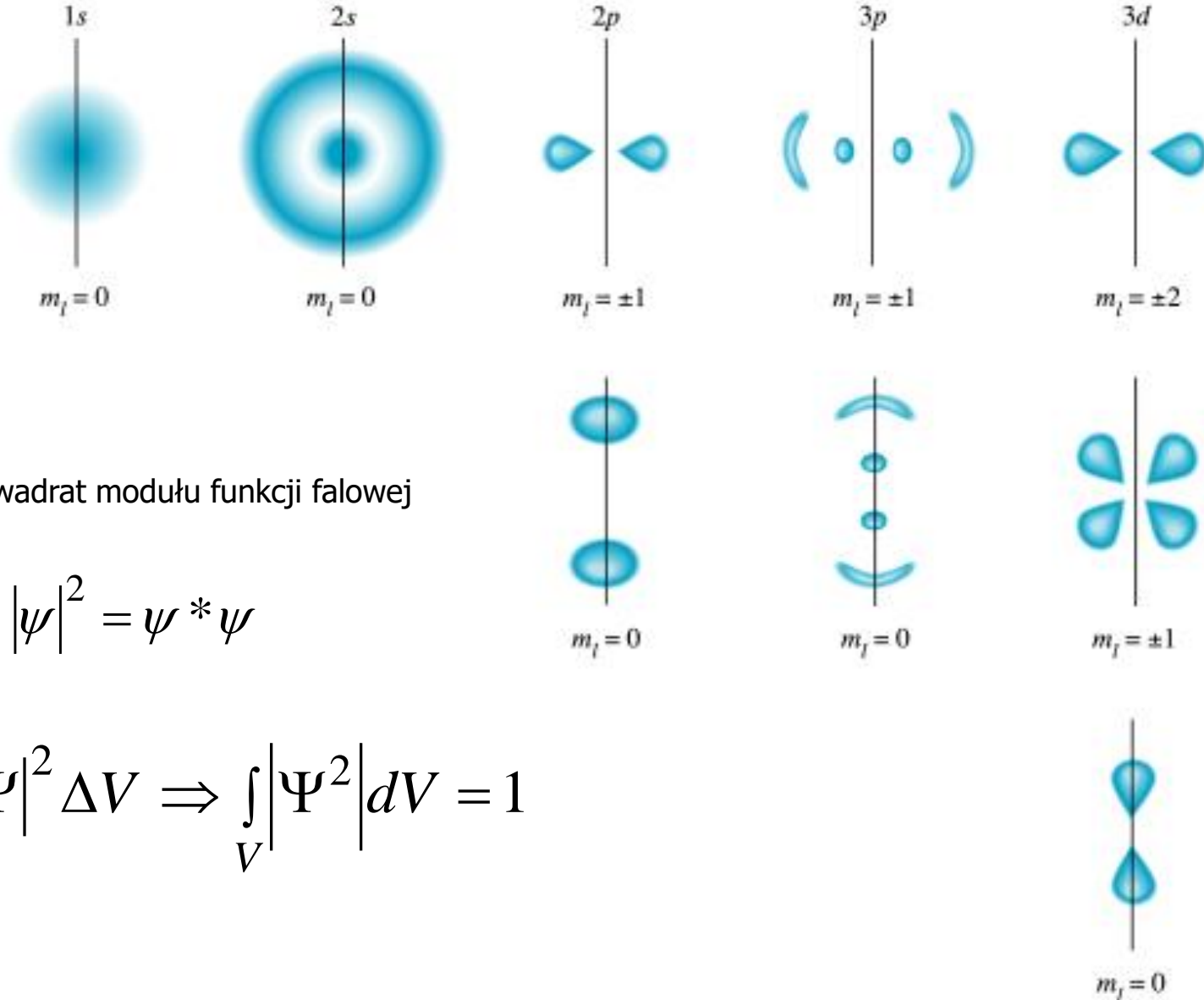
$$\Psi_{3,2,2,+\frac{1}{2}}$$

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

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

Powłoka M - 18 stanów

Kwadrat modułu funkcji falowej - orbitale



Kwadrat modułu funkcji falowej

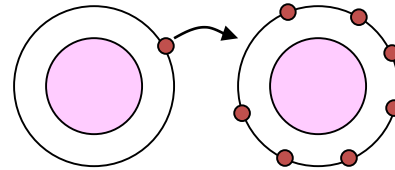
$$|\psi|^2 = \psi^* \psi$$

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

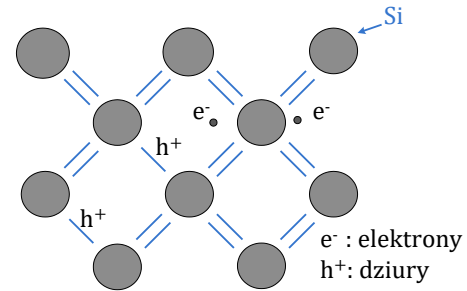
Wiązania chemiczne

Typy:

