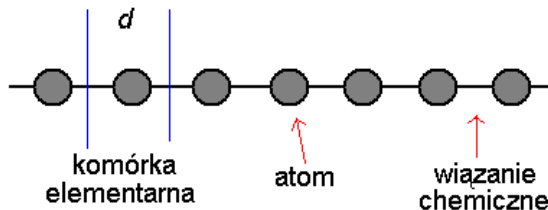


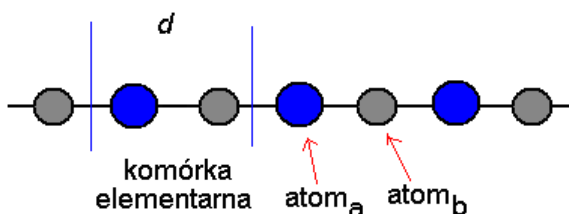
Potencjały periodyczne

np. dla elektronów w kryształach; $V(x+d) = V(x)$,
d - okres periodyczności = wielkość komórki elementarnej kryształu

przypadek kryształu jednowymiarowego



sieci „z bazą” – gdy w komórce elementarnej jest więcej niż jeden atom (tego samego lub innego pierwiastka), np.:



Twierdzenie Blocha

Funkcja falowa opisująca stan elektronu w periodycznym potencjale (periodycznie nieskończonym) spełnia warunek (tu przedstawiony tylko w jednym wymiarze)

$$\Psi(x + d) = e^{ikd} \Psi(x)$$

gdzie k - tzw. wektor falowy (ciągła liczba kwantowa „numerująca” wartości własne **operatora Translacji o wektor d** , a także Hamiltonianu, bo ten operator też ma periodyczność d)

dla układów periodycznych dostaniemy zawsze NIE dyskretne energie E_i , lecz PASMA $E_i(k)$

przy czym k przebiega wartości w tzw. I strefie Brillouina (BZ), od $0-\pi$

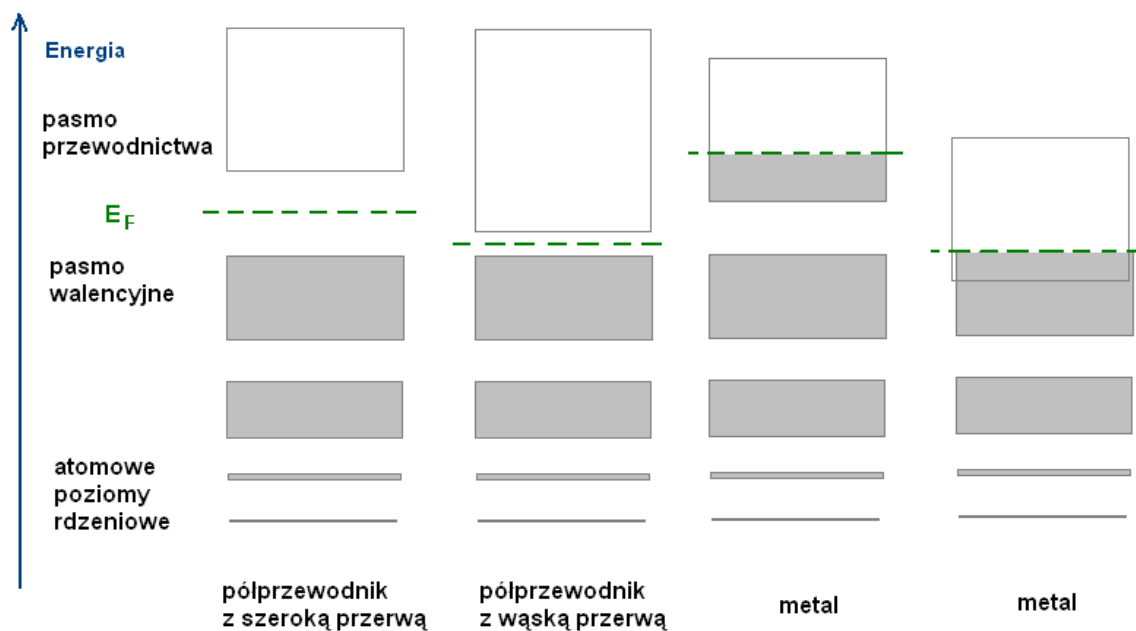
dla periodycznych ale ograniczonych układów (rzeczywiste makroskopowe kryształy) - k przebiega taki sam zakres – ale jest

