

WYKŁAD 2

Wprowadzenie – dualizm korpuskularno-falowy. Równanie Schrödingera. Kwantowanie poziomów energetycznych. Atom wieloelektronowy. Wiązania chemiczne - przypomnienie. Metale. Statystyka Fermiego-Diraca. Koncentracja elektronów w metalu. Poziom Fermiego. Przewodnictwo metali. Efekt fotoelektryczny zewnętrzny.

Miniaturyzacja - konsekwencje

Według dokumentów *International Technology Roadmap for Semiconductors*, uwzględniających potencjalne problemy z rozwojem i miniaturyzacją, należy oczekiwać kolejnych procesorów otrzymywanych w technologii: 32nm – w r. 2009, 22nm – 2012, 16nm – 2018, 11nm – 2023, a dalszy rozwój w ramach elektroniki stoi pod znakiem zapytania...

Biorąc pod uwagę fizykę klasyczną, rozmiary te nie mogą zmniejszać się bez końca – granicę stanowi tutaj **rozmiar atomów**, a kolejnym ograniczeniem jest **prędkość światła**, wyznaczająca górną granicę dla prędkości przesyłania informacji.

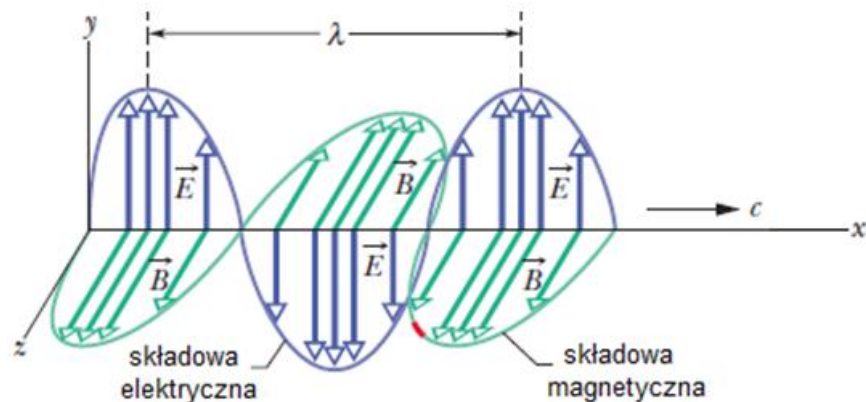
Konsekwencją zmniejszenia rozmiarów układu fizycznego jest zmiana jego właściwości fizycznych, prowadząca do pojawienia się **efektów kwantowych**, których nie da się wytłumaczyć za pomocą podstawowych praw fizyki klasycznej, dlatego też do opisu zachodzących zjawisk konieczne jest już stosowanie metod **mechaniki kwantowej**.

Kwantowa natura światła

Dualizm falowo-cząstkowy fali elektromagnetycznej (światła).

■ Światło jako fala elektromagnetyczna

- Światło traktowane jest jako **fala elektromagnetyczna**, a więc wykazuje typowe własności falowe.



■ Światło jako strumień fotonów

- Światło wykazuje naturę korpuskularną, tzn. jest strumieniem cząstek zwanych **fotonami**.
- **Strumień fotonów o energii E:**

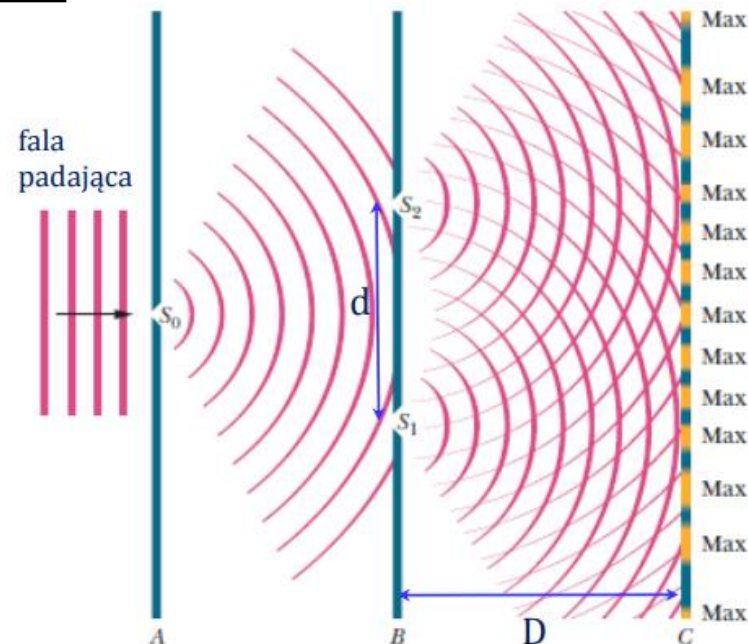
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

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

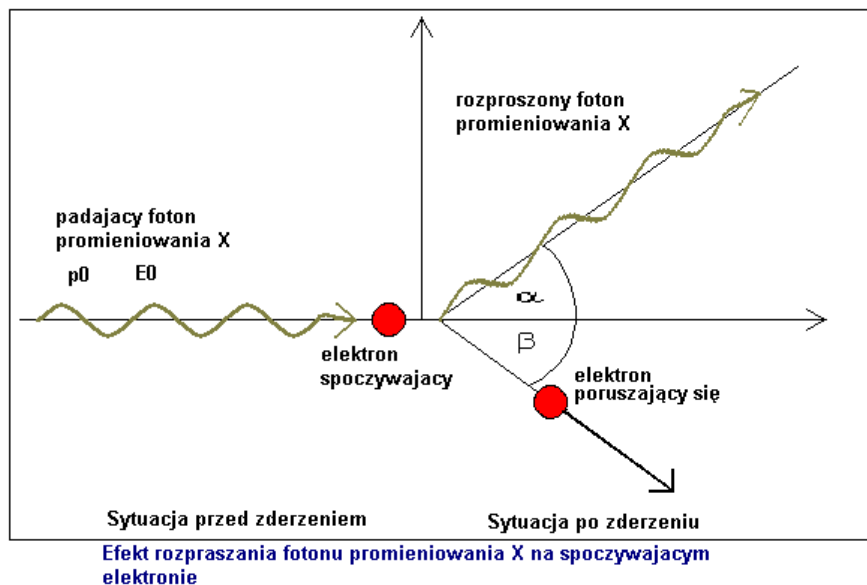
$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Kwantowa natura światła - eksperymenty

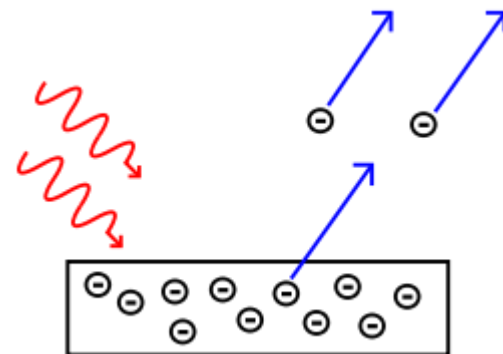
→ Natura falowa: **dyfrakcja / interferencja**



→ Natura korpuskularna
efekt Comptona



efekt fotoelektryczny zewnętrzny



Fale materii

■ Hipoteza de Broglie'a.

W 1924 roku Louis 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.

Założył on że każdej cząstce towarzyszy pewna fala, której długość (λ) jest odwrotnie proporcjonalna do jej pędu (p). Fale te nazwał on **falami materii**.

Każdej poruszającej się cząstce materialnej można przypisać falę materii, której długość określona jest wzorem:

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

h – stała Plancka

Mechanika kwantowa

Opierając się na pojęciu fal materii de Broglie'a, fizyk **Erwin Schrödinger opracował równanie, które opisuje zachowanie się fal materii** (np. elektronów) pod wpływem sił zewnętrznych.

Fale materii w równaniu Schrödingera reprezentuje pewna wielkość matematyczna (**funkcja falowa**), która nie może być zmierzona bezpośrednio.

Równanie Schrödingera daje nam czysto matematyczny, a nie wizualny **opis atomu**.

Funkcja falowa

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

Własności falowe cząstki (elektronu) w mechanice kwantowej opisuje tzw. **funkcja falowa** $\Psi(x,t)$, która:

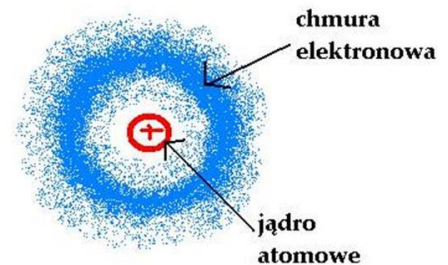
- zawiera w sobie wszystkie informacje o obiekcie (np. cząstce)
- jest funkcją zespoloną współrzędnych przestrzennych (x) oraz czasu (t)
- musi być funkcją ciągłą, a także musi mieć ciągłą pochodną

Sama funkcja falowa $\Psi(x,t)$ nie ma sensu fizycznego, dopiero kwadrat modułu funkcji falowej $|\Psi|^2$ ma sens fizyczny:

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

jest funkcją **gęstości prawdopodobieństwa** p znalezienia cząstki (np. elektronu) w chwili t w pewnym punkcie przestrzeni o objętości V .

Chemiczny „orbital” to nic innego jak trójwymiarowy obraz funkcji $|\Psi|^2$



Równanie Schrödingera

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

Jeżeli funkcja falowa Ψ oraz **energia potencjalna** cząstki U nie zależą od czasu, to równanie Schrödingera jest równaniem niezależnym od czasu i nazywa się **stacjonarnym równaniem Schrödingera**.

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

gdzie: $\hbar$ - stała Diraca

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Energia kinetyczna

Energia potencjalna

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

Operator Hamiltona (hamiltonian)

Energia cząstki (elektronu)

Cząstka (elektron) w studni potencjału

W nieskończonej studni potencjału energia cząstki może przyjmować tylko pewne ściśle określone, różne od zera wartości:

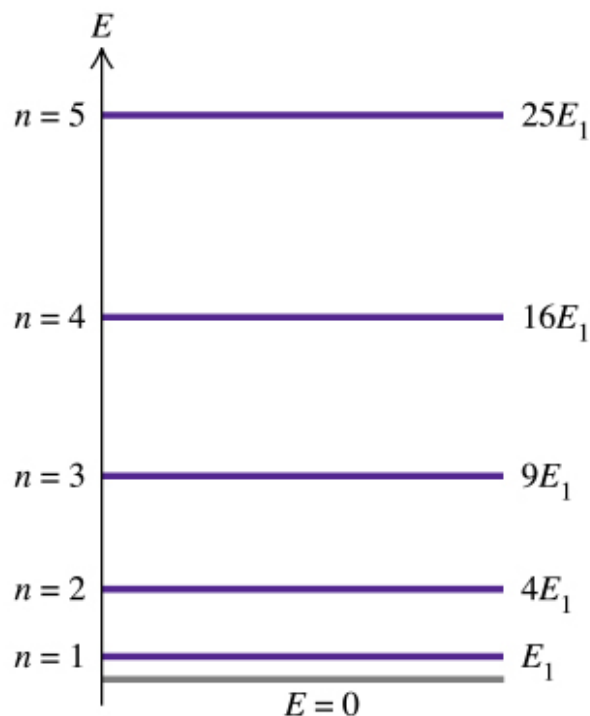
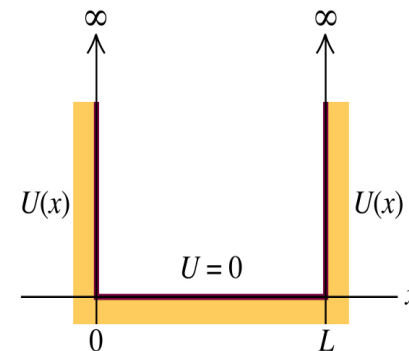
$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$$

gdzie

n – główna liczba kwantowa

$n = 1, 2, 3, \dots$

L – szerokość studni potencjału



Energia cząstki znajdującej się w studni potencjału jest **skwantowana** – tj. nie zmienia się w sposób ciągły, lecz skokowo.

