

Fizyka atomowa i ciała stałego

14/15

Andrzej Kapanowski
<https://ufkapano.github.io/>

WFAIS, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

2022

- Jeszcze na początku dwudziestego wieku wielu naukowców wątpiło w istnienie atomów. Obecnie nie ma wątpliwości, że substancje zbudowane są z atomów. Potrafimy fotografować pojedyncze atomy, a nawet manipulować nimi na płaskich powierzchniach.
- **Atomy są trwałe**, większość istnieje bez zmian miliardy lat.
- **Atomy łączą się ze sobą**, tworzą trwałe cząsteczki i ciała stałe (chemia).
- Pierwiastki są uporządkowane w układzie okresowym, a fizyka kwantowa wyjaśnia ich właściwości chemiczne.
- Atomy emitują i pochłaniają światło w postaci fotonów o energii $h\nu = E_{n2} - E_{n1}$.

Moment pędu i moment magnetyczny atomu

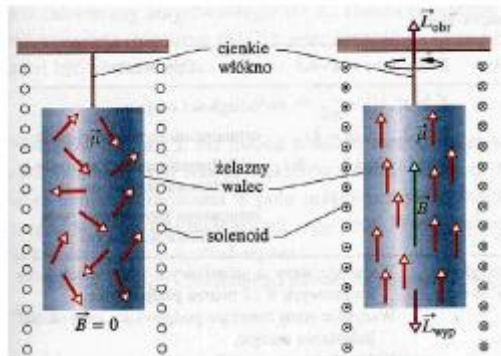
- Rozważmy klasyczny model cząstki o ładunku $-e$ krążącej wokół dodatniego centrum po orbicie o promieniu r . Masa cząstki wynosi m , prędkość v .
- Moment pędu cząstki względem centrum $L = mvr$.
- Niech T będzie okresem obiegu centrum przez cząstkę, $vT = 2\pi r$.
- Cząstka na orbicie tworzy jakby ramkę o powierzchni $A = \pi r^2$ z prądem $I = e/T = ev/(2\pi r)$.
- Dipolowy moment magnetyczny wynosi

$$\mu_L = IA = \frac{evr}{2} = \frac{eL}{2m}, \quad \vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m}\vec{L}. \quad (1)$$

- Związek $\vec{\mu}_L$ z \vec{L} jest prawdziwy również w fizyce kwantowej.

Doświadczenie Einsteina-de Haasa

Doświadczenie Einsteina-de Haasa (1917) pokazuje, że moment pędu i moment magnetyczny pojedynczych atomów są ze sobą **sprzężone**.



Spin elektronu

- Elektron posiada własny **spinowy moment pędu** \vec{S} , zwany po prostu **spinem**. Jest to nieodłączna cecha elektronu, tak jak masa, czy ładunek elektryczny.
- Wartość spinu jest skwantowana i zależy od **spinowej liczby kwantowej** s . Dla elektronów, protonów i neutronów zawsze $s = 1/2$.
- Składowa spinu mierzona wzdłuż dowolnej osi jest także skwantowana i zależy od **magnetycznej spinowej liczby kwantowej** m_s . Dozwolone wartości m_s to $+1/2$ lub $-1/2$.
- Istnienie spinu zaproponowali Uhlenbeck i Goudsmit na podstawie badań widm atomowych. Kwantowy opis spinu elektronu podał Dirac (1929).

Stany elektronowe atomu

Stany elektronowe atomu

Symbol	Liczba kwantowa	Dozwolone wartości
n	główna	$1, 2, 3, \dots$
l	orbitalna	$0, 1, 2, \dots, n - 1$
m_l	magnetyczna	$-l, -l + 1, \dots, l - 1, l$
s	spinowa	$1/2$
m_s	magnetyczna spinowa	$-1/2, +1/2$

Momenty pędu i momenty magnetyczne

- Wszystkie stany o jednakowej liczbie n tworzą **powłokę**. Powłokę tworzy $2n^2$ stanów.
- Wszystkie stany o jednakowych wartościach liczb n i l tworzą **podpowłokę**. Podpowłokę tworzy $2(2l + 1)$ stanów. Wszystkie stany tworzące podpowłokę mają niemal jednakową energię.
- Orbitalny moment pędu $L = \sqrt{l(l + 1)}\hbar$, $\hbar = h/(2\pi)$.
- Składowa orbitalnego momentu pędu $L_z = m_l\hbar$.
- Dipolowy moment magnetyczny $\mu_L = \sqrt{l(l + 1)}e\hbar/(2m_e)$.
- Składowa momentu magnetycznego $\mu_{L,z} = -m_l\mu_B$,

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (\text{magneton Bohra}), \quad (2)$$

m_e jest masą elektronu.