dyskretne – tyle różnych wartości k ile komórek elementarnych w kryształach – czyli dla makroskopowego kawałka kryształu – bardzo dużo;

k – numeruje stany elektronowe w ramach pasm
te stany obsadzamy elektronami z powłok walencyjnych atomów tworzących kryształ

numeracja PASM wynika z kwantowej numeracji stanów H dla danej komórki elementarnej

metale, półprzewodniki, izolatory



np.: w 1D: 1 atom w komórce elementarnej,
 n elektronów w atomie \Rightarrow przy N komórkach
 $n \cdot N$ elektronów,
w pasmie mamy $2 \cdot N$ /spin/ stanów o różnych wart. k
 $n \cdot N$ elektronami obsadzamy kolejne stany w kolejnych pasmach

- parzysta liczba elektronów \Rightarrow półprzewodnik / izolator
- nieparzysta \Rightarrow metal

(w 2D lub 3D niekoniecznie)

- metale, izolatory, półprzewodniki

poziom Fermiego:

- w metalu: najwyższy energetycznie stan obsadzony w $T=0K$
- w półprzewodniku – różnie;

Co to znaczy metal - przewodnik ?

Do przewodzenia prądu potrzebne są swobodne elektrony.

Swobodne to takie, które pod wpływem pola elektrycznego mogą być przyspieszane, tzn. ich energia może sukcesywnie przyrastać o dowolnie małą wartość. A to oznacza, że powyżej poziomu Fermiego musi istnieć continuum nieobsadzonych stanów.

Przestrzenie modelowe.

Zamiast rozwiązywać równanie różniczkowe (1) można przybliżyć funkcję falową w skończonej bazie funkcji (np. wzajemnie ortogonalnych i unormowanych - ortonormalnych)

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \quad (2)$$

I przybliżyć poszukiwaną energię układu jako

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (3)$$

W bazie funkcji φ , $\langle \psi | H | \psi \rangle$ przyjmuje postać MACIERZY a zagadnienie $H\Psi(\mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{x})$ postać zagadnienia własnego dla macierzy hamiltonianu H

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$$

$$\begin{bmatrix} H_{11} & \dots & H_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \dots \\ c_n \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ \dots \\ c_n \end{bmatrix}$$

rozwiązanie polega na ZDIAGONALIZOWANIU macierzy H

otrzymujemy N rozwiązań E_i (niektóre mogą się powtarzać – degeneracja)

dla układów periodycznych H_{ij} - zależą od k , zatem $E_i = E_i(k)$

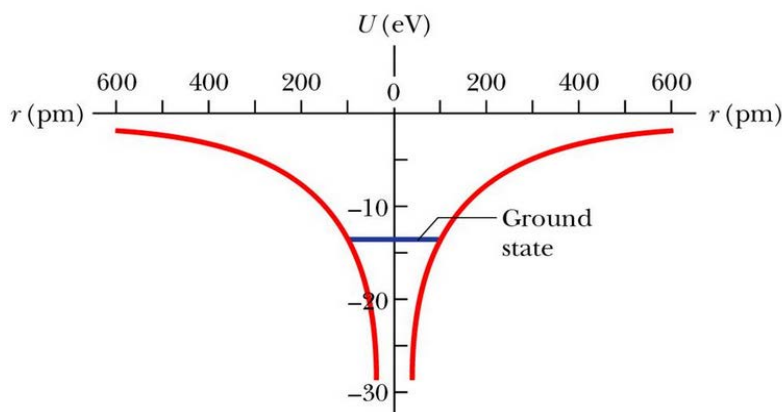
Atomy, molekuły

Atom wodoru

Energia potencjalna elektronu e^- w polu dodatnio naładowanego jądra
 $V = V(x,y,z) = V(r)$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{w j.at.} = -\frac{Z}{r}, \quad Z - \text{liczba protonów w jądrze}$$

– zależy tylko od odległości elektronu od jądra r
 schematycznie $V(r)$ wygląda tak:



$$E_n = -\frac{Ze^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}, \quad a_0 = \frac{h^2}{me^2} \approx 50 \text{ pm}$$