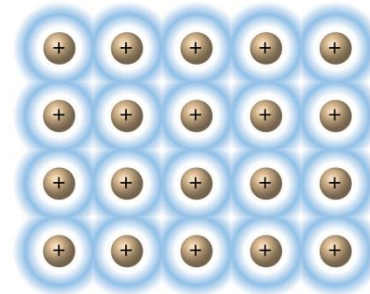
Wiązania jonowe



Wiązania kowalencyjne



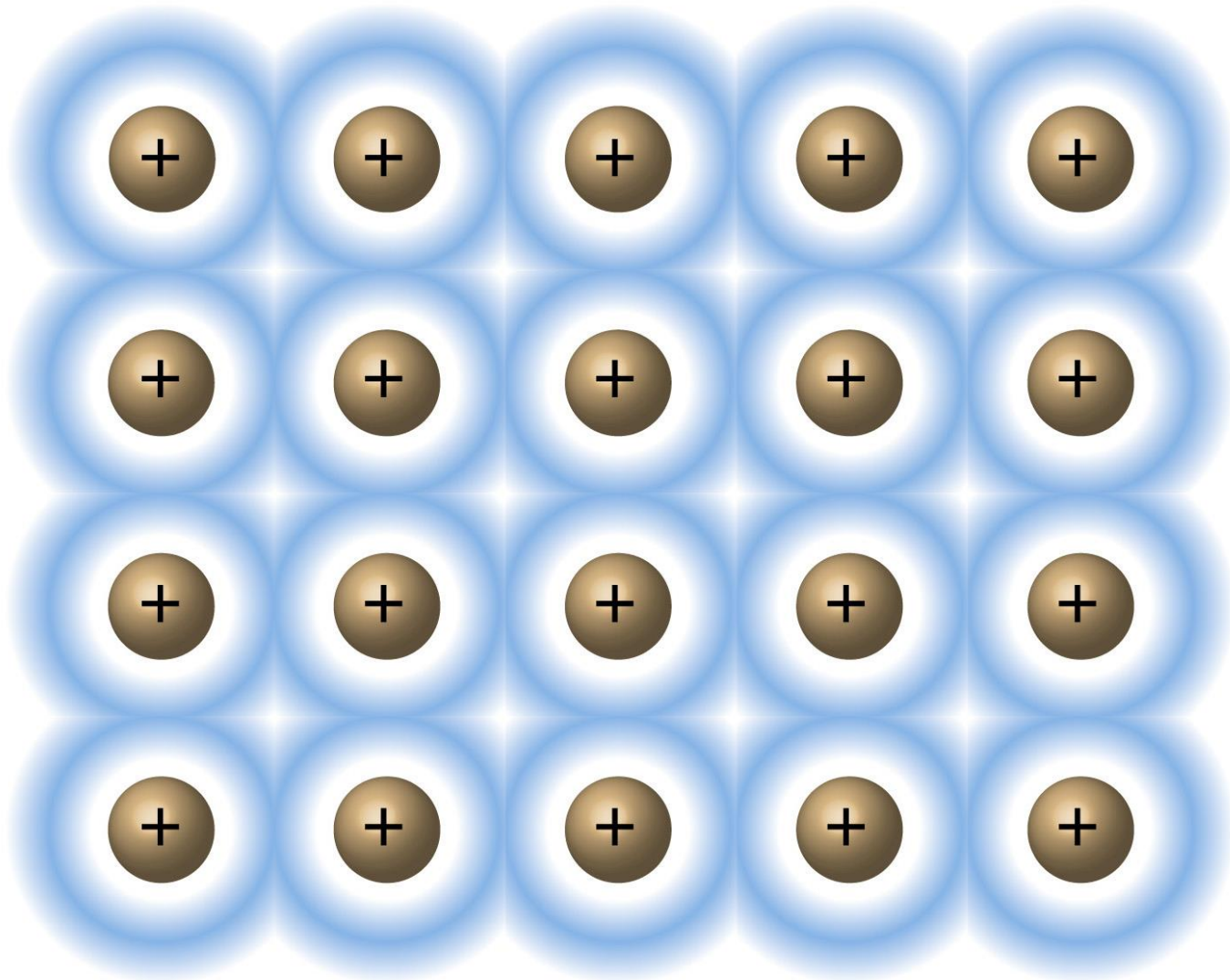
Wiązania metaliczne



Wiązania Van der Waalsa



METALE



METALE

Najczęstsze struktury krystaliczne :

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

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

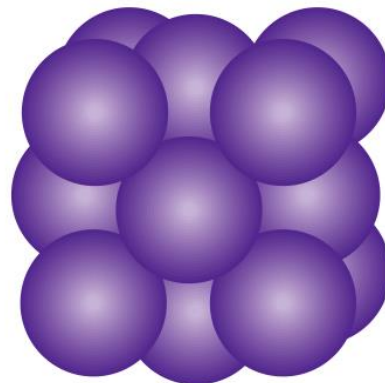
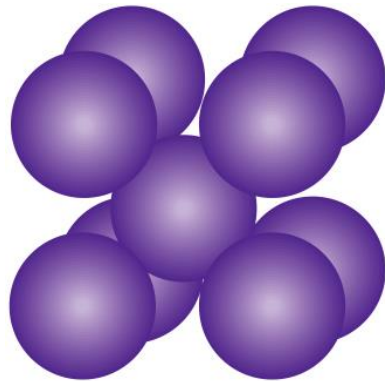
3) Struktura regularna objętościowo centrowana **bcc**
Na, Li, K

4) Struktura CsCl

Tak jak **bcc**, ale atom w środku sześciangu jest inny niż w narożach

bcc

fcc

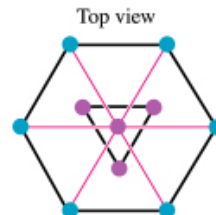
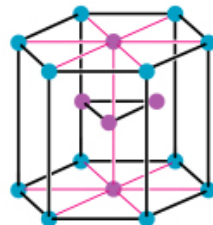
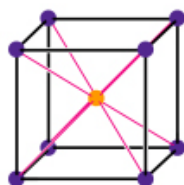
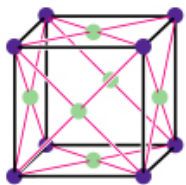


lk=8

lk=12

(a)

(b)