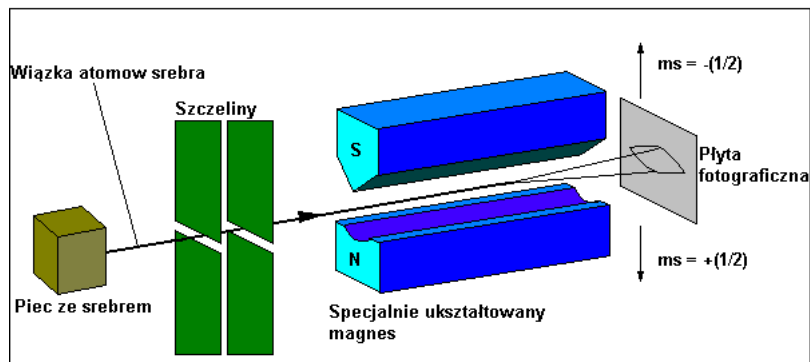
Momenty pędu i momenty magnetyczne

- Spinowy moment pędu $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3/4}\hbar$.
- Składowa spinowego momentu pędu $S_z = m_s\hbar$.
- Spinowy dipolowy moment magnetyczny

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m_e}\vec{S}, \quad \mu_S = \sqrt{s(s+1)}e\hbar/m_e. \quad (3)$$

- Składowa momentu magnetycznego $\mu_{S,z} = -2m_s\mu_B$.
- Całkowity moment pędu elektronu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.
- Składowa $J_z = L_z + S_z$.
- Składowa $\mu_{J,z} = \mu_{L,z} + \mu_{S,z} = -(m_l + 2m_s)\mu_B$.

Doświadczenie Sterna-Gerlacha



Doświadczenie Sterna-Gerlacha. Na płycie fotograficznej pozostają dwa wyraźne ślady

Doświadczenie Sterna-Gerlacha

- Doświadczenie Sterna-Gerlacha (1922) pokazuje, że magnetyczny moment dipolowy atomów srebra jest skwantowany.
- Siła w niejednorodnym polu magnetycznym $B = B(z)$,

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B, \quad (4)$$

$$F_z = -\frac{dE_p}{dz} = \mu_z \frac{dB}{dz}. \quad (5)$$

Istotny jest **gradient** pola magnetycznego wzdłuż osi z .

- Eksperyment pokazuje dwie dozwolone wartości μ_z atomów srebra, $\mu_{s,z} = -2(+1/2)\mu_B = -\mu_B$ i $\mu_{s,z} = -2(-1/2)\mu_B = +\mu_B$.

Zakaz Pauliego

- W poprzednio rozważanych pałapkach elektronowych otrzymywaliśmy skwantowane energie i stany kwantowe etykietowane zestawami liczb kwantowych. W pałapkach był więziony **jeden** elektron.
- Jeżeli rozważamy pałapki zawierające dwa lub więcej elektronów, musimy wziąć pod uwagę regułę rządzącą światem cząstek, których spinowa liczba kwantowa s jest połówkowa ($1/2, 3/2, 5/2$, itd.), czyli **fermionów**.
- **Zakaz Pauliego dla fermionów (1925): Żadne dwa elektrony uwięzione w tej samej pałapce nie mogą mieć jednakowych wszystkich liczb kwantowych.**
- Cząstki o całkowitych wartościach spinowej liczby kwantowej ($0, 1, 2$, itd.) nazywamy **bozonami**.
Bozony nie podlegają zakazowi Pauliego.

Budowa układu okresowego

- Pięć liczb kwantowych (n, l, m_l, s, m_s) identyfikuje stany kwantowe poszczególnych elektronów w atomie wieloelektronowym. Przypisując elektrony do stanów atomu wieloelektronowego musimy przestrzegać zakazu Pauliego.
- Podpowłoki o różnych wartościach l oznaczane są literami.

l	0	1	2	3	4	5	...
oznaczenie	s	p	d	f	g	h	...

