

Fizyka atomowa i ciała stałego

14/15

Andrzej Kapanowski

[*http://users.uj.edu.pl/~ufkapano/*](http://users.uj.edu.pl/~ufkapano/)

WFAIS, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

2019

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

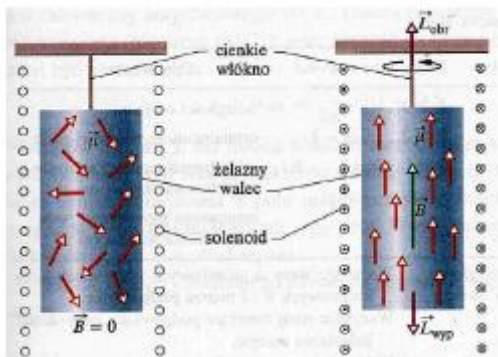
- Rozważmy klasyczny model cząstki o ładunku $-e$ krążącej wokół dodatniego centrum po orbicie o promieniu r . Masa cząstki wynosi m , prędkość v .
- Moment pędu cząstki względem centrum $L = mvr$.
- Niech T będzie okresem obiegu centrum przez cząstkę, $vT = 2\pi r$.
- Cząstka na orbicie tworzy jakby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

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

(2)

m_e jest masą elektronu.

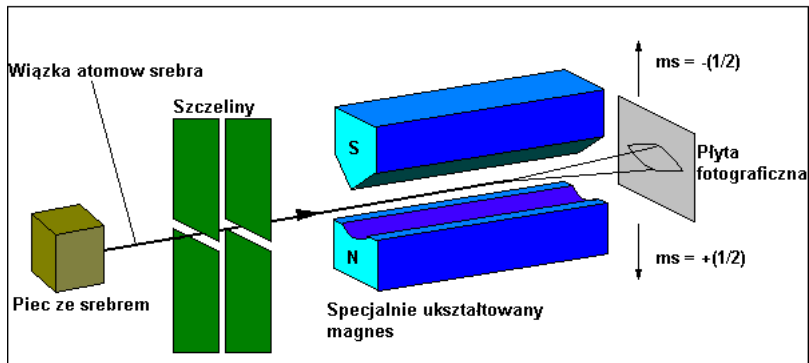
Momenty pędu i momenty magnetyczne

- 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																	2					
	Wodór	2															13	14	15	16	17		
3	Li	4	Be															5	6	7	8	9	10
	Lit	Beryl															Bor	Węgiel	Azot	Tlen	Fluor	Neon	
3	11	12															13	14	15	16	17	18	
	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
	Sód	Magnez											Glin	Krzem	Fosfor	Siarka	Chlor	Argon					
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
	Potas	Wapń	Skand	Tytan	Wanad	Chrom	Mangan	Zelazo	Kobalt	Nikiel	Miedź	Cynk	Gal	German	Arsen	Selen	Brom	Krypton					
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
	Rubid	Stront	Ittr	Cyrkon	Niob	Molibden	Technet	Ruten	Rod	Pallad	Srebro	Kadm	Ind	Cyna	Antymon	Tellur	Jod	Ksenon					
6	55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
	Ceż	Bar		Hafn	Tantal	Wolfram	Ren	Osm	Iryd	Platyna	Złoto	Rtęć	Tal	Ołów	Bizmut	Polon	Astat	Radon					
7	87	88	**	104	105	106	107	108	109	110	111	112											
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uu	Uuu	Uub											
	Frans	Rad		Rutherford	Dubn	Seaborg	Bohr	Has	Meitner														

* Lantanowce

57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
	Lantan		Cer		Prazeodym		Neodym		Promet		Samar		Europ		Gadolin		Terb		Dyspoz		Holm		Erb		Tul		Iterb		Lutet
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
	Aktyn		Tor		Proaktyn		Uran		Neptun		Pluton		Ameryk		Kiur		Bekerel		Kaliforn		Einstein		Ferm		Mendelew		Nobel		Lorens

*** Aktynowce

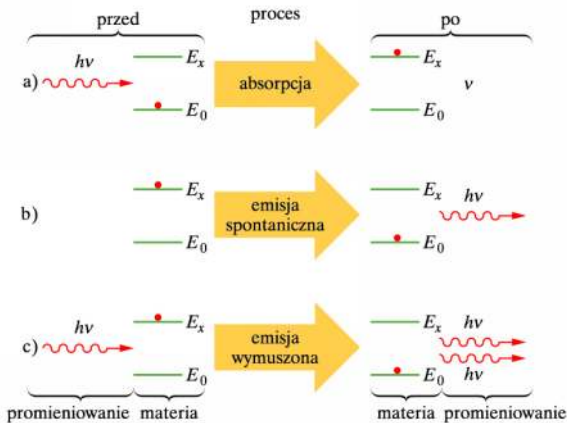
metale półmetale niemetale niemetale: gazy szlachetne