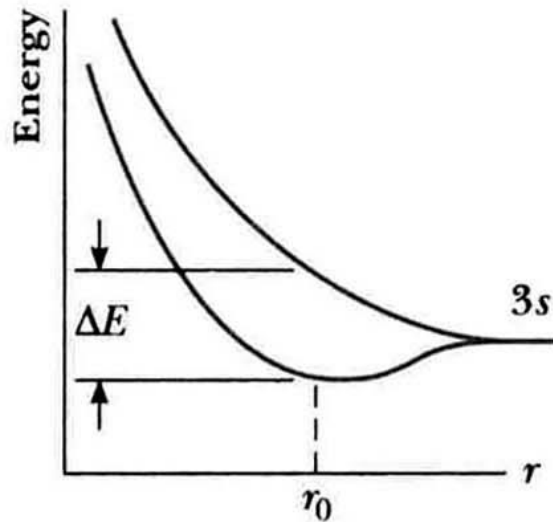
fcc

bcc

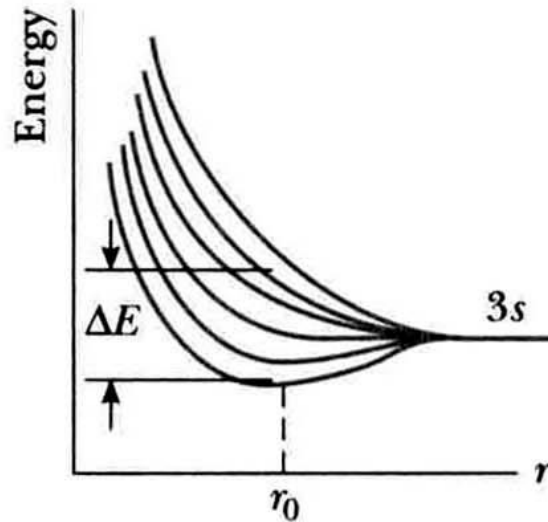
heksagonalna najgęstszego upakowania

METALE

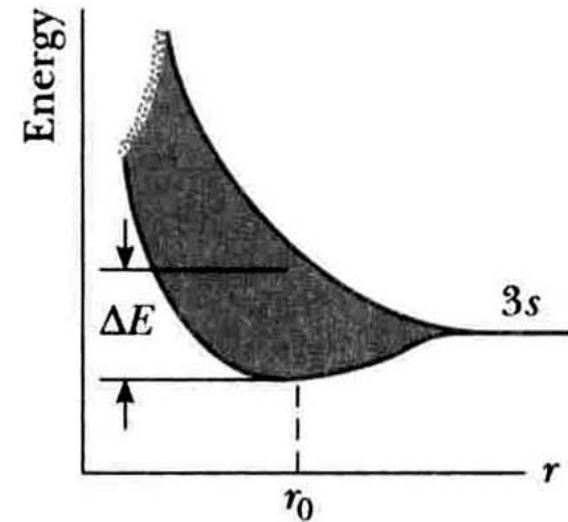
Dwa atomy



Sześć atomów

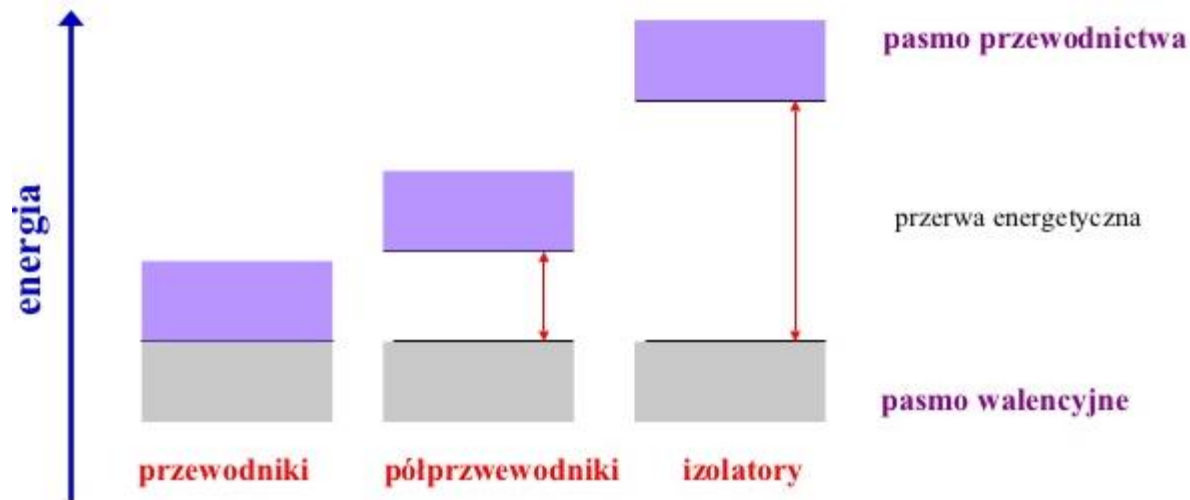


Ciało stałe
 $N \sim 10^{23}$ atomów/cm³



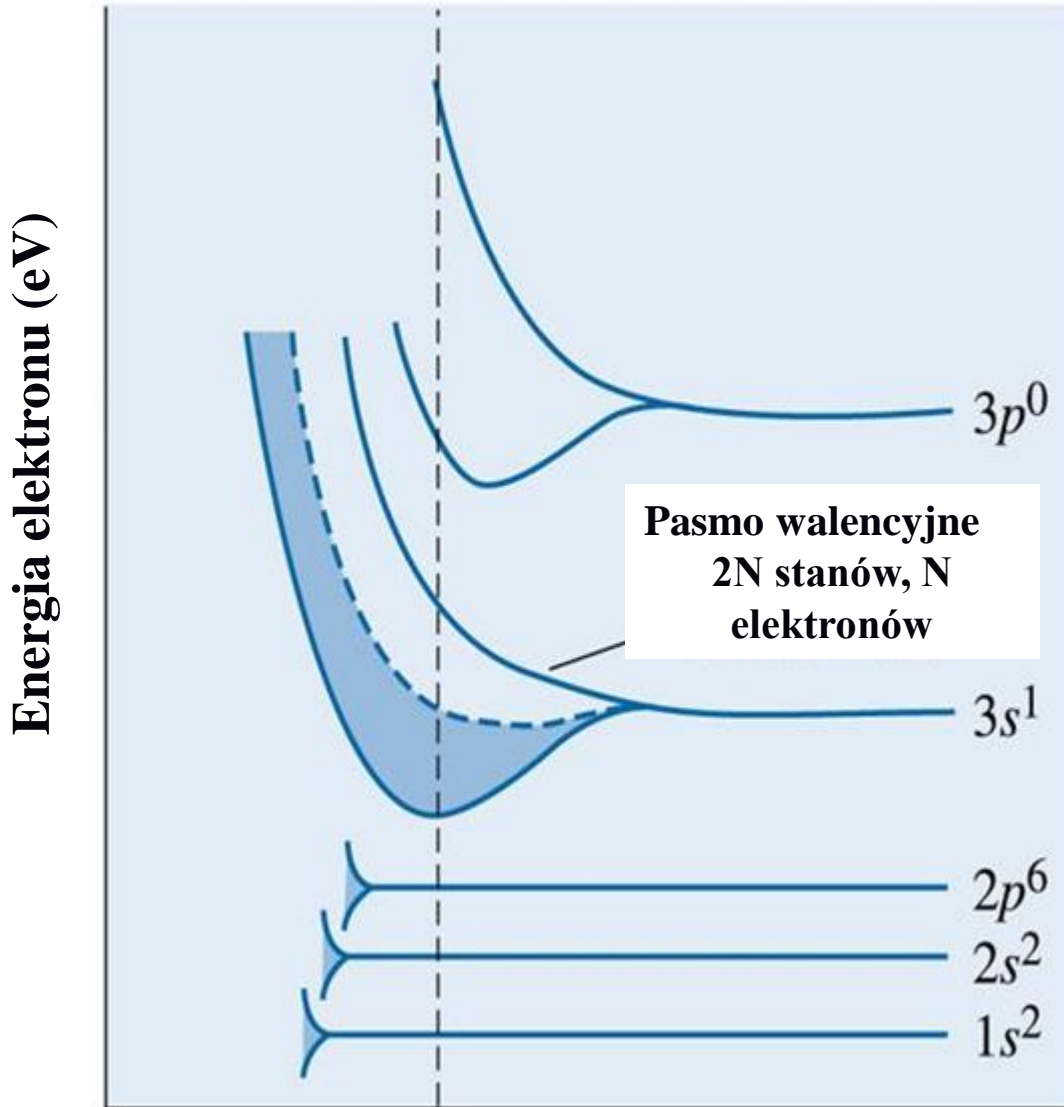
- **Zakaz Pauliego:** elektrony w atomie muszą różnić się przynajmniej jedną liczbą kwantową tzn. nie ma dwóch takich elektronów których stan opisywany byłby przez ten sam zestaw liczb kwantowych n , ℓ , m_ℓ oraz m_s .
- W zbiorze wzajemnie oddziałujących na siebie atomów nie ma dwóch elektronów o identycznych stanach energetycznych