- Przykład: Podpowłoka $n = 3, l = 2$ nazywa się podpowłoką 3d.
- Maksymalna liczba elektronów na podpowłokach:
 $1s (2), 2s (2), 2p (6), 3s (2), 3p (6), 3d (10), \dots$

Budowa układu okresowego

1																	18									
1	H Wodór																2	He Hel								
2	Li Lit		Be Beryl												5	B Bor	6	C Węgiel	7	N Azot	8	O Tlen	9	F Fluor	10	Ne Neon
3	Na Sód		Mg Magnez												13	Al Glin	14	Si Krzem	15	P Fosfor	16	S Siarka	17	Cl Chlor	18	Ar Argon
4	K Potas	Ca Wapń	Sc Skand	Ti Tytan	V Wanad	Cr Chrom	Mn Mangan	Fe Żelazo	Co Kobalt	Ni Nikiel	Cu Miedź	Zn Cynk	Ga Gal	Ge German	As Arsen	Se Selen	Br Brom	Kr Krypton								
5	Rb Rubid	Sr Stront	Y Itr	Zr Cyrkon	Nb Niob	Mo Molibden	Tc Technet	Ru Ruten	Rh Rod	Pd Pallad	Ag Srebro	Cd Kadm	In Ind	Sn Cyna	Sb Antymon	Te Tellur	I Jod	Xe Ksenon								
6	Cs Cez	Ba Bar	*	Hf Hafn	Ta Tantal	W Wolfram	Re Ren	Os Osm	Ir Iryd	Pt Platyna	Au Złoto	Hg Rtęć	Tl Tal	Pb Ołów	Bi Bizmut	Po Polon	At Astat	Rn Radon								
7	Fr Frans	Ra Rad	**	Rf Rutherford	Db Dubn	Sg Seaborg	Bh Bohr	Hs Has	Mt Mettner	Uun	Uuu	Uub														

* Lantanowce

57	La Lantan	58	Ce Cer	59	Pr Prazeodym	60	Nd Neodym	61	Pm Promet	62	Sm Samar	63	Eu Europ	64	Gd Gadolin	65	Tb Terb	66	Dy Dyspoz	67	Ho Holm	68	Er Erb	69	Tm Tul	70	Yb Iterb	71	Lu Lutet
----	---------------------	----	------------------	----	------------------------	----	---------------------	----	---------------------	----	--------------------	----	--------------------	----	----------------------	----	-------------------	----	---------------------	----	-------------------	----	------------------	----	------------------	----	--------------------	----	--------------------

** Aktynowce

89	Ac Aktyn	90	Th Tor	91	Pa Proaktyn	92	U Uran	93	Np Neptun	94	Pu Pluton	95	Am Ameryk	96	Cm Kiur	97	Bk Bekerel	98	Cf Kaliforn	99	Es Einstein	100	Fm Ferm	101	Md Mendelew	102	No Nobel	103	Lr Lorens
----	--------------------	----	------------------	----	-----------------------	----	------------------	----	---------------------	----	---------------------	----	---------------------	----	-------------------	----	----------------------	----	-----------------------	----	-----------------------	-----	-------------------	-----	-----------------------	-----	--------------------	-----	---------------------

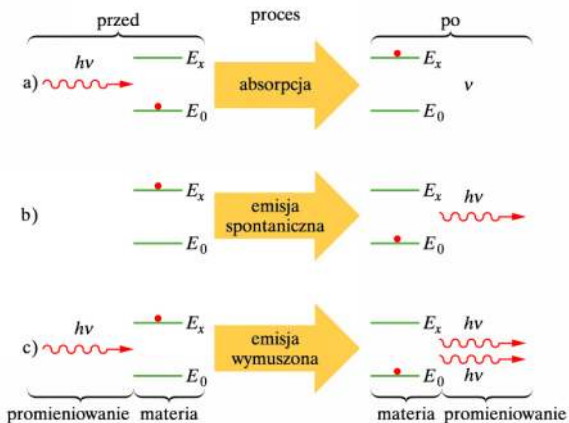
metale półmetale niemetale niemetale: gazy szlachetne