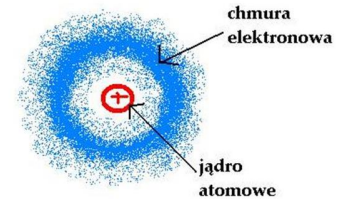
Cząstka **nawet** będąca w **spoczynku** ma energię różną od zera. Najmniejsza energia:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} 1^2$$

Eksperyment a teoria - zasada nieoznaczoności Heisenberga

Dla pędu i położenia:

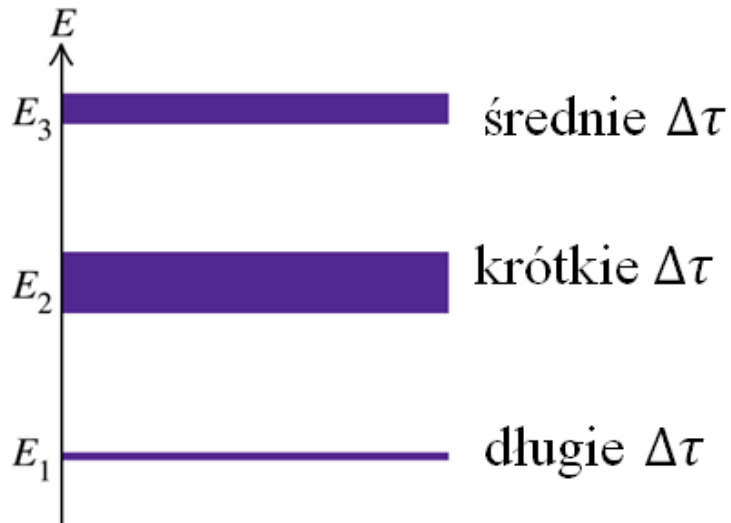
$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$$



Wniosek: Gdybyśmy wielokrotnie mierzyli położenie elektronu znajdującego się na określonym poziomie energetycznym i zaznaczali każdorazowy wynik odpowiednią kropką, to otrzymalibyśmy obraz przypominający chmurę elektronową. **Każdy pojedynczy elektron może być w różnych momentach wykryty w różnych miejscach chmury.**

Dla równoczesnego pomiaru energii i czasu:

$$\Delta E \Delta \tau \geq \hbar$$



➡ Im dłużej cząstka znajduje się na danym poziomie energetycznym (zachowuje daną energię) – tym dokładniej można tę energię wyznaczyć.

Rozwiązanie równania Schrödingera dla elektronu w atomie

Stan elektronu charakteryzowany jest poprzez skwantowane wielkości fizyczne tj:

energie, wartość momentu pędu, rzut momentu pędu na wybrany kierunek oraz wartość własnego momentu pędu (spinu) elektronu na wybrany kierunek. Funkcja falowa elektronu w atomie zależy od czterech liczb całkowitych n , l , m_l i m_s , zwanych *liczbami kwantowymi*.

<u>nazwa</u>	<u>symbol</u>	<u>wartość</u>
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	$\pm 1/2$

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

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

Atom wieloelektronowy

- Atom zawierający więcej niż jeden elektron.
- 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

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 zapelnianie podpowłok elektronami. Kolejny elektron zapelnia 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}

$$\begin{aligned} n; \quad l = 0, 1, \dots, n-1; \\ m_l = 0, \dots, \pm l \\ m_s = \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

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

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

2 stany do
obsadzenia
przez
elektrony

Powłoka K

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

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

2 stany do
obsadzenia
przez
elektrony

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

6 stanów do
obsadzenia
przez
elektrony

Powłoka L - 8 stanów

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Stan $3s^2$
2 stany do
 obsadzenia
 przez
 elektrony

Stan $3p^6$
6 stanów do
 obsadzenia
 przez
 elektrony

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Stan $3d^{10}$

10 stanów
 do
 obsadzenia
 przez
 elektrony

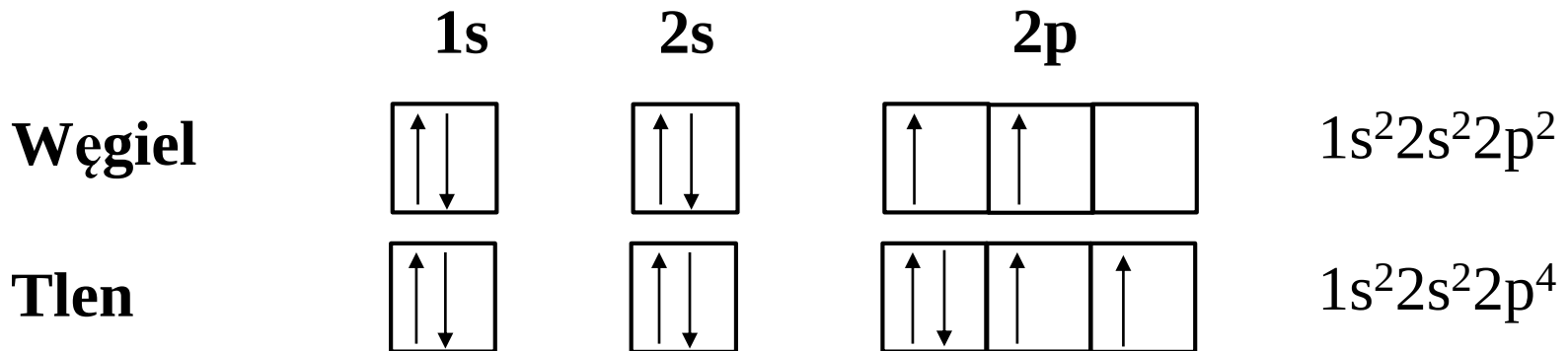
Powłoka M - 18 stanów

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	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
N	2	8				18								

[illegible]

Reguła Hunda - elektrony wypełniając daną podpowłokę początkowo ustawiają swoje spiny równolegle, następnie ulegają sparowaniu po pojedynczym zapełnieniu wszystkich dostępnych orbitali danej powłoki.



Reguła Hunda - przykłady

Atom	1s	2s	2p			Electron configuration
Li						$1s^2 2s^1$
Be						$1s^2 2s^2$
B						$1s^2 2s^2 2p^1$
C						$1s^2 2s^2 2p^2$
N						$1s^2 2s^2 2p^3$
O						$1s^2 2s^2 2p^4$
F						$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne						$1s^2 2s^2 2p^6$

Konfiguracja elektronowa - kolejność zapełniania orbit

$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ **$4s^2$** $3d^{10}$ $4p^6$ $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^6$ $6s^2$ $4f^{14}$
 $5d^{10}$ $6p^6$ $7s^2$ $6d^{10}$ $5f^{14}$

~~1s~~
~~2s 2p~~
~~3s 3p 3d~~
~~4s 4p 4d 4f~~
~~5s 5p 5d 5f ...~~
~~6s 6p 6d~~

reguła Madelunga

K: $1s^2 \dots 3p^6 4s^1$

Ca: $3p^6 4s^2$

Skand → Sc: $3d^1 4s^2$

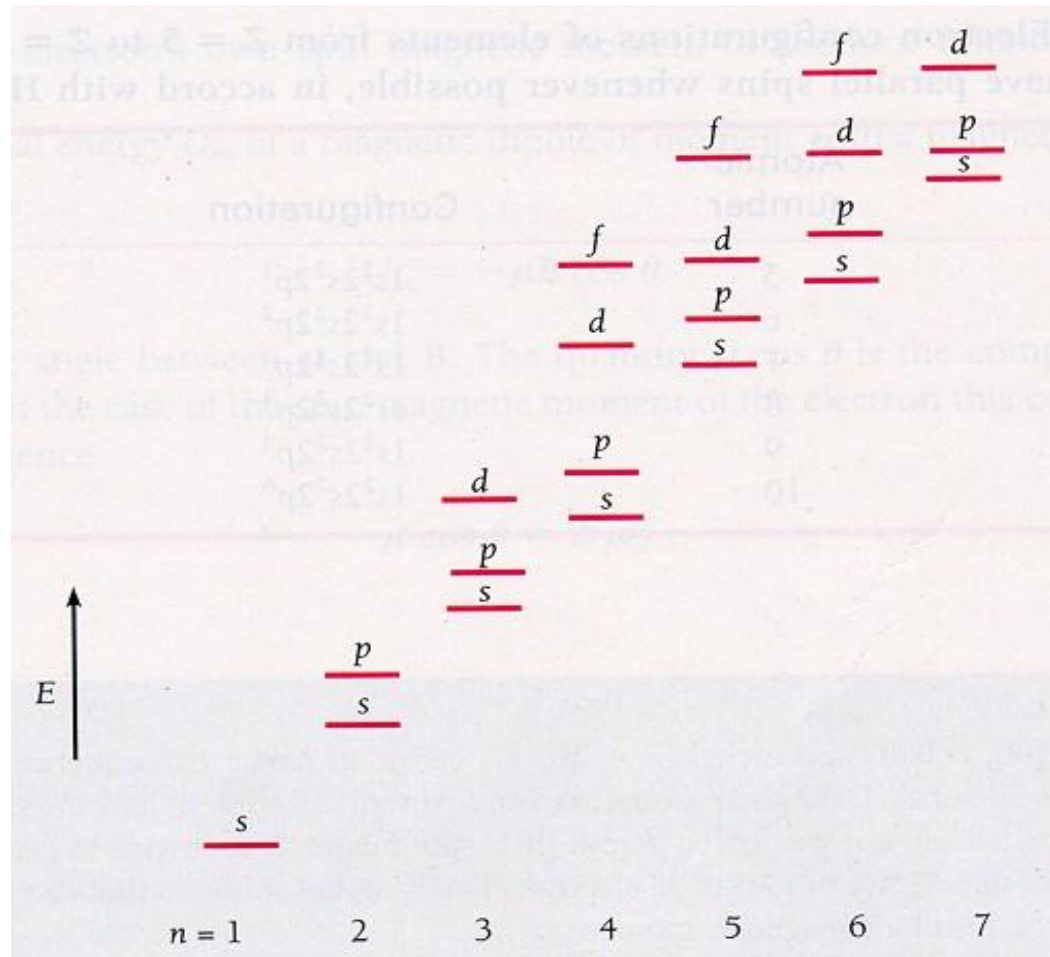
Ti: $3d^2 4s^2$

V: $3d^3 4s^2$

Chrom → Cr: $3d^5 4s^1$

Mn: $3d^5 4s^2$

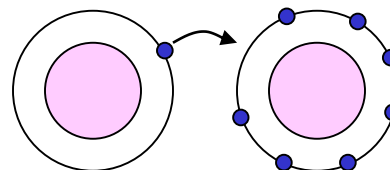
Cu: $3d^{10} 4s^1$



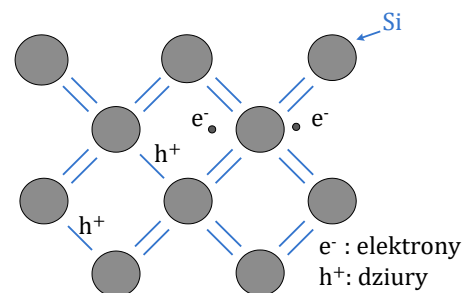
Wiązania chemiczne

Typy:

