

Fizyka atomowa i ciała stałego

14/15

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

WFAIS, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

2024

Atomy

- 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

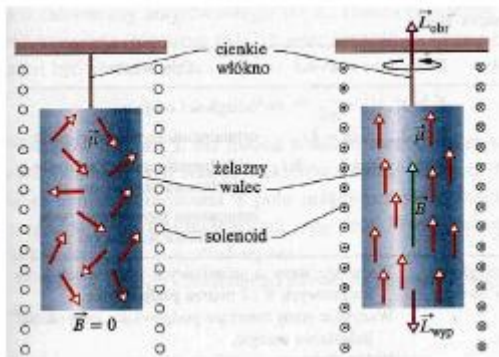
- Rozważmy klasyczny model cząstki o ładunku $-e$ krążącej wokół dodatniego centrum po orbicie o promieniu r . Masa cząstki wynosi m , prędkość v .
- Moment pędu cząstki względem centrum $L = mvr$.
- Niech T będzie okresem obiegu centrum przez cząstkę, $vT = 2\pi r$.
- Cząstka na orbicie tworzy jakby 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 $\mu_{L,z} = -m_l\mu_B$,

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

(2)

m_e jest masą elektronu.

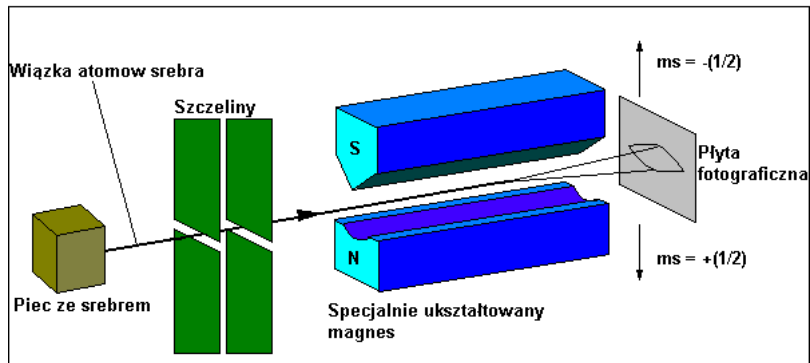
Momenty pędu i momenty magnetyczne

- 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 pułapkach elektronowych otrzymywaliśmy skwantowane energie i stany kwantowe etykietowane zestawami liczb kwantowych. W pułapkach był więziony **jeden** elektron.
- Jeżeli rozważamy pułapki 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 pułapce 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), ...

Budowa układu okresowego

1																	18
1 H Wodór											2 He Hel						
3 Li Lit	4 Be Beryl											13 B Bor	14 C Węgiel	15 N Azot	16 O Tlen	17 F Fluor	18 Ne Neon
11 Na Sód	12 Mg Magnez	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al Glin	14 Si Krzem	15 P Fosfor	16 S Siarka	17 Cl Chlor	18 Ar Argon
19 K Potas	20 Ca Wapń	21 Sc Skand	22 Ti Tytan	23 V Wanad	24 Cr Chrom	25 Mn Mangan	26 Fe Żelazo	27 Co Kobalt	28 Ni Nikiel	29 Cu Miedź	30 Zn Cynk	31 Ga Gal	32 Ge German	33 As Arsen	34 Se Selen	35 Br Brom	36 Kr Krypton
37 Rb Rubid	38 Sr Stront	39 Y Itr	40 Zr Cyrkon	41 Nb Niob	42 Mo Molibden	43 Tc Technet	44 Ru Ruten	45 Rh Rod	46 Pd Pallad	47 Ag Srebro	48 Cd Kadm	49 In Ind	50 Sn Cyna	51 Sb Antymon	52 Te Tellur	53 I Jod	54 Xe Ksenon
55 Cs Cez	56 Ba Bar	*	72 Hf Hafn	73 Ta Tantal	74 W Wolfram	75 Re Ren	76 Os Osm	77 Ir Iryd	78 Pt Platyna	79 Au Złoto	80 Hg Rtęć	81 Tl Tal	82 Pb Ołów	83 Bi Bizmut	84 Po Polon	85 At Astat	86 Rn Radon
87 Fr Frans	88 Ra Rad	**	104 Rf Rutherford	105 Db Dubn	106 Sg Seaborg	107 Bh Bohr	108 Hs Has	109 Mt Meitner	110 Uu	111 Uuu	112 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 Bekereł	98 Cf Kaliforn	99 Es Einstein	100 Fm Ferm	101 Md Mendelew	102 No Nobel	103 Lr Lorens

metale półmetale niemetale niemetale: gazy szlachetne

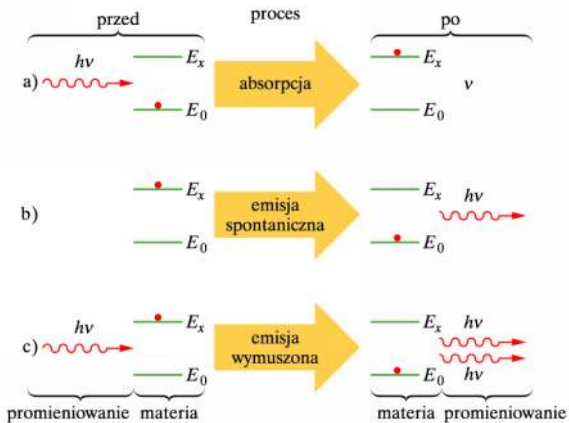
Konfiguracje elektronowe pierwiastków

- 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), $Z = 26$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Lasery