Konfiguracje elektronowe pierwiastków

- Wodór (H), $Z = 1$, $1s^1$.
- Hel (He), $Z = 2$, $1s^2$. Zamknięta powłoka $n = 1$. Gaz szlachetny.
- Lit (Li), $Z = 3$, $1s^2 2s^1$. Metal alkaliczny, elektron walencyjny $2s$.
- Neon (Ne), $Z = 10$, $1s^2 2s^2 2p^6$. Zamknięte powłoki $n = 1$ i $n = 2$. Gaz szlachetny.
- Sód (Na), $Z = 11$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Metal alkaliczny, elektron walencyjny $3s$.
- Chlor (Cl), $Z = 17$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Halogen (fluorowiec). Chętnie przyjmuje elektron (NaCl).
- Żelazo (Fe), $Z = 26$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

- Atom może przejść z jednego stanu do drugiego w wyniku takich procesów jak:
 - (a) absorpcja (pochłonięcie fotonu, $E_x - E_0 = h\nu$),
 - (b) emisja spontaniczna (emisja fotonu nie wywołana czynnikiem zewnętrznym),
 - (c) emisja wymuszona (foton o energii $h\nu$ wymusza emisję drugiego identycznego fotonu).
- Średni czas życia wzbudzonych atomów to około 10^{-8} s, ale czasem może być nawet rzędu 10^{-3} s dla stanów **metatrwałych**.
- Kluczem do działania lasera (*light amplification by the stimulated emission of radiation*) jest emisja wymuszona.

Emisja spontaniczna i wymuszona



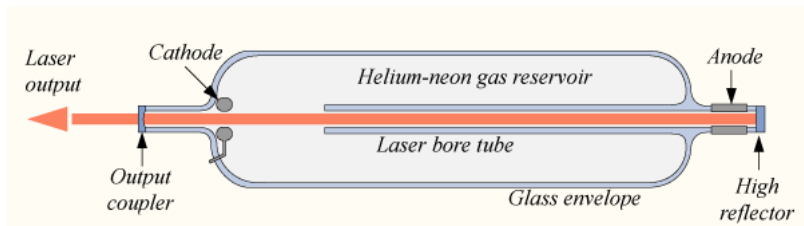
- Obsadzenie poziomów dla atomów w równowadze termodynamicznej w temperaturze T (rozkład Boltzmann)

$$N_x = N_0 \exp[-(E_x - E_0)/(k_B T)], \quad (6)$$

gdzie N_x , N_0 oznaczają liczby atomów w stanach o energiach odpowiednio E_x i E_0 .

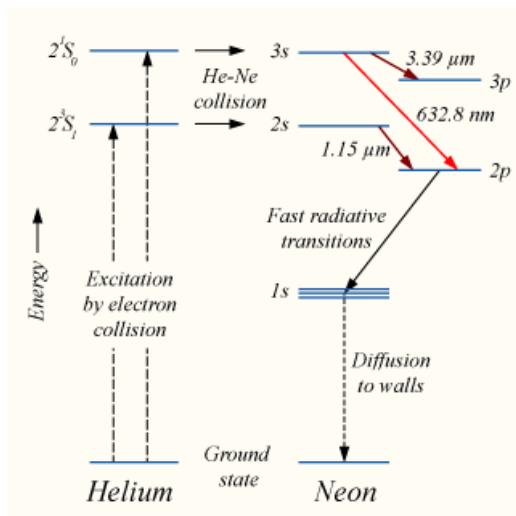
- W normalnych warunkach przy $E_x > E_0$ zachodzi $N_x < N_0$.
Odwrócenie (inwersja) obsadzeń to sytuacja, w której $N_x > N_0$.
Inwersja obsadzeń nie jest możliwa w stanie równowagi termodynamicznej.

Laser helowo-neonowy



Laser He-Ne zbudował A. Javan w 1961 roku. Szklaną rurę wypełnia gazowa mieszanka helu i neonu w stosunku 20:80. Akcja laserowa zachodzi w neonie.