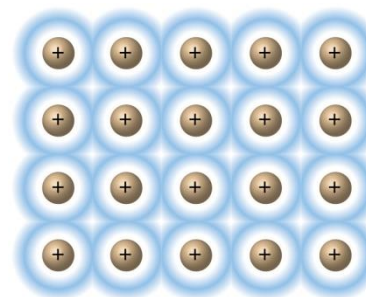
Wiązania jonowe



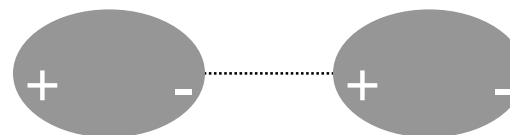
Wiązania kowalencyjne



Wiązania metaliczne



Wiązania Van der Waalsa

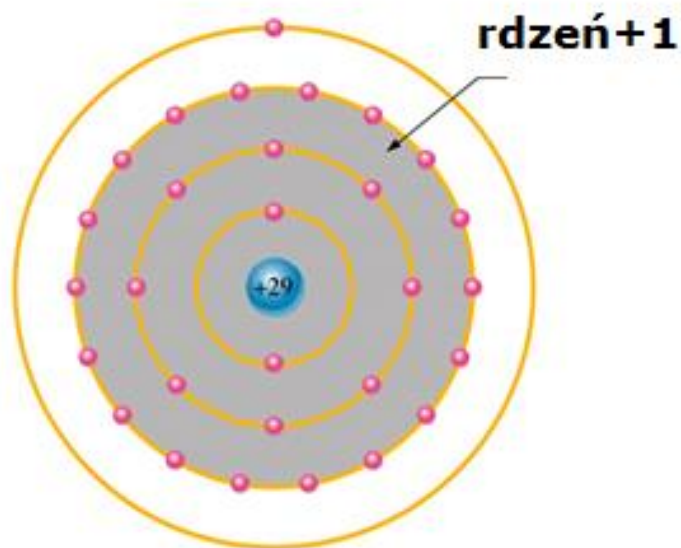


Metale

Atom Cu:

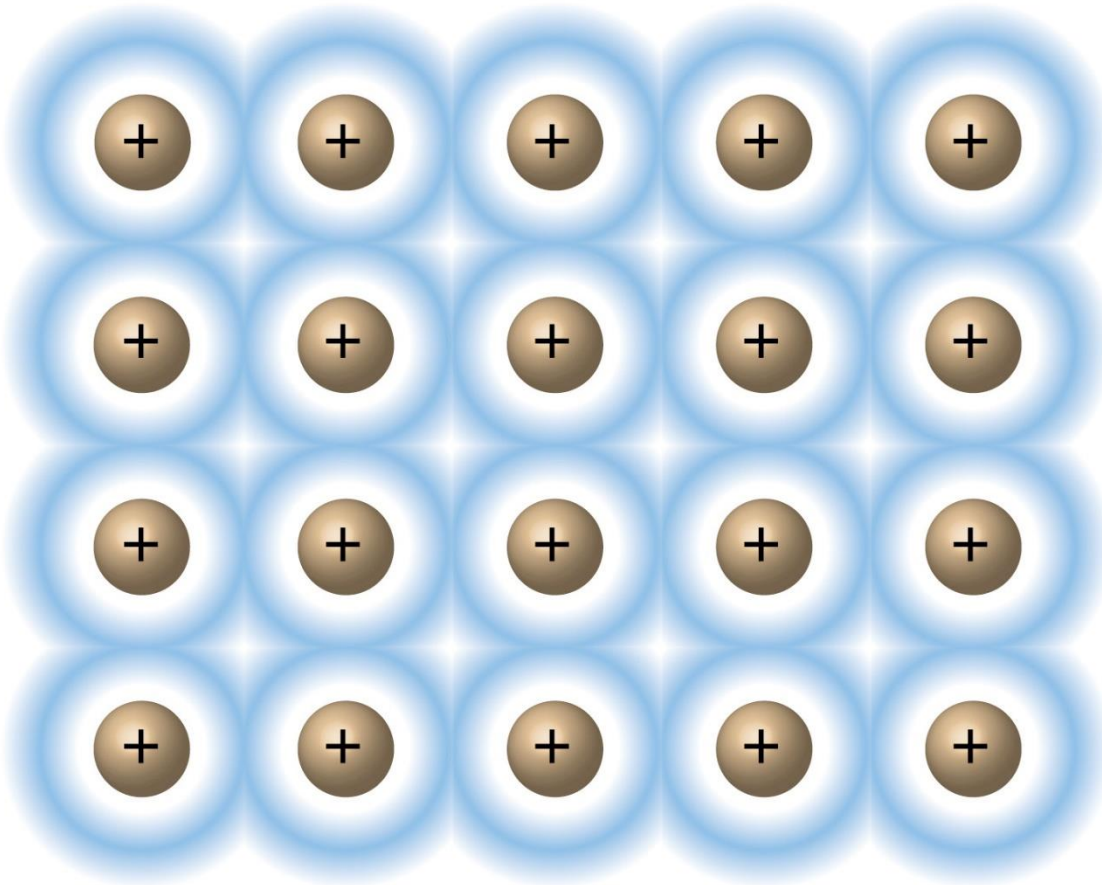
- Tylko 1 elektron walencyjny
- Dobry przewodnik
- Konfiguracja elektronowa: 2:8:18:1

29 protonów
29 neutronów
28 elektronów
na powłokach
wewnętrznych



METALE

**Wiązanie metaliczne – dodatnie rdzenie atomowe + chmura elektronów
(plazma elektronowa)**



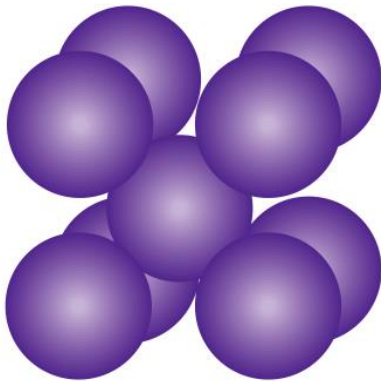
Wiązanie to występuje w metalach; tworzy się w wyniku oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci, a ujemnie naładowaną plazmą elektronową.

METALE

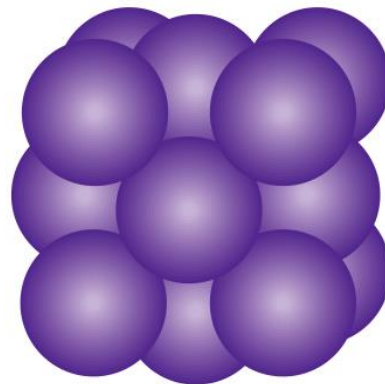
Najczęstsze struktury krystaliczne:

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

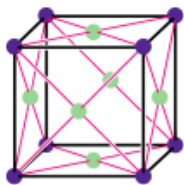
bcc



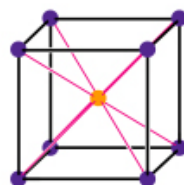
fcc



(a)

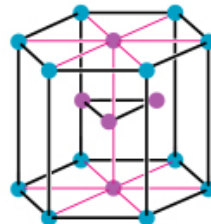


fcc

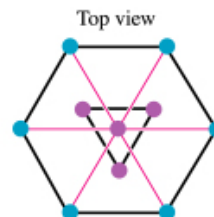


bcc

(b)



heksagonalna najgęstsze upakowania



1) **Struktura regularna powierzchniowo centrowana fcc:**

Ag, Au, Pt

2) **Struktura heksagonalna gęstego upakowania:**

Hg, Ti

3) **Struktura regularna objętościowo centrowana bcc**

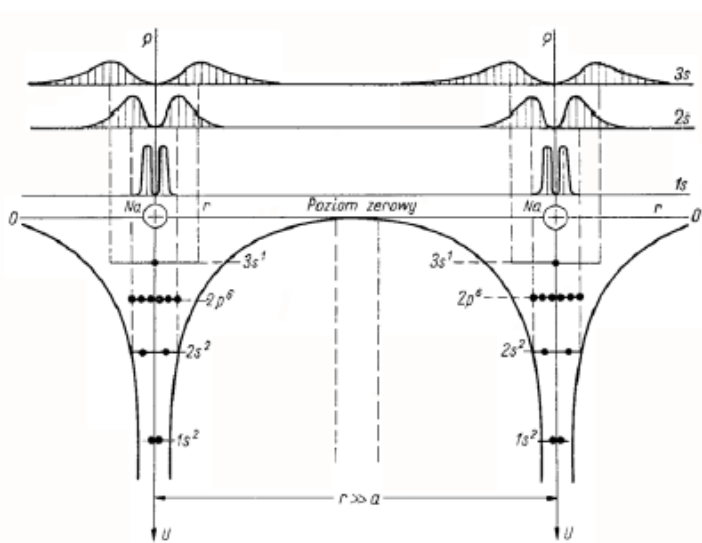
Na, Li, K

4) **Struktura CsCl**

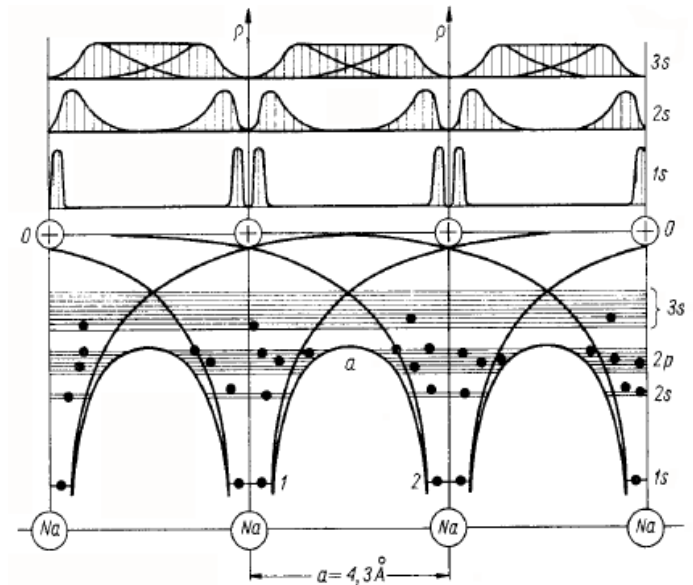
Tak jak **bcc**, ale atom w środku sześcianu jest inny niż w narożach

Tworzenie się pasm energetycznych w ciele stałym

1. Każdy atom scharakteryzować można za pomocą jamy potencjału, w której znajduje się szereg dyskretnych poziomów energetycznych.
2. Podczas gdy atomy zbliżają się do siebie → potencjały ich rdzeni atomowych zachodzą na siebie wskutek czego poziomy energetyczne ulegają rozszczepieniu tworząc **pasma**.



Schemat energetyczny dla atomów sodu znajdujących się w odległościach znacznie większych od stałej sieci.