Rodzaje ciał stałych

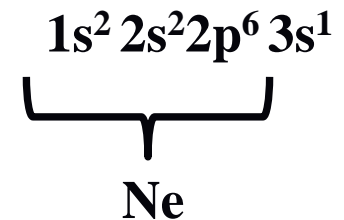


- W ciałach stałych istotnemu rozszczepieniu ulegają stany elektronów walencyjnych.
- Rozszczepione poziomy grupują się w pasma.
- Najwyższe pasmo obsadzone elektronami w niemetalach nazywa się pasmem walencyjnym.
- Sąsiednie wyższe pasmo nazywa się pasmem przewodnictwa.
- Obszar energii zawartej pomiędzy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

Powstawanie pasm w kryształcie sodu



Konfiguracja w
izolowanym atomie
Na:



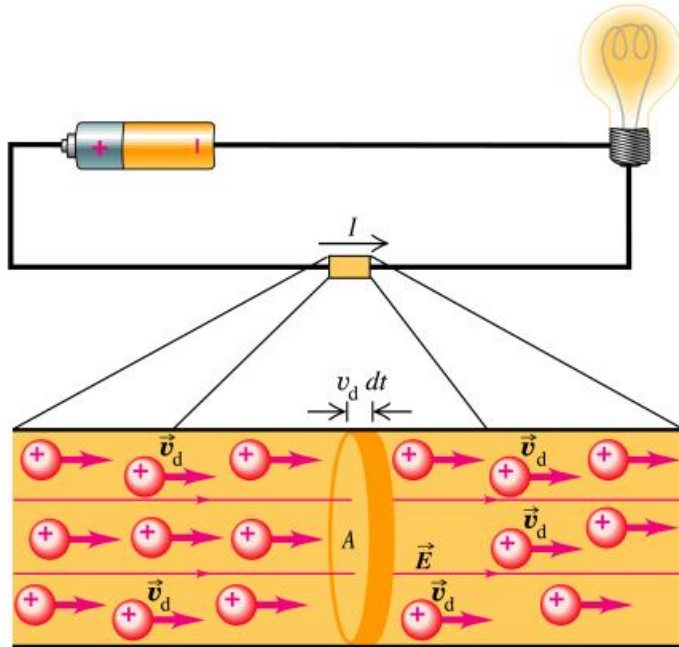
Położenie
równowagowe

Odległość między atomami

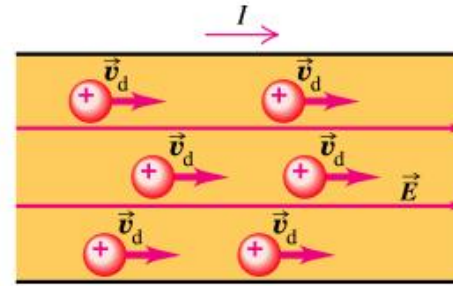
Kwantowy model elektronów swobodnych

- (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**

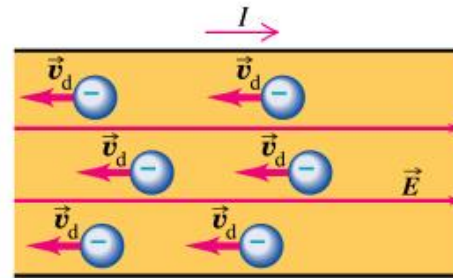
Prąd elektryczny



Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.



(a)



(b)

Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

Prawo Ohma

$$\rho = 1/\sigma$$

Rezystancja właściwa

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

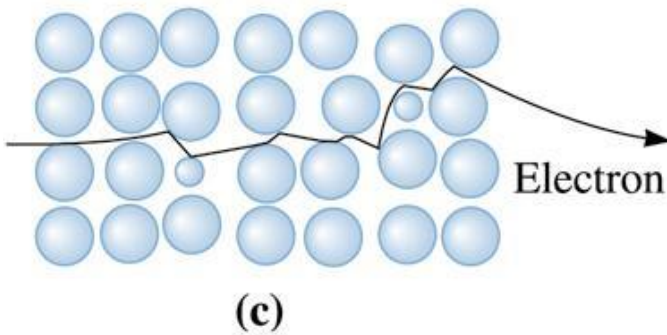
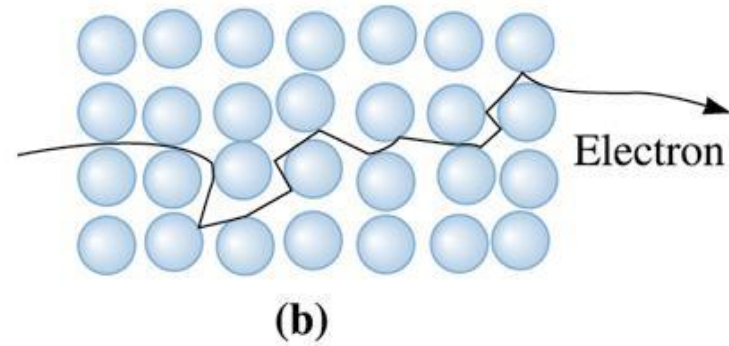
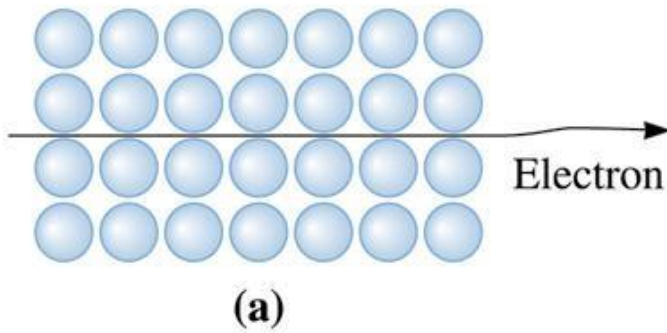
$$\sigma = qn\mu$$