Laser helowo-neonowy



- Przy ochładzaniu cieczy przechodzą do stanu stałego. Wyróżnia się dwa główne typy ciał stałych:
 - (a) ciała krystaliczne,
 - (b) ciała bezpostaciowe (amorficzne) i szkliwa.
- W krystalicznych ciałach stałych atomy są uporządkowane w okresowej trójwymiarowej strukturze zwanej **siecią**. Kryształy mają wyraźnie określoną temperaturę topnienia oraz na ogół są anizotropowe, czyli różne własności fizyczne zależą od kierunku.
- Ważne parametry kryształów:
 - (a) typ sieci krystalicznej (stałe sieci),
 - (b) ciepło właściwe,
 - (c) przewodnictwo elektryczne.

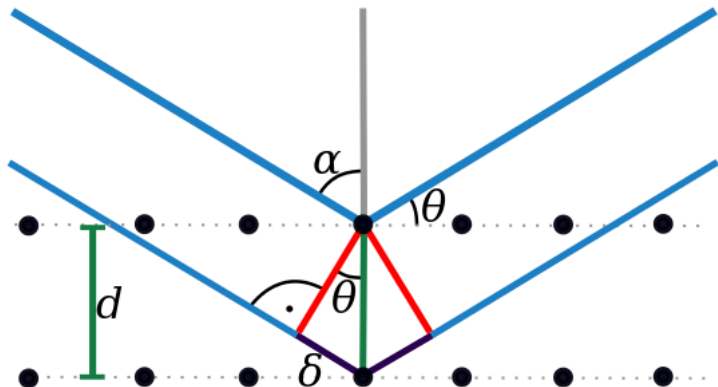
Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

- Promieniowanie rentgenowskie (promienie X) to promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu długości fali rzędu $10^{-10} m$. Czy siatka dyfrakcyjna o stałej $d = 2500 nm$ pozwoli rozdzielić dwie linie o różnej długości fali z tego zakresu?
- Dla $\lambda = 10^{-10} m$ pierwsze maksimum znajduje się

$$\sin \theta = \frac{m\lambda}{d} = \frac{(1)(0.1nm)}{2500nm} = 4 \times 10^{-5}. \quad (7)$$

- Odpowiedź: nie da się zmierzyć.
- Max von Laue (1912) wykorzystał kryształ chlorku sodu NaCl jako naturalną siatkę dyfrakcyjną. W praktyce rozważamy odbicie promieniowania od rodziny równoległych płaszczyzn sieciowych.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego



$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (\text{warunek Bragga}). \quad (8)$$

Drgania sieci krystalicznej

- Atomy w węzłach sieci wykonują drgania, nawet w temperaturze zera bezwzględnego (drgania zerowe). Drgania rozchodzą się w kryształach w postaci pewnego rodzaju fal.
- Fale drgań cieplnych są **skwantowane**, tzn. że ich energia przenosi się kwantami, zwanymi **fononami**. Fonony mają szereg cech korpuskularnych i dlatego nazywa się je **quasi-cząstkami**.
- Specyficzne oddziaływanie fononów z elektronami przewodnictwa wywołuje zjawisko nadprzewodnictwa.

Ciepło właściwe kryształu (model klasyczny)

- Rozważmy model kryształu zbudowanego z N atomów. Każdy atom drga wokół położenia równowagi (3 stopnie swobody) w przybliżeniu w potencjale harmonicznym. Kryształ odpowiada zbiorowi $3N$ nieoddziaływujących oscylatorów harmonicznym klasycznych.
- Całkowita energia wewnętrzna
$$U = N \times 3 \times 2 \times (k_B T/2) = 3nRT.$$
- Pojemność cieplna $C_V = 3nR$. Jest to **prawo Dulonga-Petita**. Prawo to nie jest spełnione dla niskich temperatur.

Kwantowy oscylator harmoniczny

- Rozważmy cząstkę w jednowymiarowym potencjale kwadratowym $U(x) = m\omega^2 x^2/2$.
- Energia cząstki $E > 0$.
- Z równania Schrödingera otrzymujemy energię