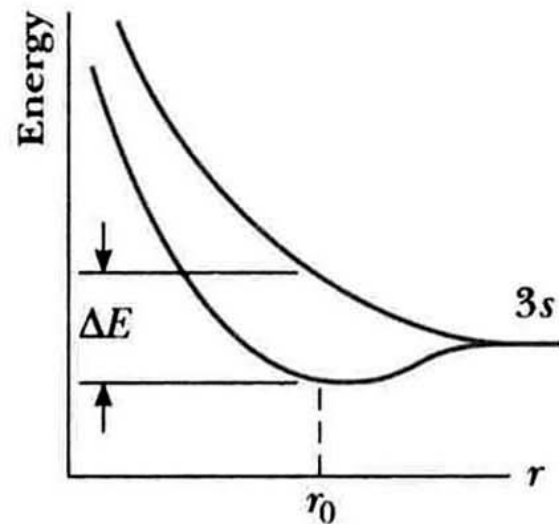


Schemat energetyczny dla atomów sodu znajdujących się w odległościach rzędu stałej sieci.

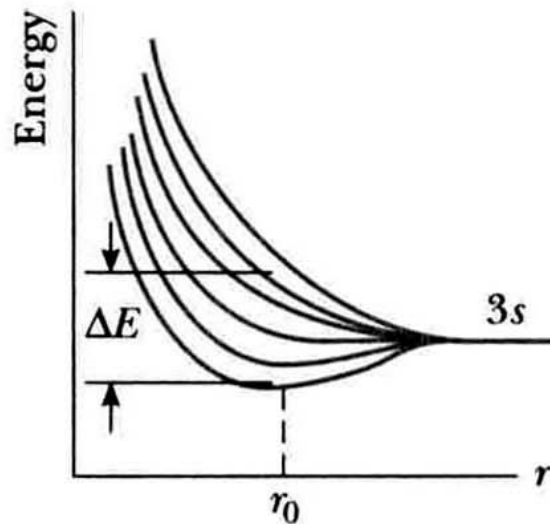
- Przy odległości równowagowej, pasma rozszczepiają się na dwa pasma oddzielone **przerwą energetyczną DE**. Górne pasmo nazywamy **pasmem przewodnictwa**, natomiast dolne – **walencyjnym**.
- Pasma walencyjne jest pasmem obsadzonym (zajętym) przez elektrony, natomiast pasmo przewodnictwa jest pasmem pustym.

Tworzenie się pasm energetycznych w ciele stałym

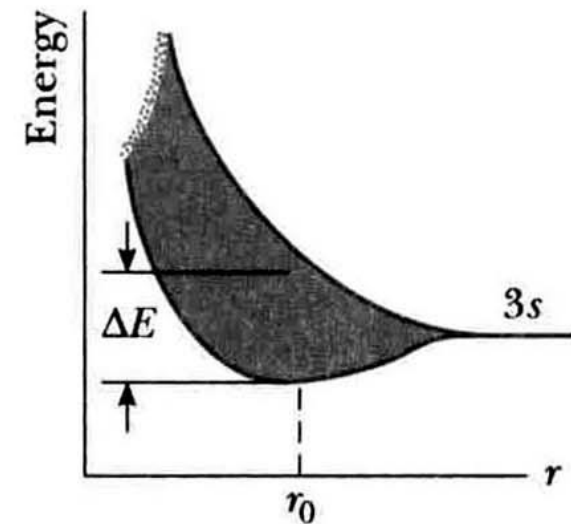
Dwa atomy



Sześć atomów



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

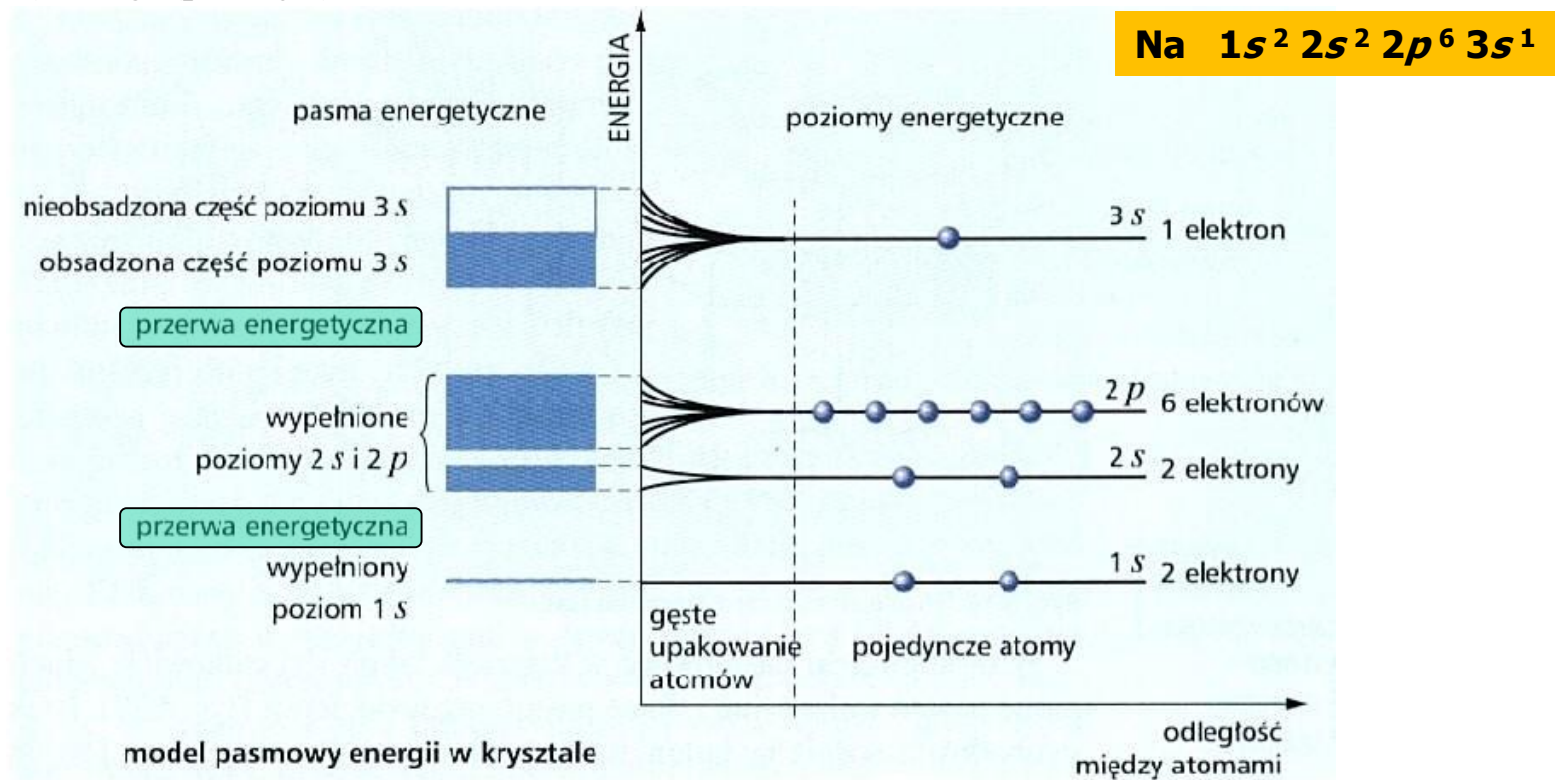


Rys. Zależność energii poziomów w atomie w funkcji odległości między atomami r . Tutaj r_0 – stała sieci krystalicznej, ΔE – pasmo wzbronione, lub inaczej: przerwa energetyczna, N – ilość / liczba atomów.

- 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.

Pasma energetyczne w ciałach stałych

→ Ze wzrostem energii szerokość pasm energii dozwolonych rośnie, a energii wzbronionych (przerw energetycznych) maleje (por. Rys.)

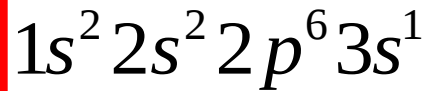


Ryc. 4.15. Model pasmowy przewodnika na przykładzie kryształu sodu

→ Ze wzrostem energii szerokość pasm energii dozwolonych rośnie, a energii wzbronionych maleje.

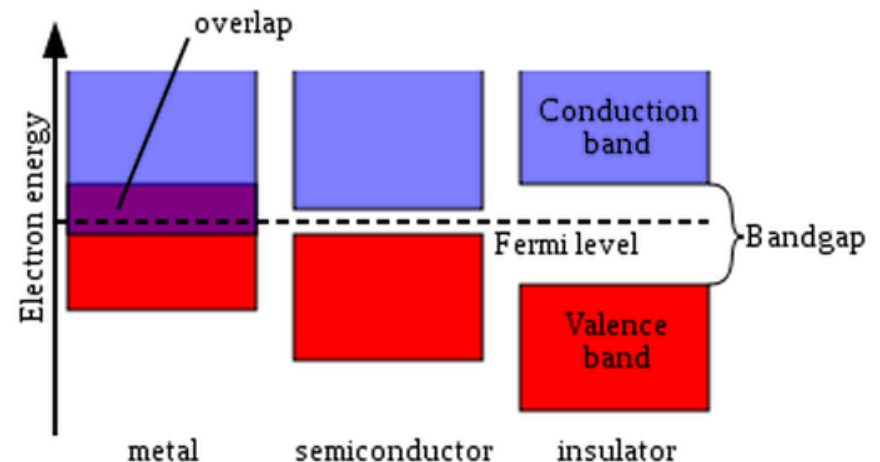
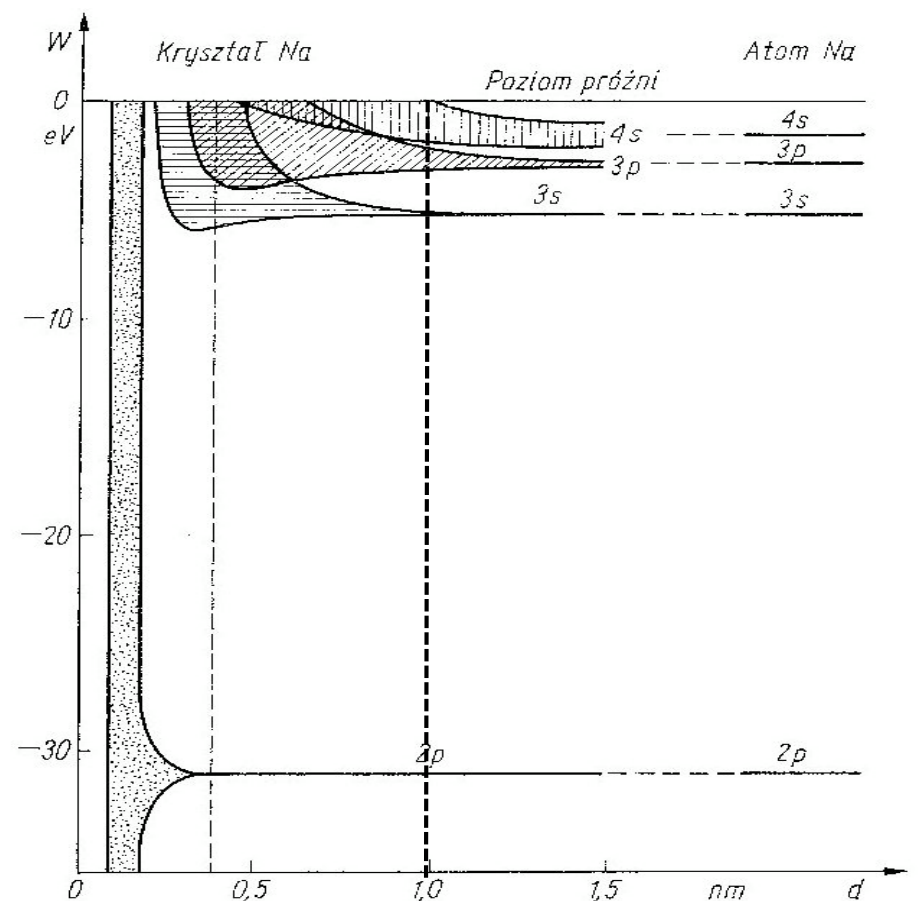
→ Dzięki temu, że pasmo walencyjne 3s w Na nie jest całkowicie wypełnione, więc zlokalizowane tam elektrony mogą zwiększać swoją energię o dowolne wartości (np. wewnątrz tego pasma) i przemieszczać się wewnątrz struktury krystalicznej – dlatego Na jest przewodnikiem!