E_0 – ok. -13.6 eV

Ale,

hamiltonian atomu wodoru komutuje z **operatorem dowolnych obrotów** wokół osi przechodzącej przez jądro atomu wodoru

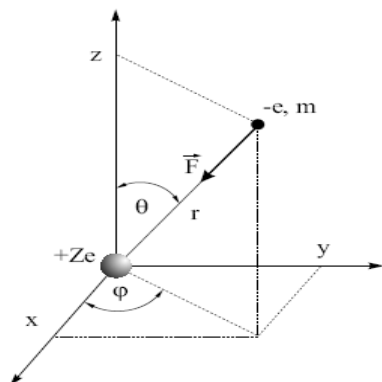
stany własne (poziomy energetyczne) są więc numerowane przez „ n ” –
 tzw. główną liczbę kwantową, ale dodatkowo też przez tzw. orbitalną
 liczbę kwantową „ l ”, która opisuje zachowanie (własności) kolejnych
 funkcji falowych przy obrotach

dla danego n jej wartości są $l = 0 - (n-1)$
 i odpowiednio są nazywane $0 - s, 1 - p, 2 - d, \dots$

Funkcje falowe stanów numerowane są ostatecznie 3-ma indeksami
 n, l, m

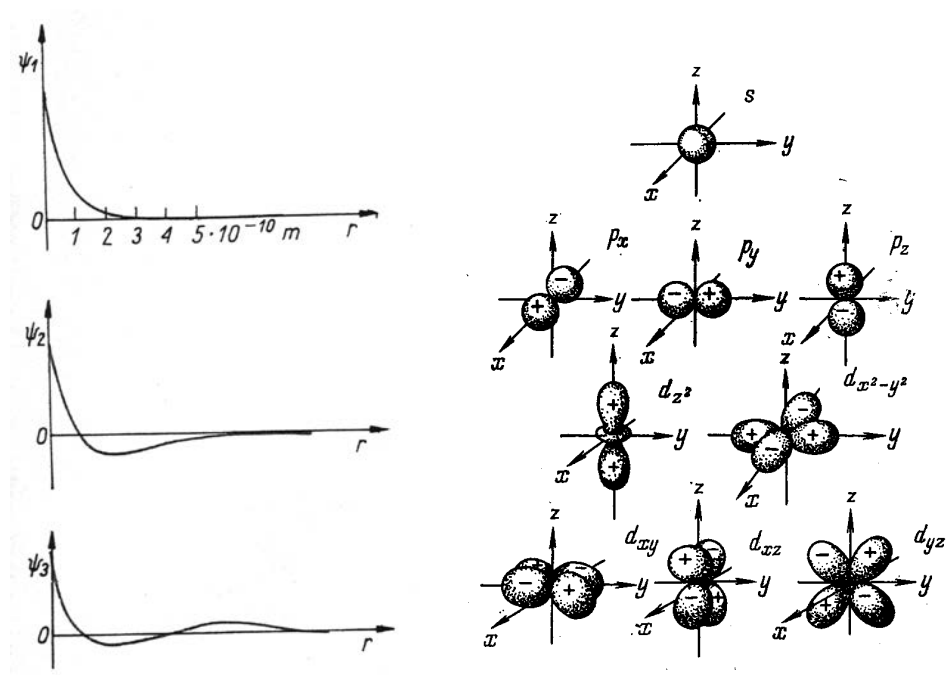
energii w atomie wodoru zależą tylko od n
a w innych atomach od n i l , $E_{n,l}$

w sferycznym układzie współrzędnych



Funkcje daje się rozseparować na część radialną i kątową

$$\psi(x,y,z) = \psi(r, \Theta, \varphi) = R_n(r) Y_{l,m}(\Theta, \varphi) = \psi_{n,l,m}$$



Kolejne funkcje radialne znów przypominają „fale” a części kątowe pozwalają łatwo wyjaśnić tworzenie się wiązań chemicznych poprzez budowę tzw. orbitali hybrydizowanych