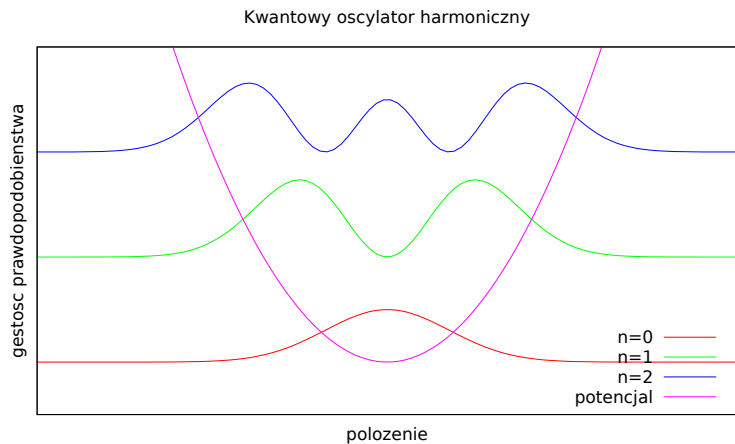
$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

- Stan podstawowy $n = 0$, $E_0 = \hbar\omega/2$.
- Rozwiązanie równania Schrödingera

$$\psi_n(\xi) = C_n H_n(\xi) \exp(-\xi^2/2), \quad \xi = x\sqrt{m\omega/\hbar}. \quad (10)$$

- Jest to jeden z niewielu ściśle rozwiązywalnych modeli w mechanice kwantowej.

Kwantowy oscylator harmoniczny



Model Einsteina ciała stałego

- W modelu Einsteina kryształ zbudowany z N atomów jest zbiorem $3N$ niezależnych rozróżnialnych kwantowych oscylatorów harmonicznyc.
- Energia wewnętrzna ma postać

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (11)$$

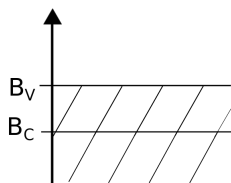
- Określa się charakterystyczną temperaturę Einsteina $T_E = \hbar\omega/k_B$. Dla $T \gg T_E$ odtwarzamy model klasyczny i prawo Dulonga-Petita. Dla $T \ll T_E$ ciepło właściwe zmierza do zera,

$$C_V = 3Nk_B(\hbar\omega/k_B T)^2 \exp(-\hbar\omega/k_B T). \quad (12)$$

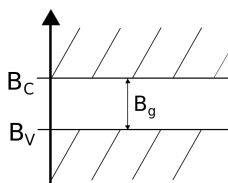
Poziomy energetyczne w kryształach

- Przy zbliżaniu się do siebie dwóch atomów, funkcje falowe elektronów zaczynają się przekrywać. Powstaje układ dwuatomowy, a każdy poziom energetyczny izolowanego atomu rozszczepi się na dwa poziomy w układzie dwuatomowym.
- W kryształach zbudowanym z N atomów poziomy rozszepiają się na **pasma energetyczne** (zbiory bardzo bliskich sobie poziomów energetycznych). Sąsiednie pasma oddzielone są od siebie **przerwą energetyczną**.
- W izolatorach najwyższe pasmo z elektronami jest całkowicie wypełnione.
- W metalach najwyższe pasmo z elektronami jest częściowo wypełnione.

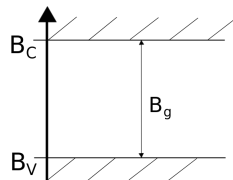
Pasmowa teoria przewodnictwa



$B_g = 0$
metal



$0.1 \text{ eV} < B_g < \text{ok. } 3 \text{ eV}$
półprzewodnik



$B_g > 3 \text{ eV}$
izolator

B_C - pasmo przewodnictwa (conduction band)

B_g - przerwa zabroniona (band gap)

B_V - pasmo walencyjne (valence band)

Przewodnictwo elektryczne metali

- Metal przewodzi prąd, ponieważ elektrony w najwyższym obsadzonym paśmie mogą z łatwością przejść do wyższych stanów energetycznych istniejących w tym samym paśmie.
- Przewodnictwo metali można opisać za pomocą modelu elektronów swobodnych, zwanych **elektronami przewodnictwa**, które mogą swobodnie poruszać się w całej objętości kryształu.
- Najwyższy poziom obsadzony przez elektrony w temperaturze $T = 0K$ w paśmie częściowo zapełnionym nazywamy **poziomem Fermiego**. Odpowiadająca mu energia to **energia Fermiego** (dla miedzi $E_F = 7.0eV$). Elektrony o energiach bliskich energii Fermiego mają istotną rolę we właściwościach elektrycznych i cieplnych metali.