Struktura elektronowa atomu Na



Na rysunku, przedstawiającym zależność $W(d)$ – tj. zależność pracy wyjścia od odległości między atomami widać, że:

- dla wartości $d = 0.4$ nm (stała sieci dla Na) pasmo 3s „przekrywa” się (nachodzi na) z pustym pasmem 3p, prowadząc do powstania częściowo wypełnionego pasma, co powoduje, że kryształ Na przewodzi prąd elektryczny
- Gdyby stała sieci była większa – np. równa 1 nm, to zjawisko nachodzenia na siebie pasm nie zachodziłoby i wówczas Na nie przewodziłby prądu.



Kwantowy model elektronów swobodnych – jako klasyczna elektronowa teoria metali

- (i) Elektrony są swobodne: elektrony walencyjne nie oddziałują ze sobą – tworzą gaz doskonały (plazmę elektronową)
- (ii) Elektrony są fermionami (kwazicząstkami o spinie połówkowym): podlegają statystyce Fermiego-Diraca**
- (iii) Przewodnictwo jest ograniczone zderzeniami z niedoskonałościami (defektami) sieci krystalicznej**

→ Rozkład Fermiego-Diraca określa średnią liczbę cząstek w stanie energetycznym o energii E

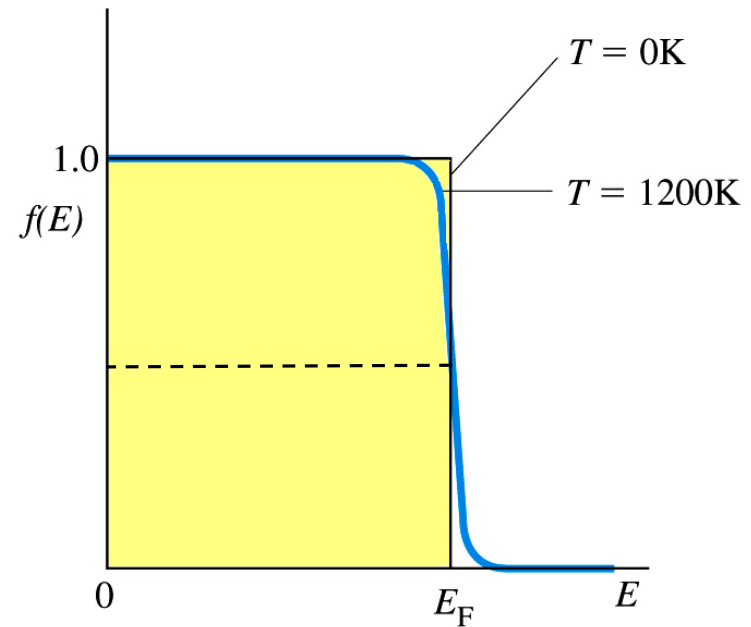
Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca

Elektrony są fermionami. Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu energetycznego o energii E przez fermiony (np. elektrony):

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

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

E_F – energia Fermiego



- W $T = 0 \text{ K}$ wypełnione są wszystkie stany o energiach poniżej E_F , natomiast dla $E > E_F$ – mamy stany puste (nie zajęte przez elektrony)
- Dla dowolnej temperatury $T > 0$ prawdopodobieństwo wypełnienia stanu o energii E_F wynosi 0.5

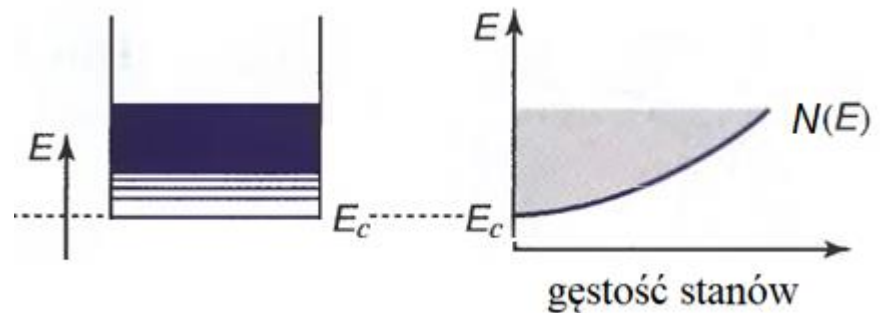
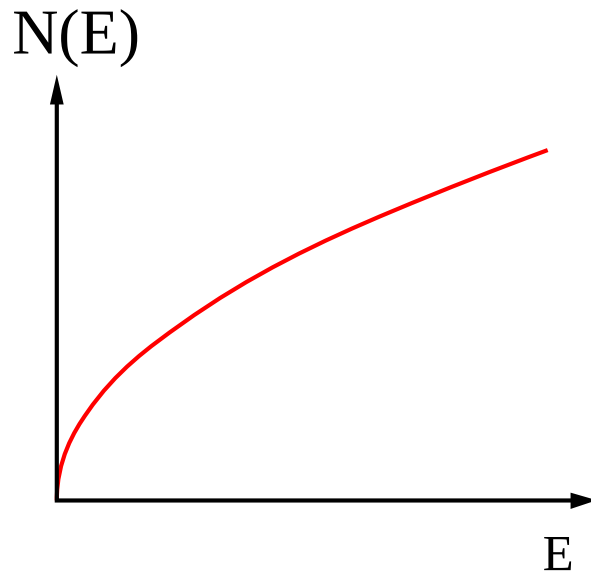
$$f(E) = 0.5 \quad \text{dla} \quad E = E_F$$

Gęstość stanów

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

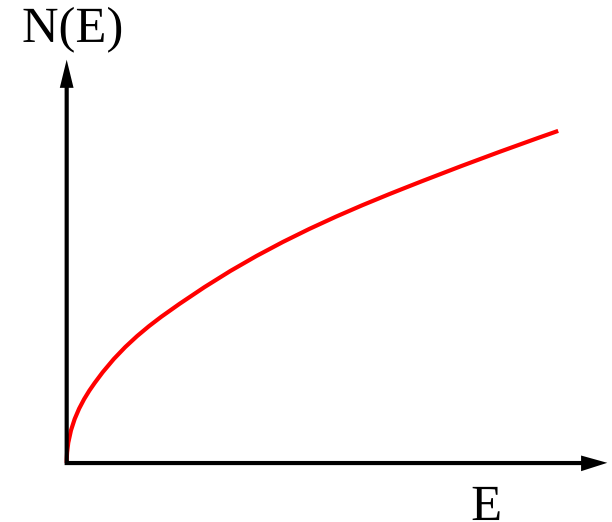
$$N(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE$$

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



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



Koncentracja elektronów:

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

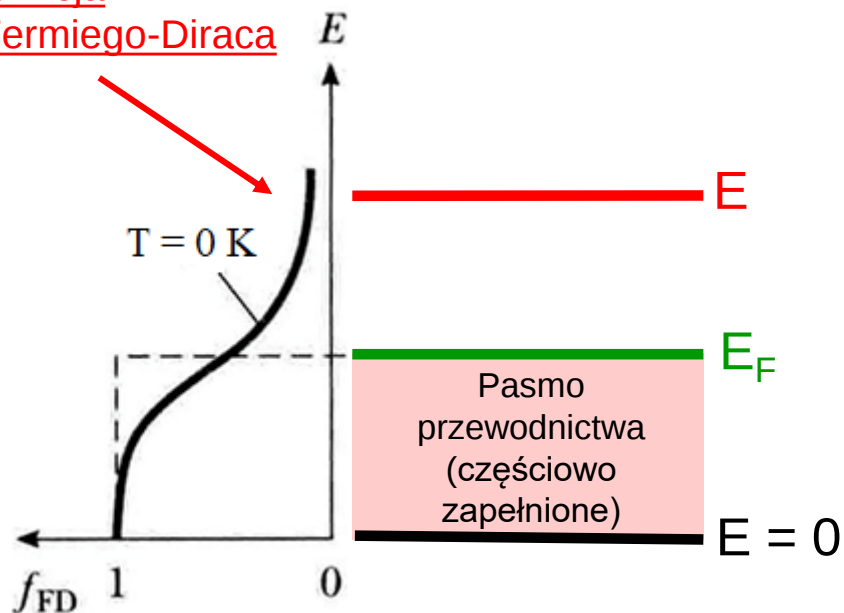
$$n = \int_0^{E_F} f(E) N(E) dE = \frac{16\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{3h^3} E_F^{3/2}$$



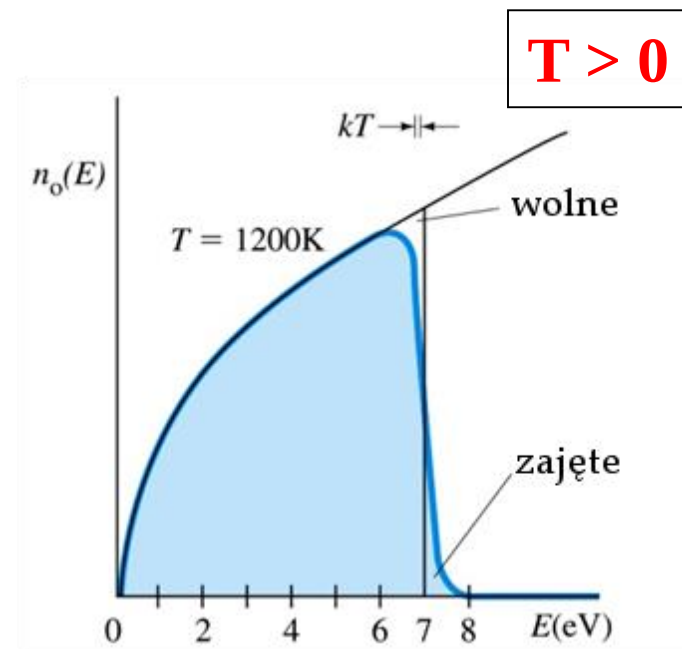
$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} n \right)^{2/3}$$

Koncentracja elektronów swobodnych w metalu

funkcja
Fermiego-Diraca



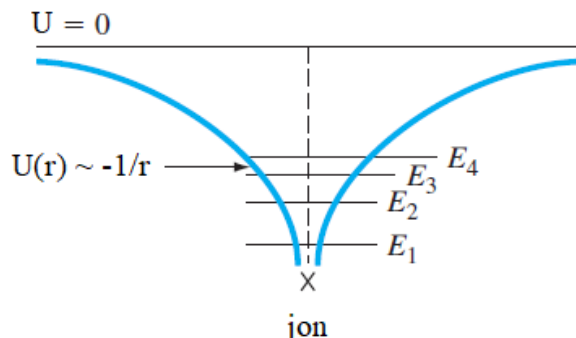
Rys. 1.