Atomy wieloelektronowe

Tu energie zależą od n i od l

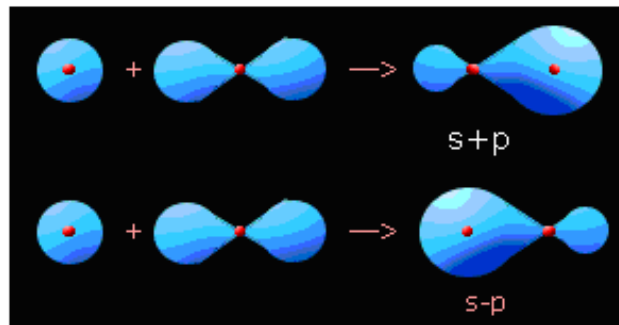
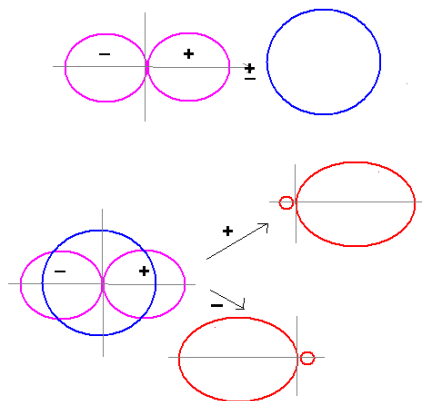
1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, dla wyższych n odstępstwa spowodowane oddziaływaniem między elektronami

Orbitale zhybryzowane

Gdy energie orbitali nl i nl' są porównywalne lub takie same (tylko w wodorze) to można tworzyć kombinacje liniowe takich orbitali (związane jest to z faktem, że funkcje do zdegenerowanych energii tworzą bazy podprzestrzeni)

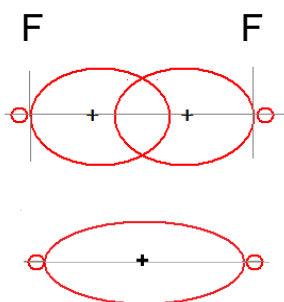
$$\text{np. } \Phi_s = ns + np \text{ oraz } \Phi_s = ns - np$$

(tzw. hybrydyzacja sp)



wyjaśniają trwałość wiązania np. w molekule F_2 ($1s^2 2s^2 2p^5$)

co to znaczy trwałość wiązania?



nakładające się orbitale tworzą orbital molekularny, tzw. wiążący, w którym gęstość ładunku elektronowego pomiędzy jądrami jest największa – dzięki czemu „klasycznie” utrzymuje” dodatnio naładowane jądra (czyli odpychające się) w stałej, ale „wiążącej” odległości

hybrydyzacja sp²

wiązanie i trwałość molekuly C_2H_4

C: $1s^2 2s^2 2p^2$, H: $1s$

2s i 2p bardzo bliskie energie

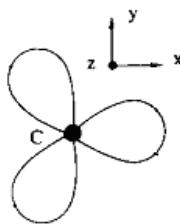
z: $2s + 2p_x + 2p_y$ tworzymy w węglu 3 nowe orbitale zhybrydowane

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x + \sqrt{3}p_y)$$

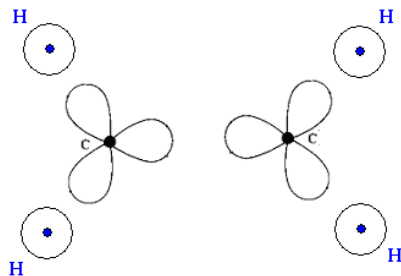
$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s + p_x - \sqrt{3}p_y)$$

$$\phi_4 = p_z$$

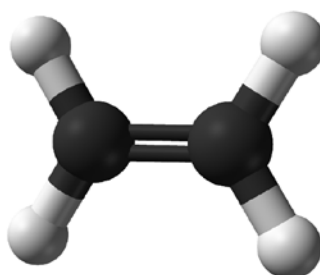
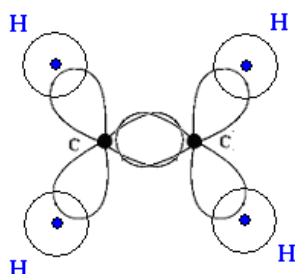