Ruchliwość

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

Przewodność właściwa

Transport elektronów w metalu



- a) Elektron w perfekcyjnym kryształe
- b) Elektron w kryształe w skończonej temp.
- c) Elektron w kryształe 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

$$\rho = 1/\sigma$$

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

Ruchliwość

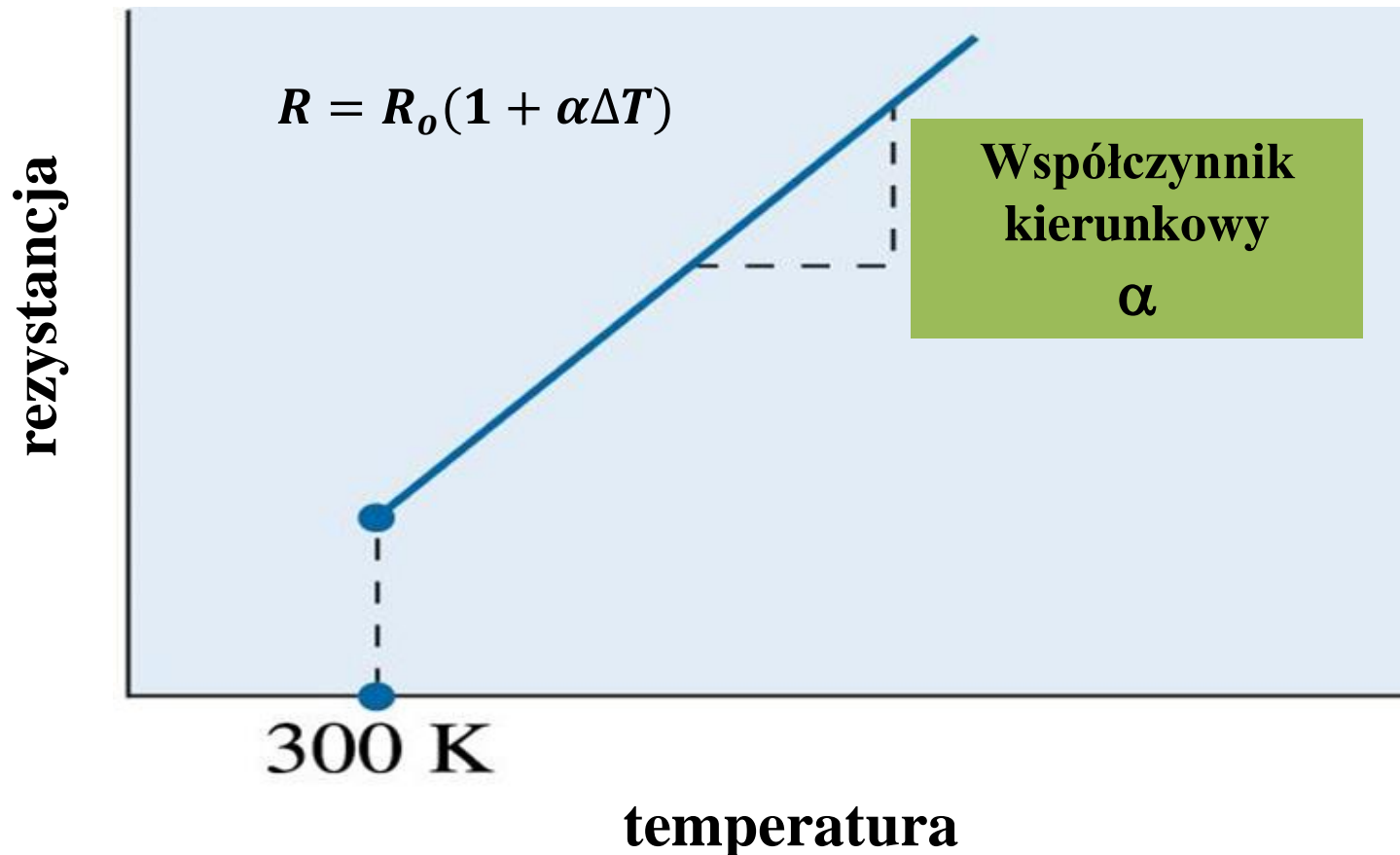
Prędkość elektronu

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:

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



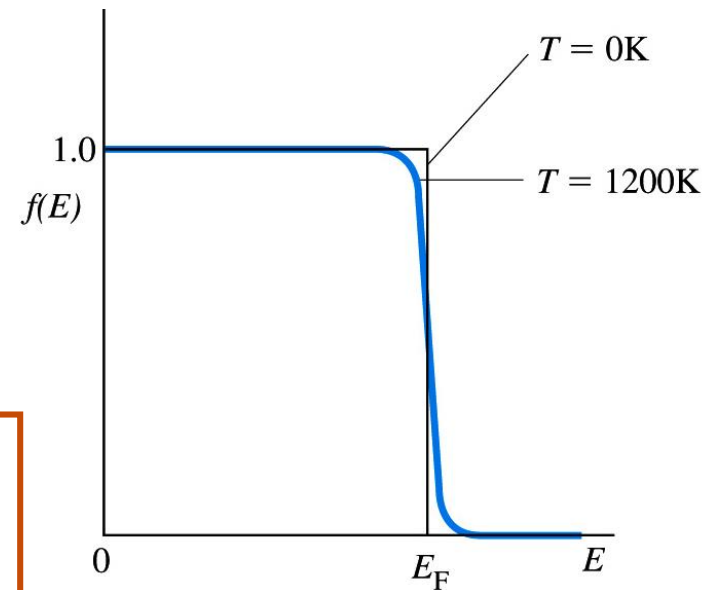
Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca

Elektrony są fermionami.