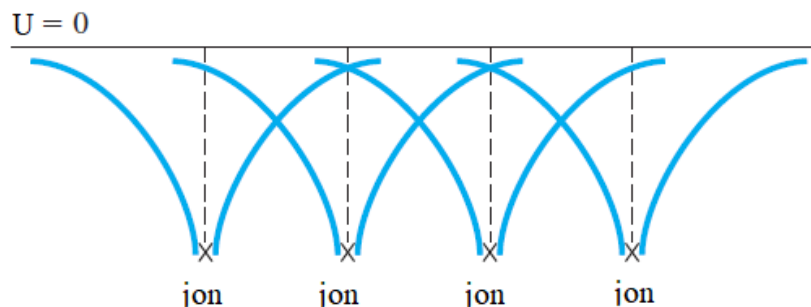
Rys. 2.

- ◆ Dla $T = 0$, wszystkie stany o energii poniżej energii Fermiego E_F są zapełnione elektronami, a wszystkie o energiach powyżej E_F są puste (co pokazuje Rys. 1).
- ◆ Elektron może opuścić metal w wyniku oddziaływania nań promieniowania elektromagnetycznego (efekt fotoelektryczny zewnętrzny), lub pola elektrycznego, które może wprowadzić w ruch elektrony prowadząc do bardzo dużego przewodnictwa elektrycznego, lub też w wyniku „bombardowania” metalu cząstkami elementarnymi.
- ◆ w temperaturach $T > 0$, elektrony są termicznie wzbudzone do stanów o energiach powyżej energii Fermiego (co pokazuje Rys. 2).

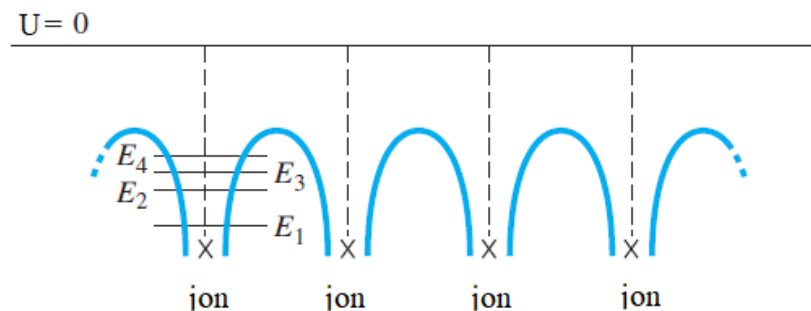
Energia potencjalna łańcucha monoatomowego



**Energia potencjalna elektronu
w izolowanym atomie**

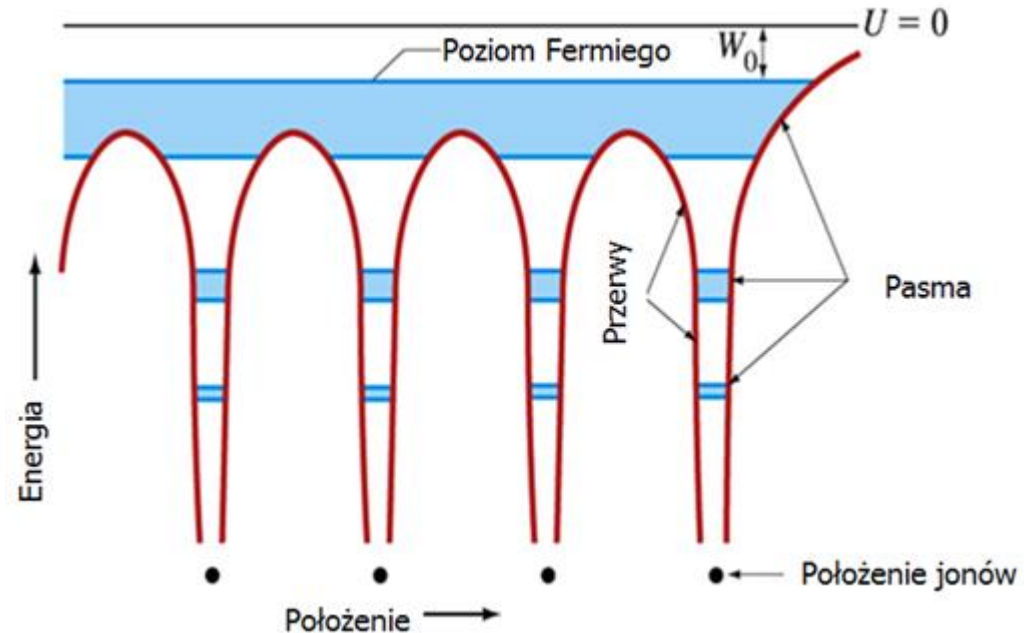
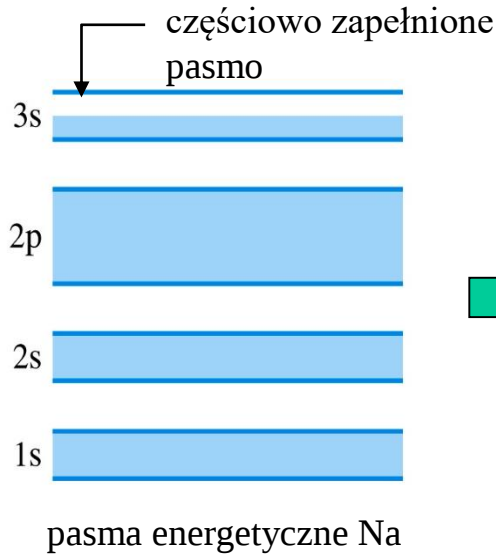


**Przekrycie energii
potencjalnej elektronu
w kryształ
jednowymiarowym**



**Wypadkowa energia
potencjalna elektronu
w kryształ
jednowymiarowym**

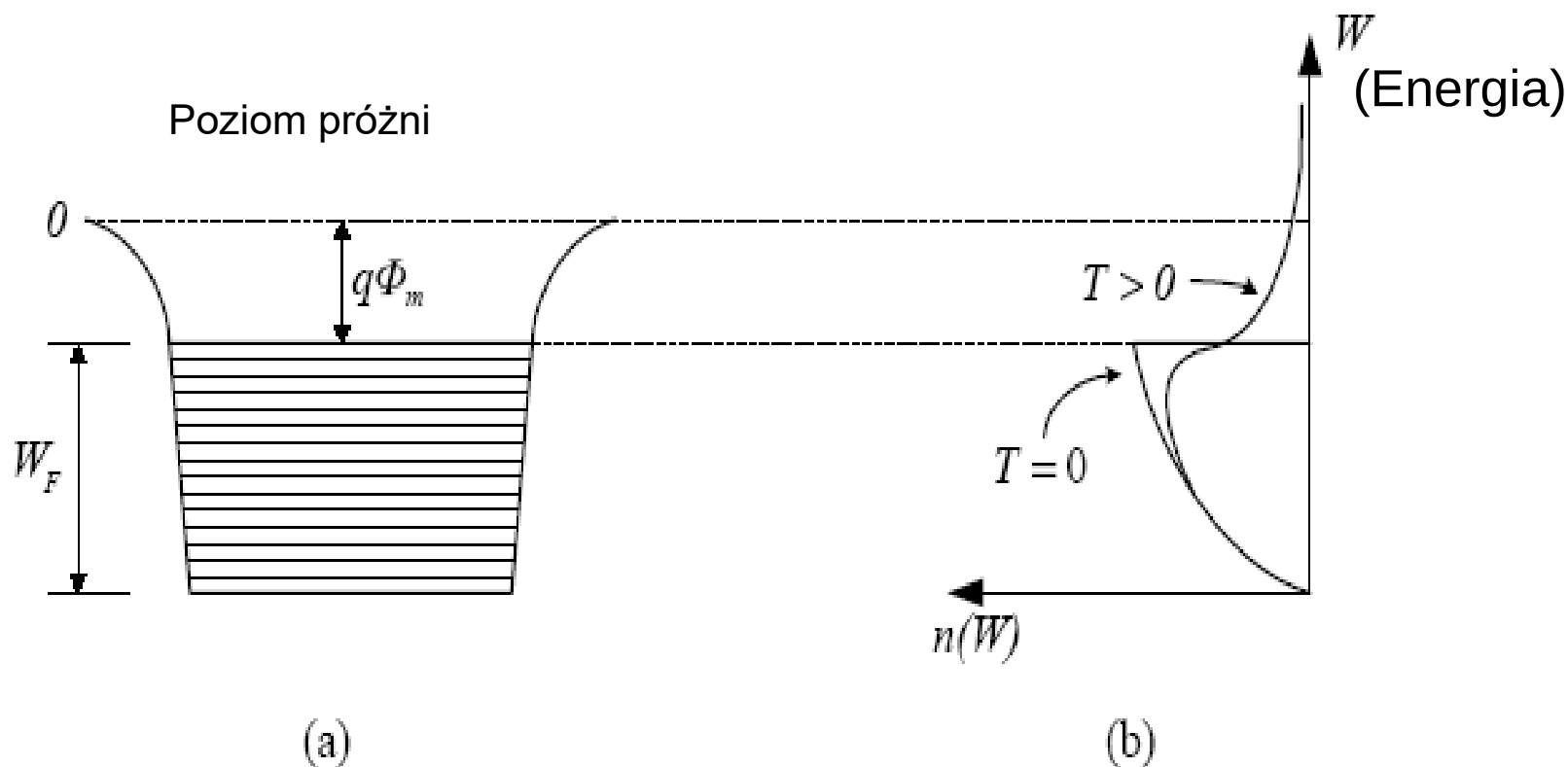
Model elektronów swobodnych w metalu



- Sód - orbitale 1s, 2s and 2p są całkowicie wypełniane elektronami a 3s ma tylko jeden elektron.
- Pasma powstałe ze stanów 3s będzie wypełnione do połowy.

Rys. 1. Rysunek przedstawia przebieg zależności energii potencjalnej w funkcji odległości między jonami metalu.

