

4. Sommerfeldov model metala

Vrste metala i neka njihova svojstva

Metali se mogu podijeliti po svojim svojstvima u nekoliko skupina: alkalijski metali, plemeniti metali, prijelazni metali prve grupe, itd.

Uglavnom, podjela je definirana njihovim položajem u periodnom sustavu elementa.

Tipična svojstva metala su: dobri vodiči struje, dobro provode toplinu, sjajna površina koja reflektira svjetlost, lako se deformiraju.

Glavni razlog svim tim svojstvima je da se elektroni iz vanjskih ljuski atoma mogu *slobodno gibati* po cijelom kristalu.

Alkalijski metali

Jedan elektron u vanjskoj ljusci (valentni elektron).

Tipično kristalna rešetka je prostorno centrirana kubna.

Porastom rednog broja, međuatomske udaljenosti se povećavaju, a opada energija kohezije i temperatura tališta.

Metal	Li	Na	K	Rb	Cs
redni broj	3	11	19	37	55
glavni kvantni broj	2	3	4	5	6
a - elem. ćelija (Å)	3,50	4,28	5,56	5,62	6,05
energija kohezije (eV)	1,56	1,13	1,00	0,82	0,78
talište (K)	452	371	337	312	299

Plemeniti metali

Plemeniti metali su također jednovalentni, ali valentni elektron i unutrašnji elektroni nisu izrazito odvojeni.

Kristalna rešetka plemenitih metala je plošno centrirana kubna.

Jače se prekrivaju i elektronske orbitale unutrašnjih ljuski, što doprinosi većoj energiji kohezije. Energije kohezije plemenitih metala su tipično veće od energija kohezije alkalijskih metala.

Metal	Cu	Ag	Au
redni broj	29	47	79
glavni kvantni broj	4	5	6
a - elem. ćelija (Å)	3,61	4,08	4,07
energija kohezije (eV)	3,51	2,95	3,77
talište (K)	1356	1234	1336

Prijelazni metali prve grupe

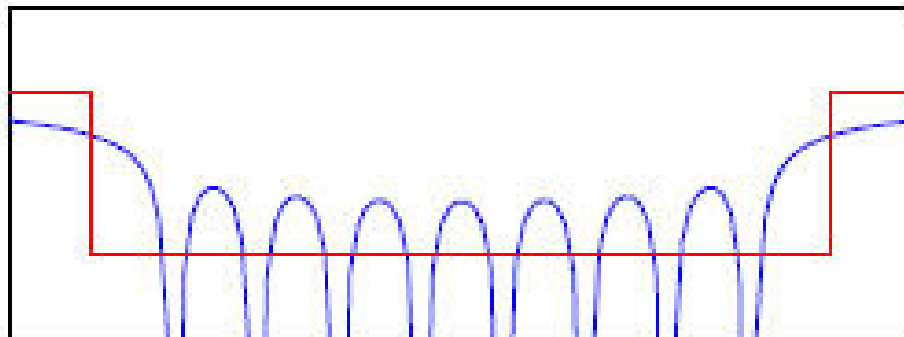
- ▷ Unutrašnja 3d ljuska prijelaznih metala 1. grupe nije sasvim popunjena, pa atomi imaju magnetski moment.
- ▷ Kristalna rešetka može biti rešetka prostorno centrirana kubna, plošno centrirana kubna ili haksagonska gusto slagana, što često ovisi o temperaturi.
- ▷ Postoji veliki utjecaj d-elektrona na energiju kohezije. Energije kohezije su velike (i tališta).

Metal	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
redni broj	21	22	23	24	25	26	27	28
Eng.koh.(eV)	3,9	4,8	5,2	3,5	2,9	4,3	4,4	4,4
talište (K)	1812	1933	2163	2130	1518	1808	1768	1726

4.2. Plin slobodnih elektrona

Da bi objasnio svojstva metala Sommerfeld je predložio pojednostavljeni model u kojem se:

- ▷ Uzimaju u obzir samo elektroni iz vanjskih (valentnih) ljuski.
- ▷ Pretpostavlja se da se elektroni mogu slobodno gibati unutar metala kao slobodne čestice zatvorene kutiju koju čini površina metala.
- ▷ Periodični potencijal iona se sasvim zanemaruje.



Plava linija - potencijalna energija elektrona.

Crvena linija - približna potencijalna energija u Sommerfeldovom modelu.

To su osnovne pretpostavke Sommerfeldova modela (1928.g.), koji se u osnovni ne razlikuje od Drudeovog modela iz 1900.g.

Ideju o metalu koji je **kutija** s elektronskim plinom predložio je već 1900. godine P.K.L. Drude da bi objasnio električnu i toplinsku vodljivost.