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu fermionem:

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

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



- W $T=0$ wypełnione są wszystkie stany o energiach poniżej E_F
- Dla dowolnej temperatury prawdopodobieństwo wypełnienia stanu o energii E_F wynosi 0.5:

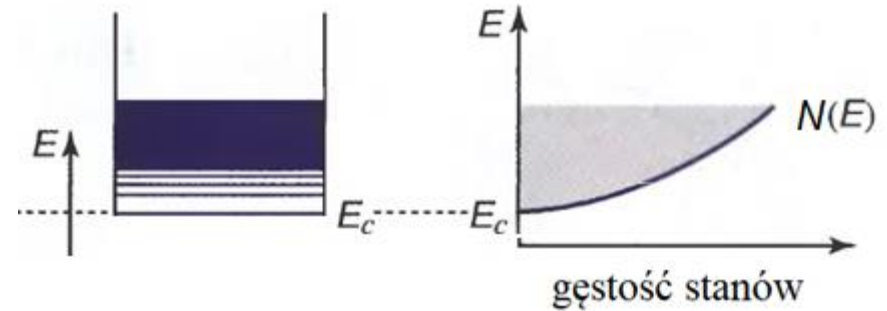
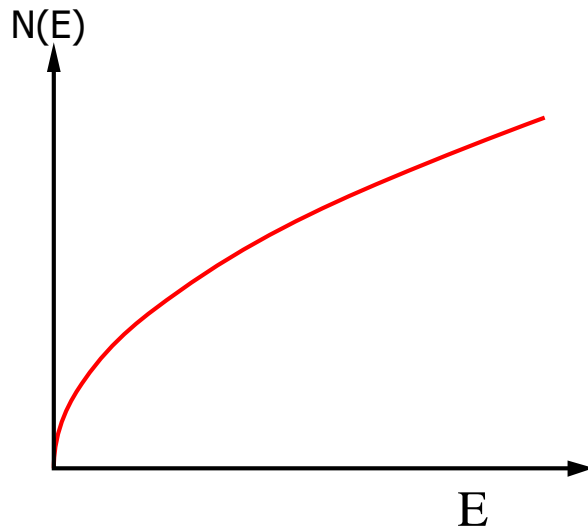
$$f(E) = 0.5 \text{ dla } E = E_F$$

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:

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

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



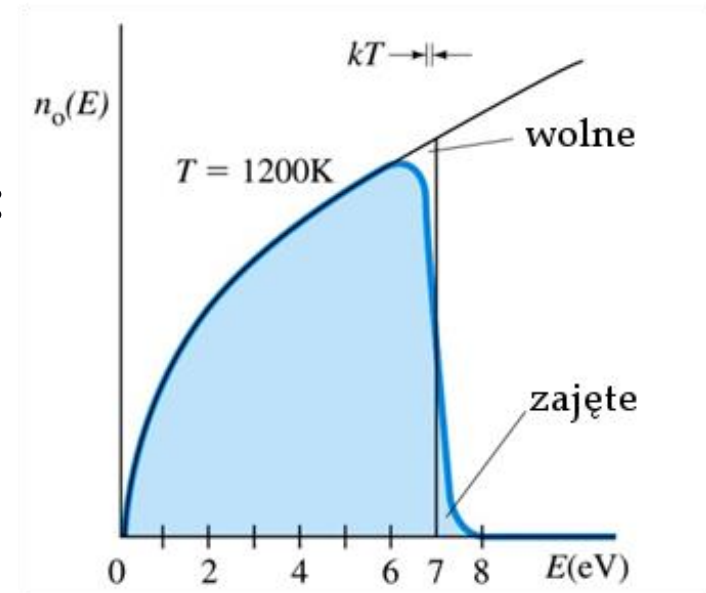
Koncentracja elektronów swobodnych w metalu

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:

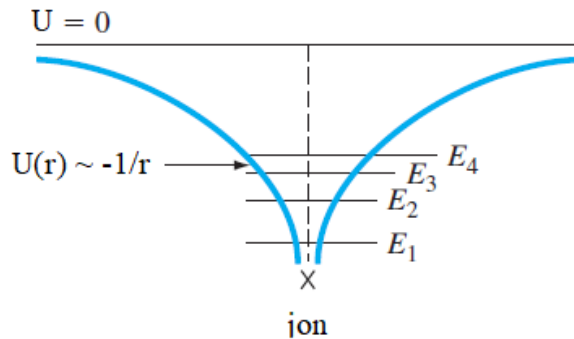
$$n_o(E)dE = N(E)f(E)dE = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} \frac{E^{1/2}}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} dE$$

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

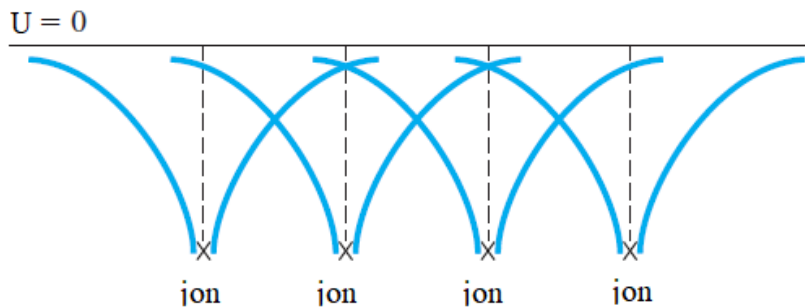
$$n = \int_0^{E_F} f(E)N(E)dE = \frac{16\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{3h^3} E_F^{3/2}$$



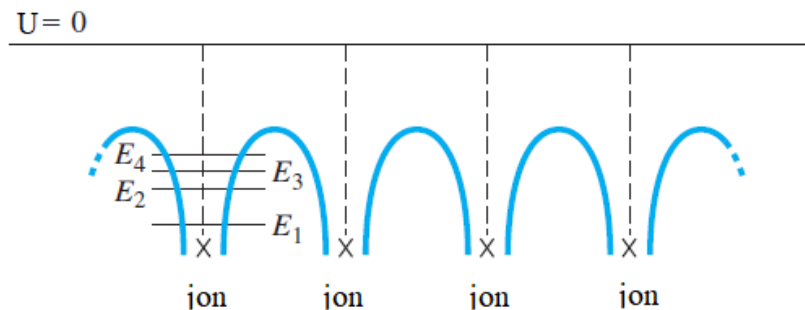
Energia potencjalna łańcucha monoatomowego