- 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



Inwersja obsadzeń

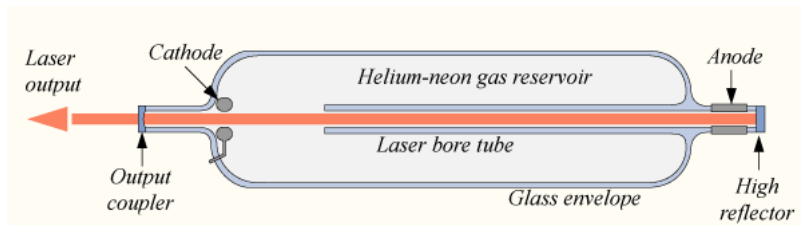
- Obsadzenie poziomów dla atomów w równowadze termodynamicznej w temperaturze T (rozkład Boltzmann)

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

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

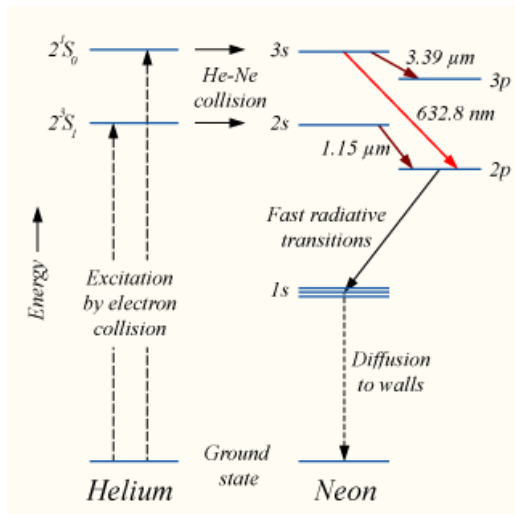
- W normalnych warunkach przy $E_x > E_0$ zachodzi $N_x < N_0$.
Odwrócenie (inwersja) obsadzeń to sytuacja, w której $N_x > N_0$.
Inwersja obsadzeń nie jest możliwa w stanie równowagi termodynamicznej.

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



Ciała stałe

- 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.

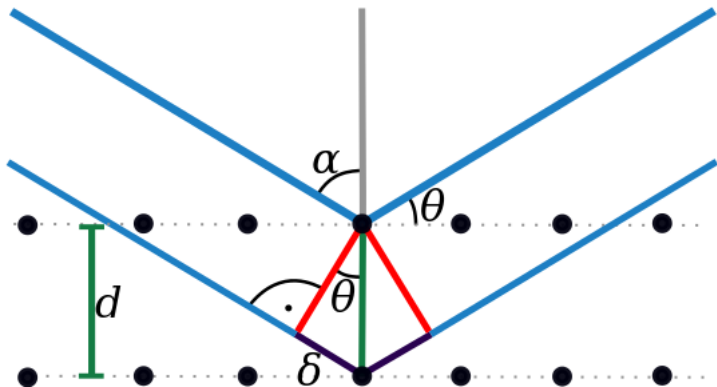
Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

- Promieniowanie rentgenowskie (promienie X) to promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu długości fali rzędu $10^{-10}m$. Czy siatka dyfrakcyjna o stałej $d = 2500nm$ 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

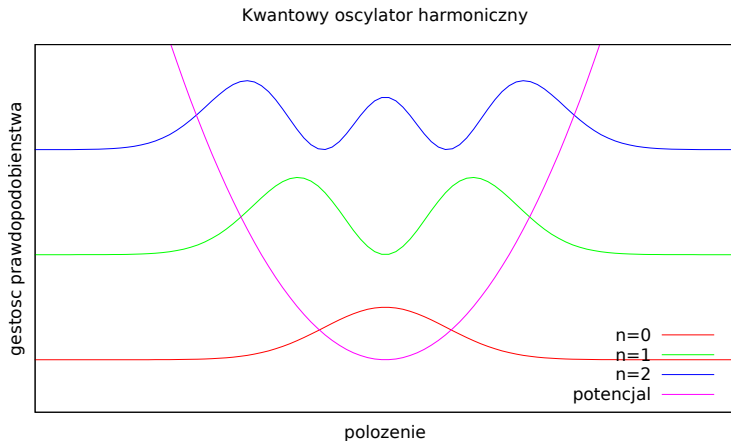
$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

- 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 harmoniczych.
- Energia wewnętrzna ma postać

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

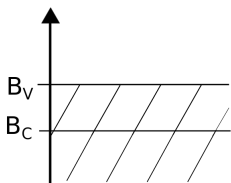
- Określa się charakterystyczną temperaturę Einsteina $T_E = \hbar\omega/k_B$. Dla $T \gg T_E$ odtwarzamy model klasyczny i prawo Dulonga-Petita. Dla $T \ll T_E$ ciepło właściwe zmierza do zera,

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

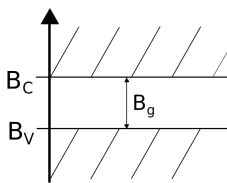
Poziomy energetyczne w kryształach

- 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.

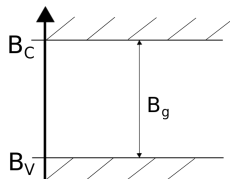
Pasmowa teoria przewodnictwa



$B_g = 0$
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.