Elektrony swobodne w metalu



Rys.2.1. Elektrony swobodne w metalu obsadzające poziomy energetyczne w studni potencjalnej (a) oraz krzywe rozkładu elektronów w funkcji energii $n(W)$ dla dwóch różnych temperatur (b); W_F jest energią Fermiego (maksymalna energia elektronów w metalu w temperaturze $T = 0$ K), $q\Phi_m$ oznacza termodynamiczną pracę wyjścia

Parametry Fermiego dla elektronów swobodnych w metalu

energia Fermiego

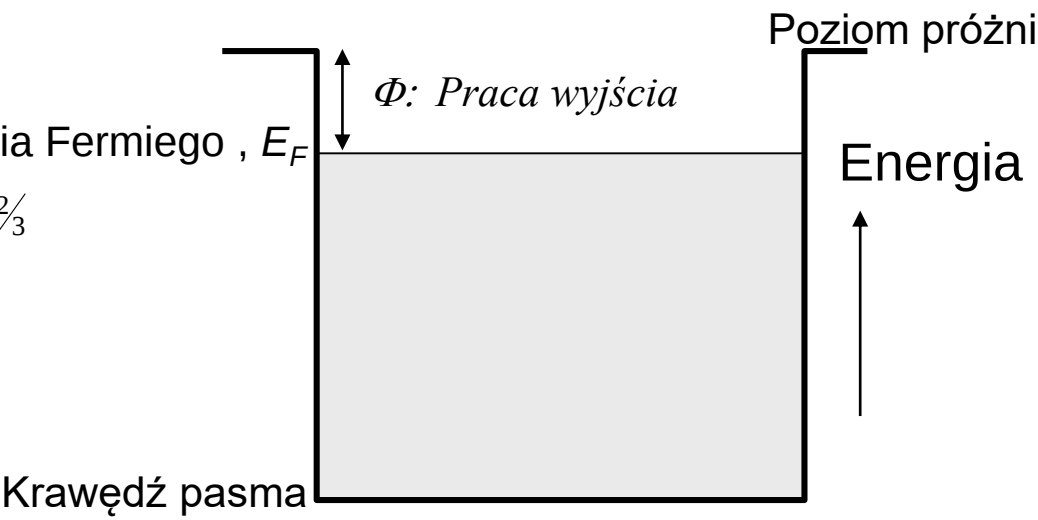
$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

prędkość Fermiego

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

temp. Fermiego

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}$$



metal	Koncentr. Elektr., n_e [10^{28} m^{-3}]	Energia Fermiego E_F [eV]	Temperat. Fermiego T_F [10^4 K]	Dł. fali Fermiego λ_F [Å]	Prędkość Fermiego v_F [10^6 m/s]	Praca wyjścia Φ [eV]
Na	2.65	3.24	3.77	6.85	1.07	2.35
Cu	8.47	7.00	8.16	4.65	1.57	4.44
Ag	5.86	5.49	6.38	5.22	1.39	4.3
Au	5.90	5.53	6.42	5.22	1.40	4.3
Fe	17.0	11.1	13.0	2.67	1.98	4.31
Al	18.1	11.7	13.6	3.59	2.03	4.25
Sn	14.8	10.2	11.8	3.83	1.9	4.38

Przewodnictwo metali

Zgodnie z klasyczną elektronową teorią metali przewodnictwo (σ) metali można opisać następującą zależnością:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m_e}$$

gdzie: e – ładunek elektronu, n – koncentracja elektronów, τ – czas pomiędzy zderzeniami elektronów (czas relaksacji), m_e – masa elektronu.

Czas pomiędzy zderzeniami elektronów jest związany z ruchliwością elektronów (μ_e):

$$\mu_e = \frac{e \tau}{m_e}$$

Podstawiając powyższą zależność do wzoru na przewodnictwo otrzymujemy:

$$\sigma = en\mu_e$$

W przypadku metali koncentracja elektronów (n) jest bardzo duża i nie zależy od temperatury, a o zależności temperaturowej przewodnictwa decyduje ruchliwość elektronów, która zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. **Zatem przewodnictwo metali maleje wraz ze wzrostem temperatury.**

Przewodnictwo metali

Temperaturowa zależność ruchliwości elektronów:

→ W temperaturach wysokich dominuje rozpraszanie elektron – fonon, wtedy:

Ponieważ $\tau \sim T^{-1}$ (przybliżenie czasu relaksacji) oraz $\tau \sim \mu \longrightarrow \mu_e \approx T^{-1}$

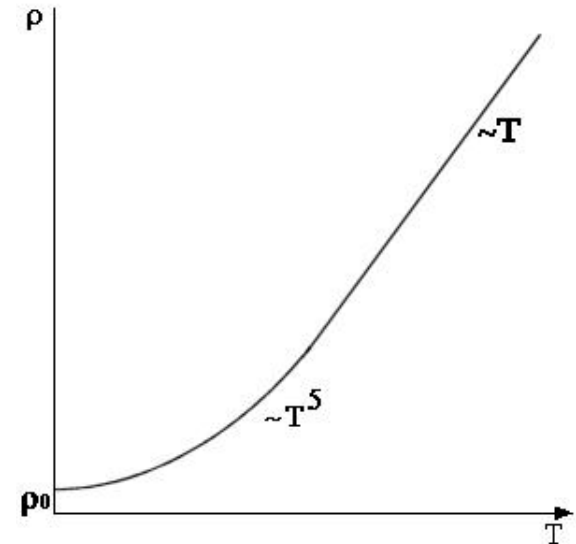
→ W niskich temperaturach dominuje rozpraszanie na domieszkach, defektach itp., wówczas:

Tutaj $\tau \sim T^{-5}$ (przybliżenie czasu relaksacji), dlatego $\mu_e \approx T^{-5}$

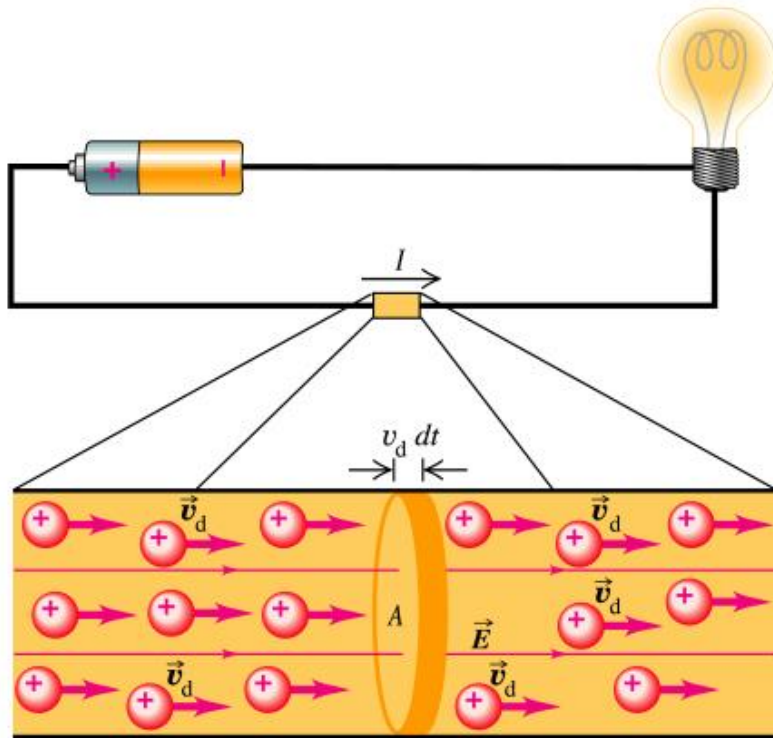
Ponieważ przewodnictwo (σ) jest odwrotnie proporcjonalne do oporności właściwej (ρ), stąd wraz ze wzrostem temperatury **oporność właściwa metali rośnie**:

$$\sigma = en\mu_e \longrightarrow \sigma = \frac{1}{\rho} \longrightarrow \rho(T) = \rho_0(1 + \alpha \cdot T)$$

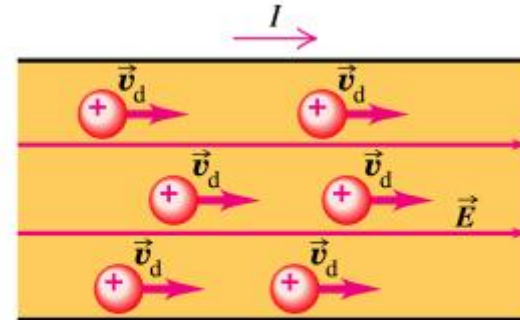
Uwaga! Ze wzrostem temperatury rośnie amplituda drgań sieci krystalicznej a zarazem rośnie prawdopodobieństwo rozpraszania elektronów w sieci, dlatego ich ruchliwość spada.



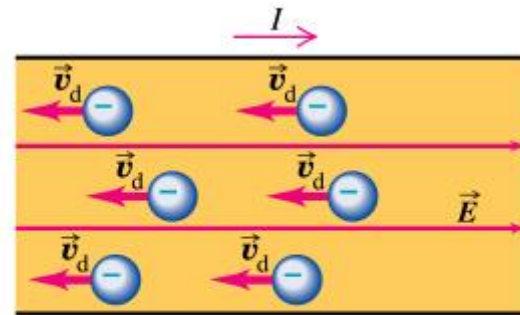
Prąd elektryczny



Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.



(a)



(b)

Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

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

$$\sigma = qn\mu$$

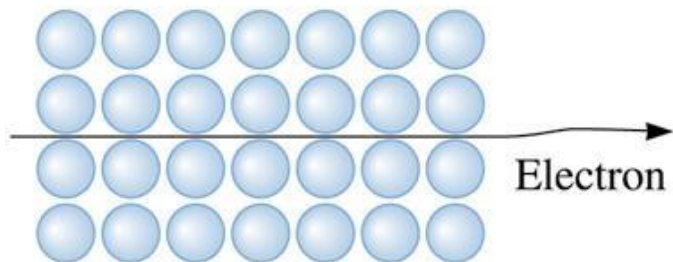


Przewodność właściwa

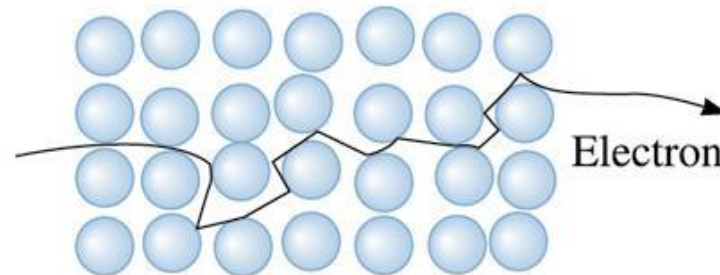
Natężenie prądu

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

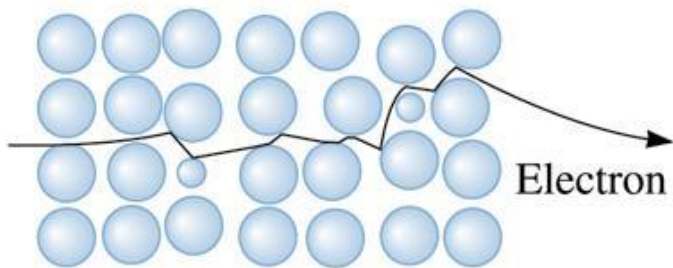
Transport elektronów w metalu



(a)



(b)



(c)