**Energia potencjalna elektronu
w izolowanym atomie**

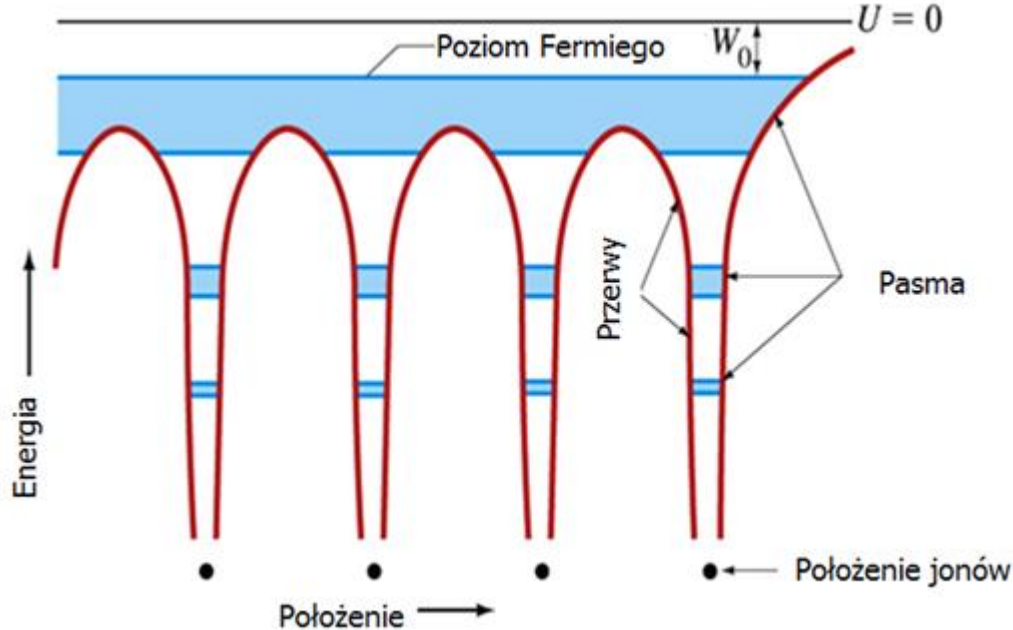


**Przekrycie energii
potencjalnej elektronu
w kryształie
jednowymiarowym**



**Wypadkowa energia
potencjalna elektronu
w kryształie
jednowymiarowym**

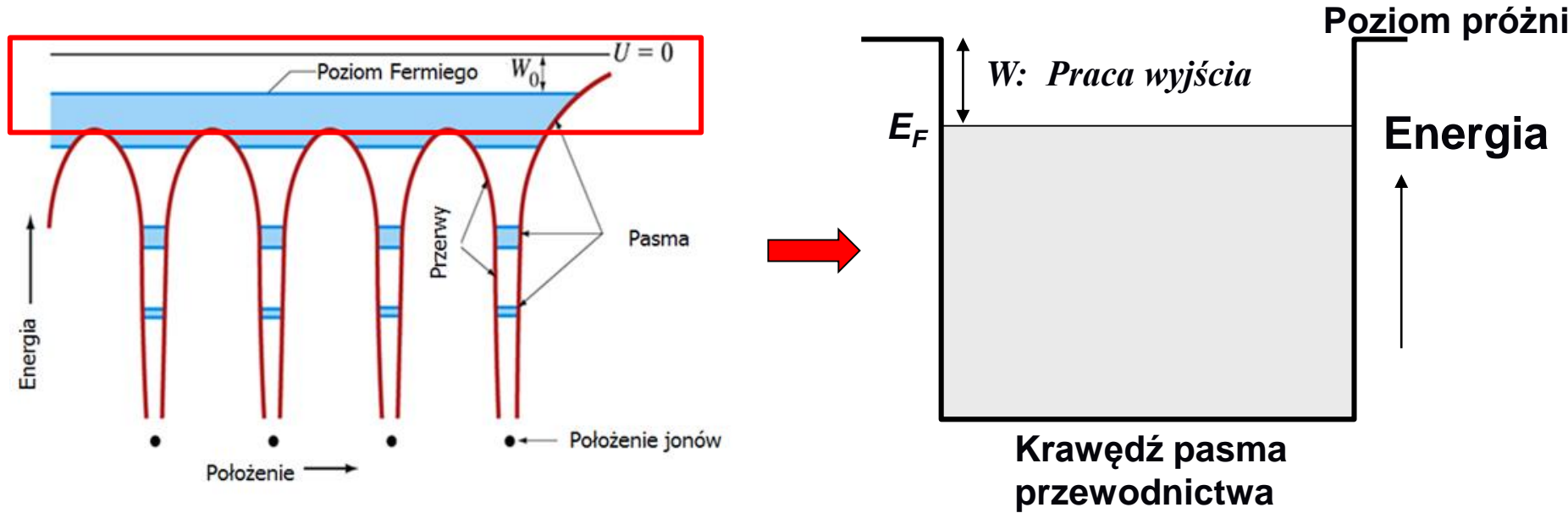
Model elektronów swobodnych w metalu



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

- Dla $T = 0$, wszystkie stany o energii poniżej energii Fermiego E_F są wypełnione elektronami, a wszystkie o energiach powyżej E_F są puste.
- Dowolnie małe pole elektryczne może wprowadzić 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 wzbudzone do stanów o energiach powyżej energii Fermiego.

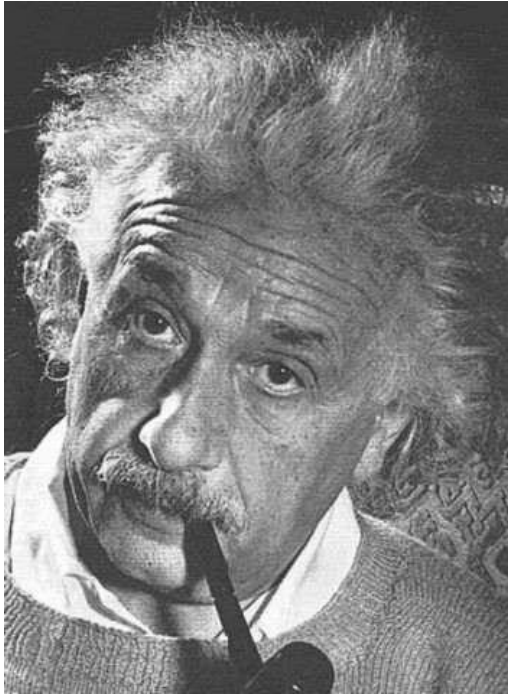
Parametry Fermiego dla el. swob. w metalu