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



Inwersja obsadzeń

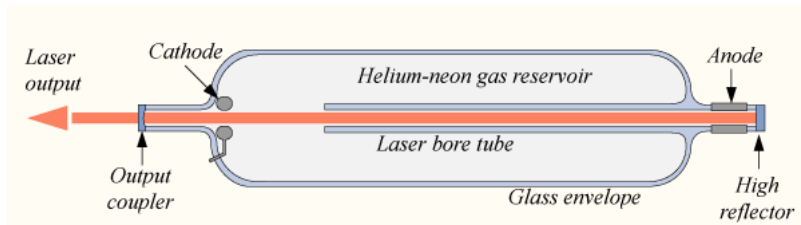
- Obsadzenie poziomów dla atomów w równowadze termodynamicznej w temperaturze T (rozkład Boltzmanna)

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

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

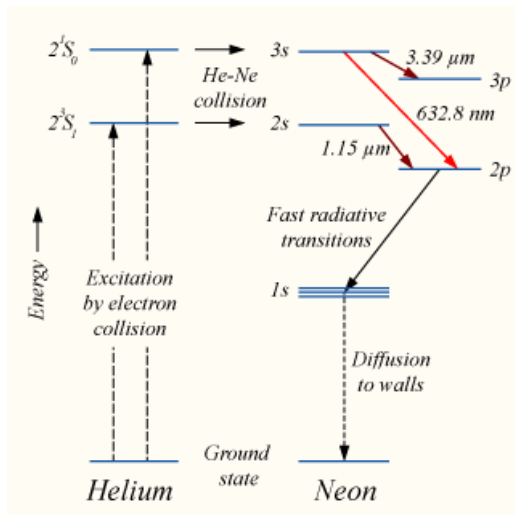
- W normalnych warunkach przy $E_x > E_0$ zachodzi $N_x < N_0$. **Odwrócenie (inwersja) obsadzeń** to sytuacja, w której $N_x > N_0$. Inwersja obsadzeń nie jest możliwa w stanie równowagi termodynamicznej.

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.

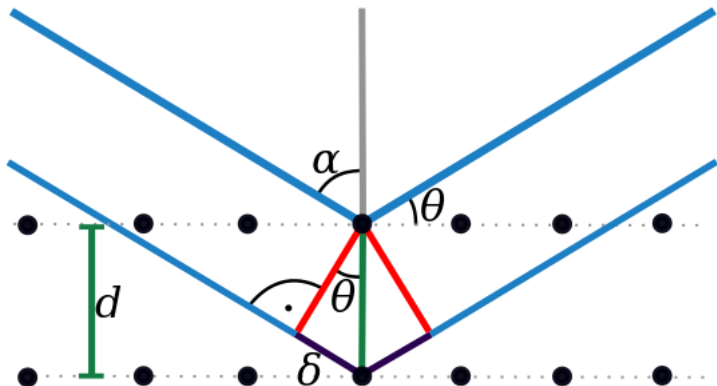
Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

- 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

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

- 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
$$U = N \cdot 3 \cdot 2 \cdot (k_B T / 2) = 3nRT.$$
- 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

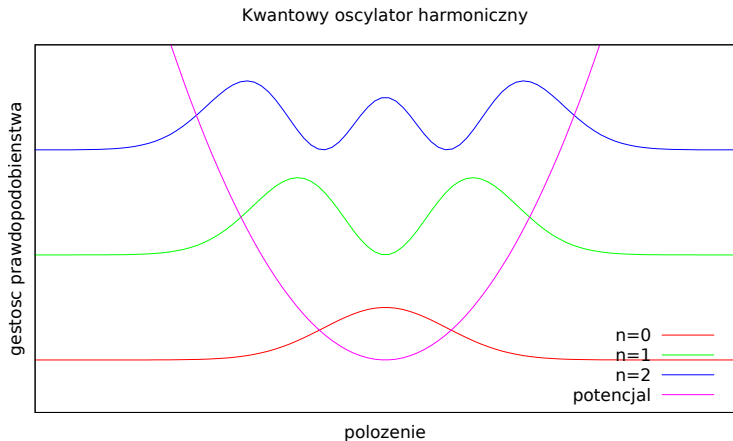
$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

- 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 rozszczepiają 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.

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.