P_z - prostopadły do płaszczyzny

przed utworzeniem wiązań

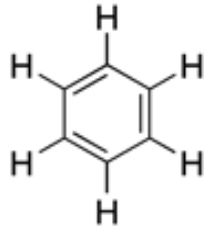


po utworzeniu wiązań – orbitali molekularnych pomiędzy atomami



(w rzeczywistości jednak hybrydyzacja jest typu sp^3 i dwa orbitale zhybrydowane tworzą podwójne wiązanie pomiędzy węglami)

podobnie w benzenie C_6H_6



wiązanie i trwałość grafitu (grafenu) - C – $1s^2 2s^2 2p^2$

walencyjne elektrony - $2s^2 2p^2$

sp^2 – po jednym elektronie walencyjnym z każdego atomu – orbital molekularny utworzony z dwóch orbitali zhybrydyzowanych sp^2

sąsiednich atomów – wiązanie chemiczne

(tworzy się zarówno orbital wiążący jak i antywiązący

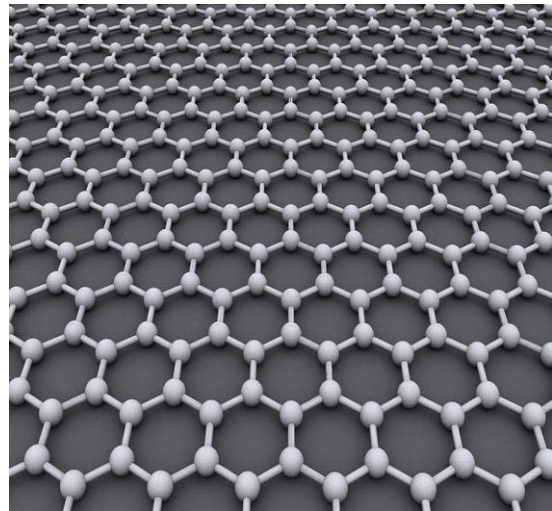
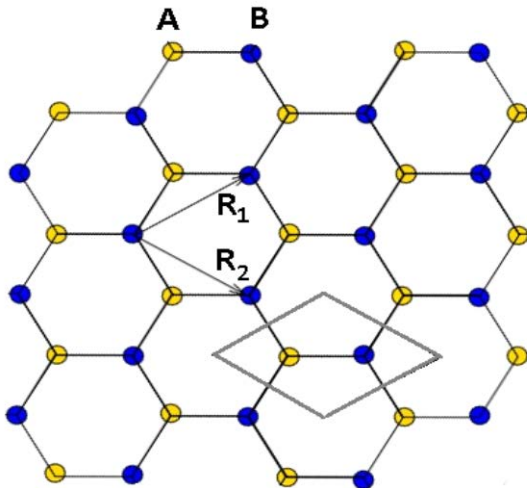
- wiążący jako suma) tu są to **orbitale krystaliczne**

Obsadzony elektronami jest tylko orbital wiążący

ale to p_z - decyduje o własnościach elektrycznych i opt. grafenu

Grafen

Dwuwymiarowa sieć rombowa węgla z bazą dwuatomową (wygląda jak sieć heksagonalna)



Wracając do periodyczności (nie tylko w grafenie), każdy węzeł sieci (dowolny, ustalony punkt każdej komórki elementarnej) w ustalonym układzie współrzędnych, wskazywany jest przez wektor (tzw. wektor sieci), który daje się przedstawić jako

$$R = n_1 R_1 + n_2 R_2 + n_3 R_3 \quad [\text{w grafenie} - 2D - \text{tylko dwie składowe}]$$

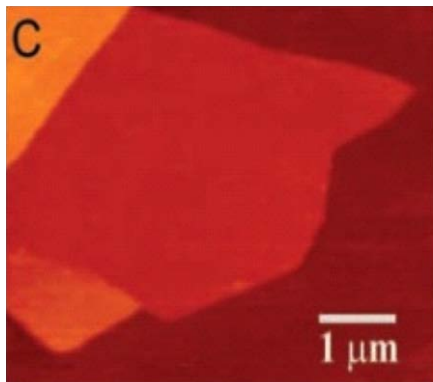
z n_i - liczbami całkowitymi, R_i - wektory bazowe
(sieci proste i sieci z bazą)

Grafen –

2010 nagroda Nobla

Novoselov, Geim, 2004 – wytwarzanie i zbadanie grafenu (metodą „scotchową”)
rozmiary jednowarstwowych płatków - mikrometry

epitaksjalny wzrost przez odparowywanie SiC, P.Sutter, Nature Materials 8, 171, 2009
rozmiary > 1 mm



K.S. Novoselov, A.K. Geim, et al., Science 306, 666, 2004