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

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

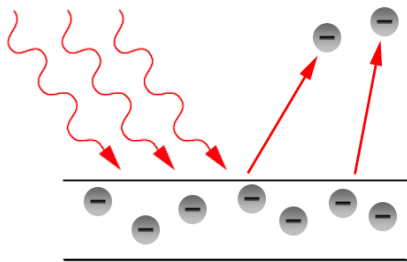


Nobel 1921

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

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

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

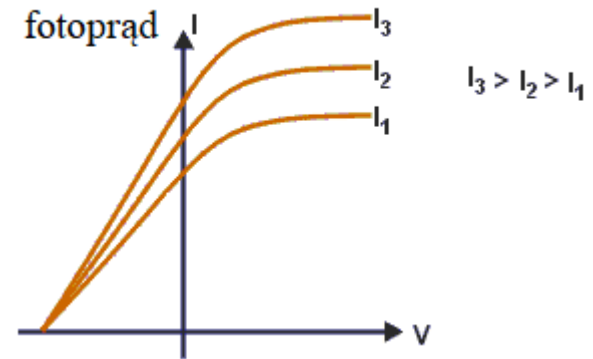
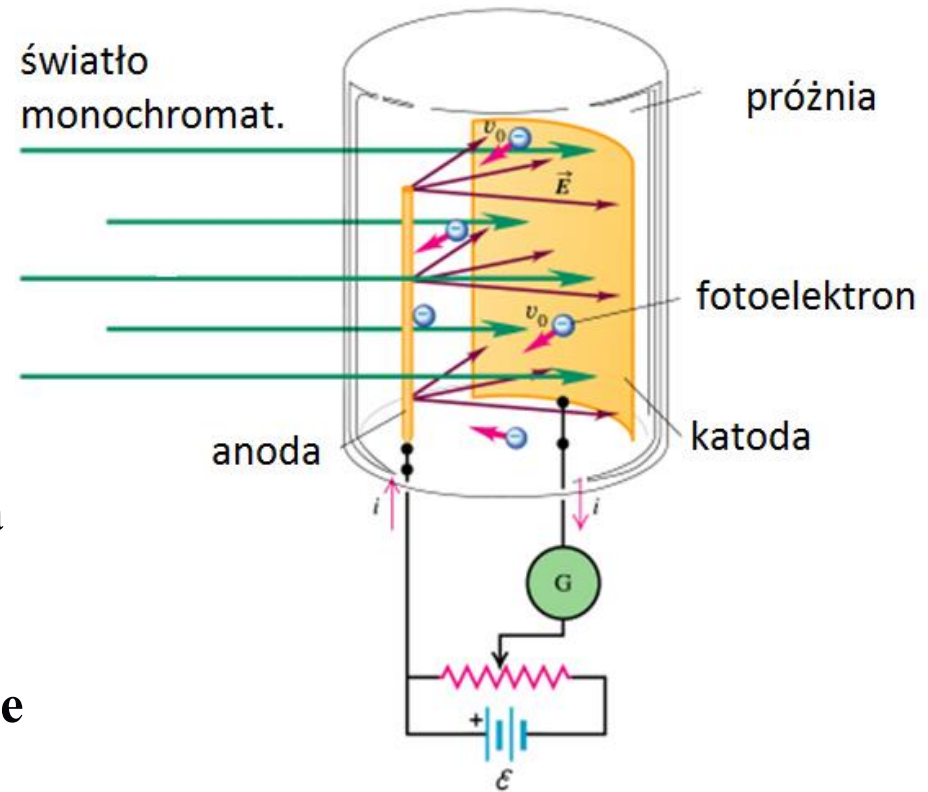


W wyniku absorpcji fotonu, elektron uzyskuje energię $E = hf$. Jeżeli energia ta jest większa od pracy wyjścia W , elektron może opuścić powierzchnię fotokatody.

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

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

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

stała Plancka

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

prędkość światła

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

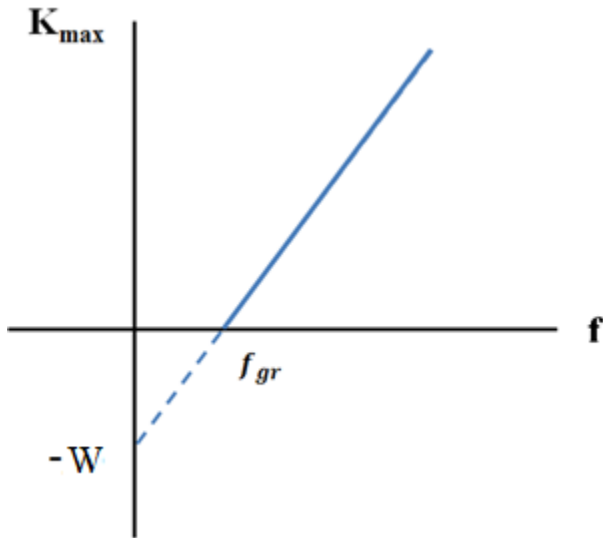
$$1eV = 1.6 \cdot 10^{-19} C \cdot V = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

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

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

$$\lambda(nm) = \frac{1240}{4eV} = 310nm \quad \longrightarrow \quad \text{ultrafiolet}$$

Efekt fotoelektryczny



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

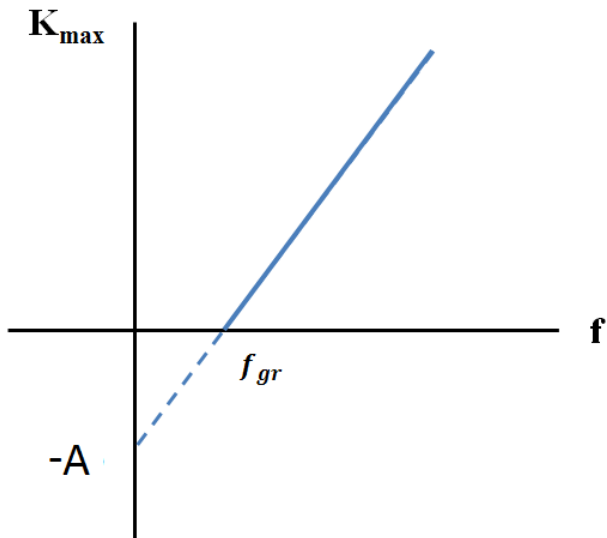
$$K_{max} = hf - W$$

- Maksymalna energia kinetyczna elektronów jest proporcjonalna do częstotliwości fali
- Fotoefekt występuje dla fali o częstotliwości powyżej pewnej granicznej, zależnej od rodzaju fotokatody (pracy wyjścia)

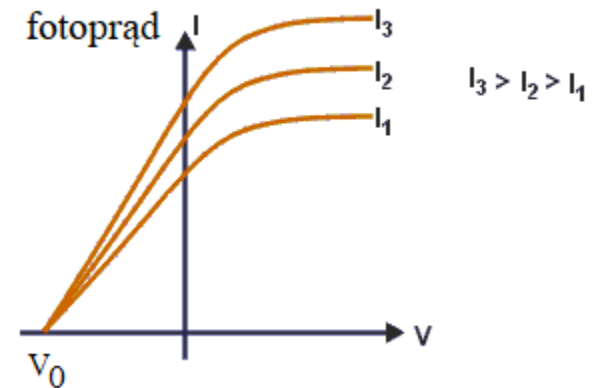
$$hf_{gr} > W$$

- 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

$$eV_0 = K_{max}$$