- a) Elektron w perfekcyjnym kryształ
- b) Elektron w kryształ w skończonej temp.
- c) Elektron w kryształ zdefektowanym

$$\sigma = en\mu$$

Przewodność właściwa
Oporność właściwa

$$\rho = 1/\sigma$$

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

Ruchliwość

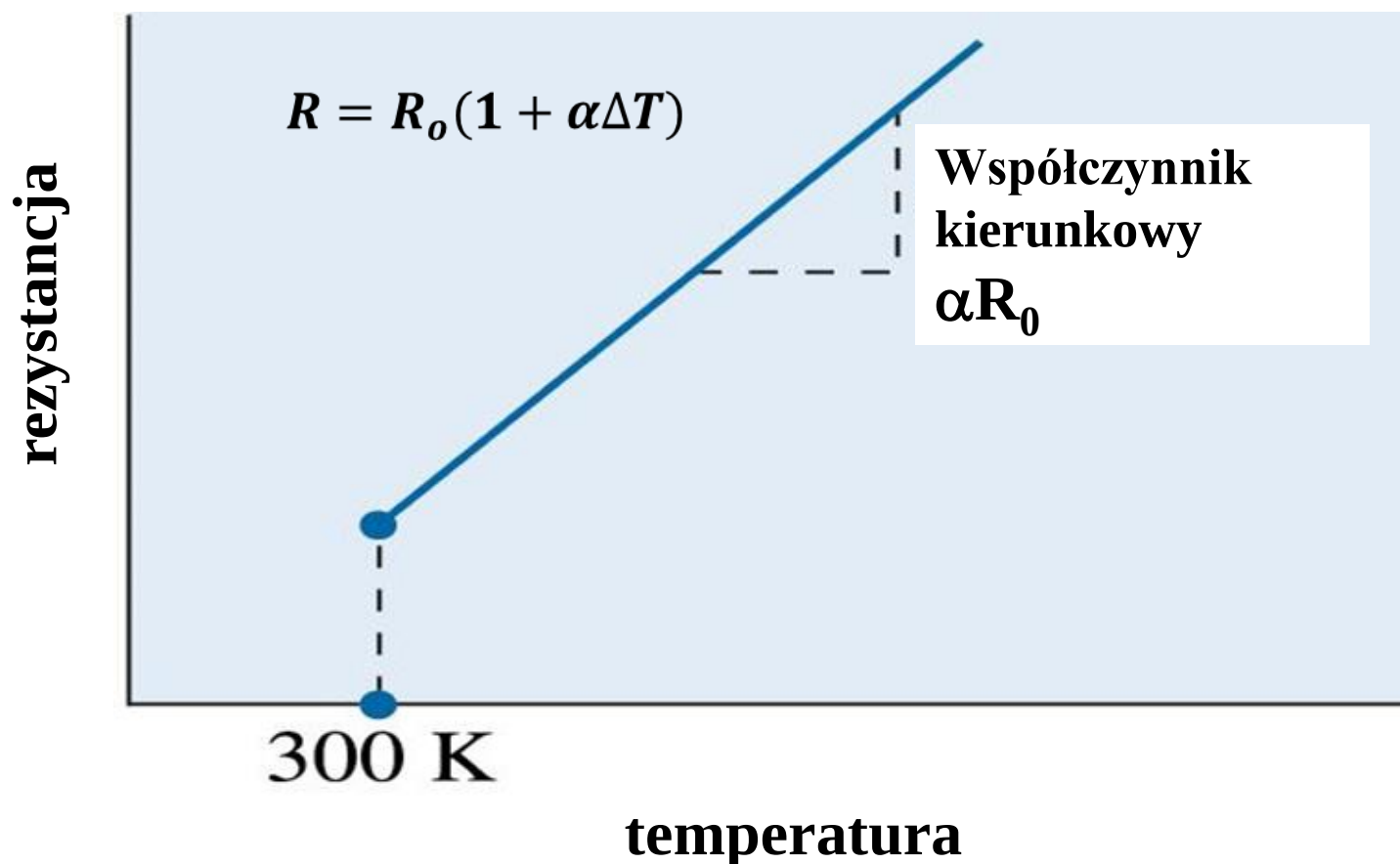
Prędkość elektronu

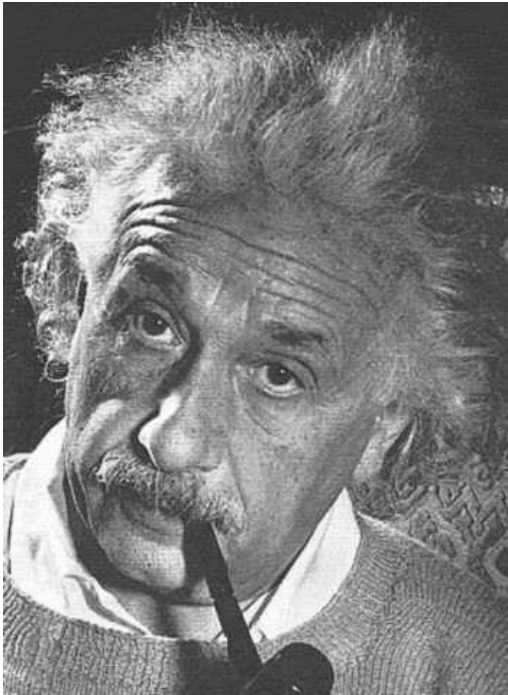
Natężenie pola
elektrycznego

Współczynnik temperaturowy rezystancji

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

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





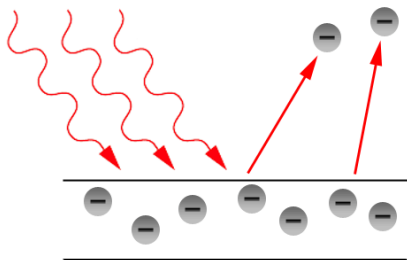
Nobel 1921

Efekt fotoelektryczny

- 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

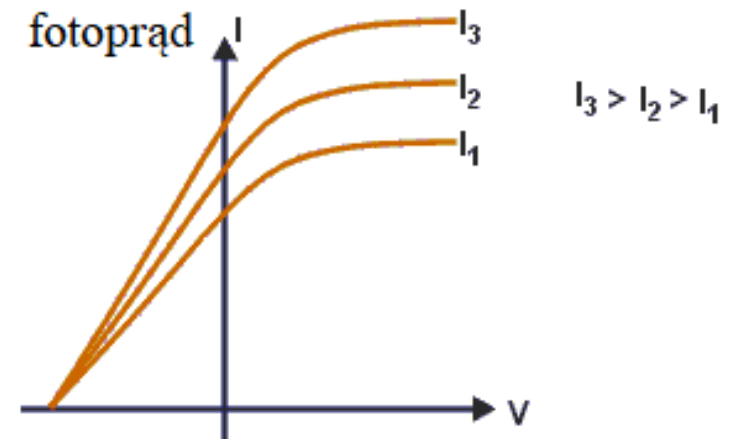
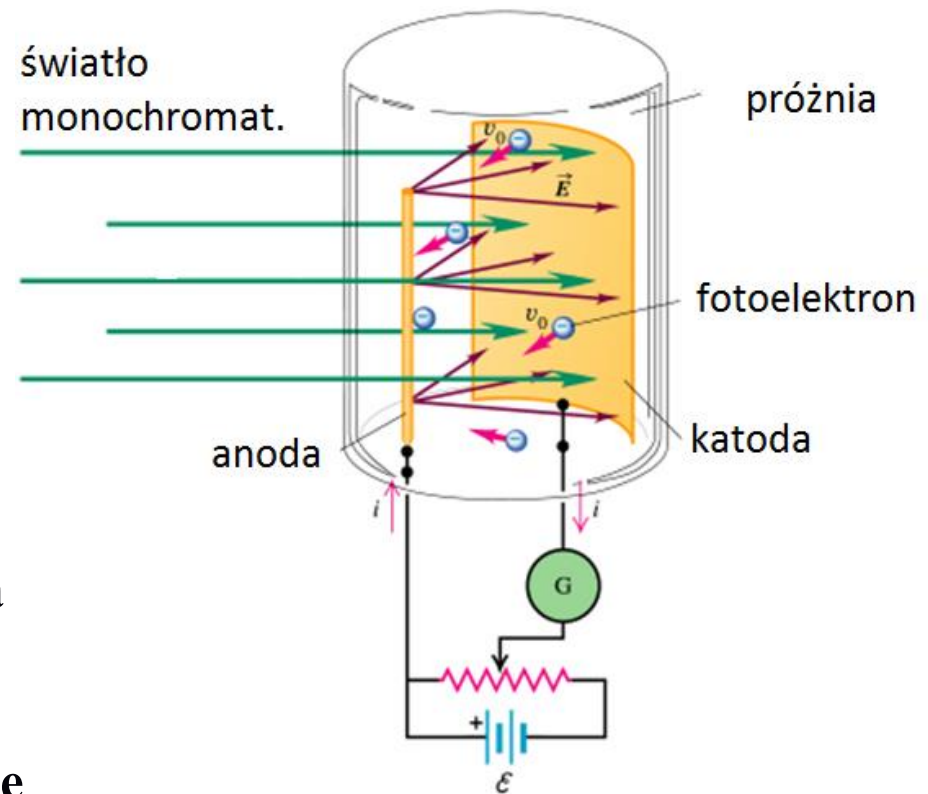


W wyniku absorpcji fotonu, elektron uzyskuje energię $E = hf$. Jeżeli energia ta jest większa od pracy wyjścia W , elektron może opuścić powierzchnię fotokatody.

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

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

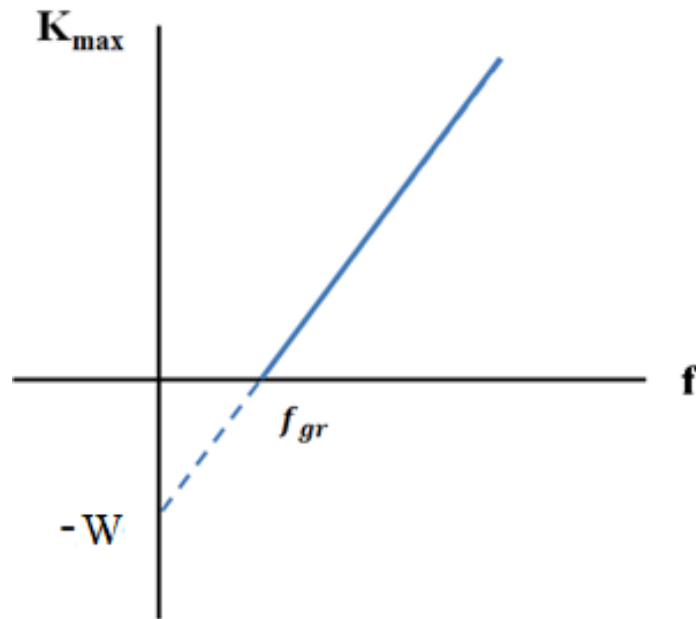
$$1eV = 1.6 \cdot 10^{-19} C \cdot V = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

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 – c.d.



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

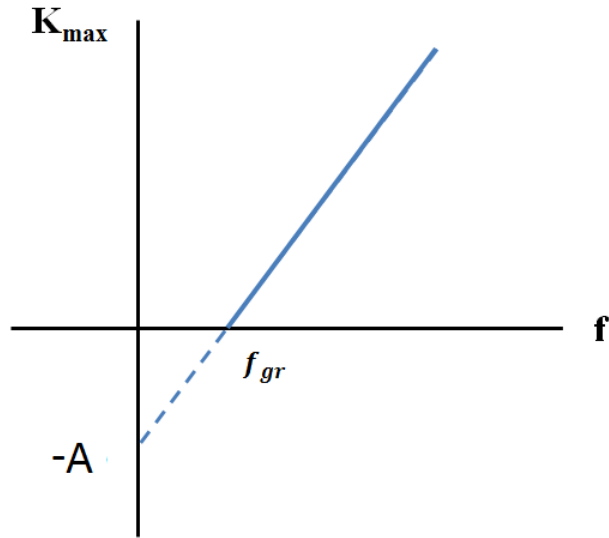
$$K_{max} = hf - W$$

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

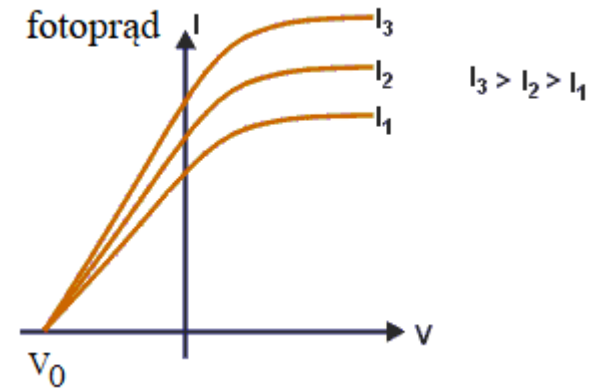
$$hf_{gr} > W$$

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

Efekt fotoelektryczny – c.d.



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



- 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

$$eV_0 = K_{\max}$$