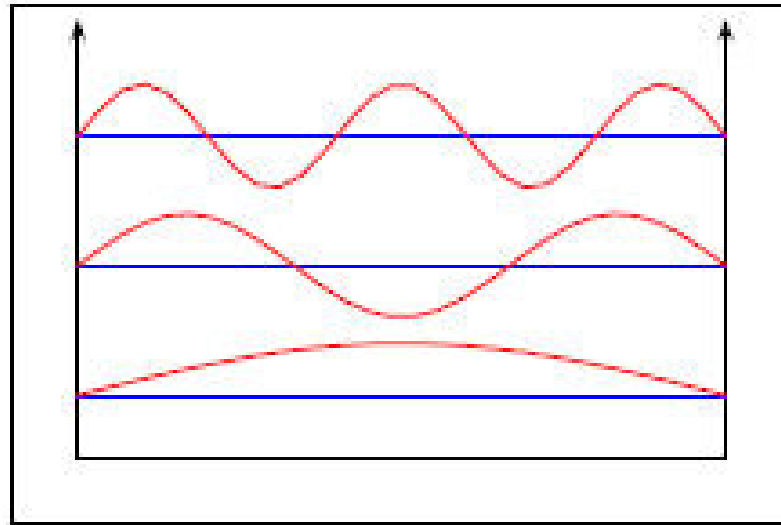
On je pretpostavio da se elektroni gibaju termičkim brzinama u skladu s Maxwellovom respodjelom. Uspio je objasniti Ohmov zakon, Wiedemann-Franzov zakon i neka optička svojstva.

Ipak model je davao niz pogrešnih rezultata:

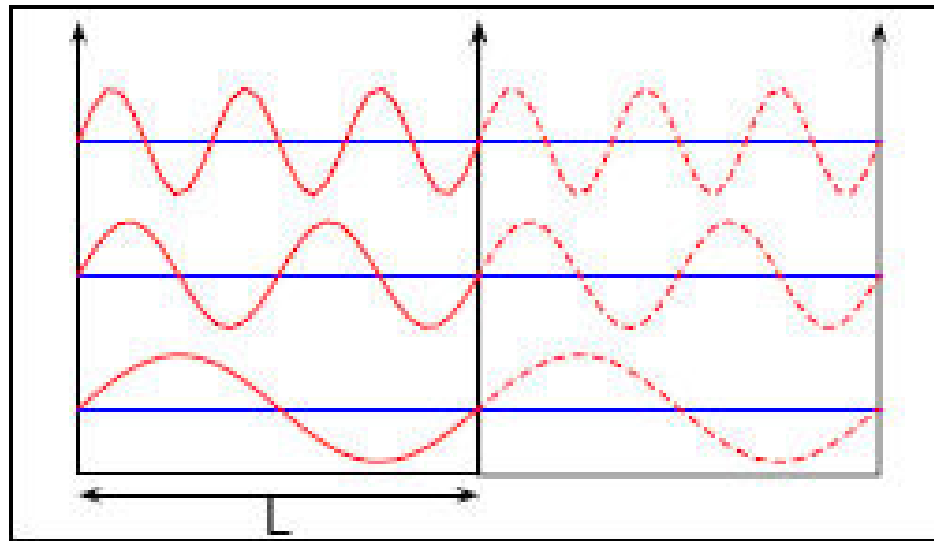
- ▷ elektronski doprinos toplinskom kapacitetu
- ▷ paramagnetsku susceptibilnost
- ▷ srednji slobodni put elektrona
- ▷ ovisnost otpora o temperaturi.

Sommerfeldov model se razlikuje od Drudeovog po tome što uzima u obzir da su elektroni fermioni koji podliježu Fermi-Dirakovoj raspodjeli!

Možemo zamisliti slobodni elektron koji se giba u zatvorenoj kocki stranice L . Njegovo gibanje opisano je valnom funkcijom ψ koja mora zadovoljavati Schrödingerovu jednačinu, a i rubne uvjete. Kao prvo valna funkcija mora iščezavati na granicama kocke (rubni uvjet). Možemo cijeli prostor podijeliti na jednake kocke i valna funkcija se ne smije promijeniti za pomak L iz jedne kocke u drugu (periodični rubni uvjet)



Ako su elektroni kvantne čestice koje se gibaju u zatvorenoj kutiji onda su njihove valne funkcije kao stojni valovi. Valna duljina stojnih valova ima točno određeni iznos koji ovisi o dužini kutije.



Umjesto stojnih valova, obično se koriste **ravni valovi** za koje se pretpostavlja periodičnost točno jednaka dužini kutije u kojoj se elektroni gibaju,

$$\psi(x+L) = \psi(x)$$

gdje je $\psi(x) = 1/\sqrt{L} e^{ikx}$ (k je valni broj)

U slučaju trodimenzijskog modela umjesto L pišemo $L^3 = V$

iz uvjeta periodičnosti slijedi $e^{ik(x+L)} = e^{ikx}$ a to je ispunjeno samo ako je $kL = 2\pi n$

Uvjet periodičnosti zahtijeva da valni brojevi imaju točno određene vrijednosti (kao i kod stojnih valova) koje odgovaraju dužini kutije:

$$k = \frac{2\pi}{L} n, \quad \text{gdje je } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Rješavanjem Schödingerove jednadžbe dobiva veza između energije čestice i valnog broja (impulsa):

$$E(k) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Za trodimenzionalni sustav imamo sasvim analogni rezultat:

$$E(\vec{k}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m},$$

gdje je:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z,$$

gdje su $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Uvrstimo i dobivamo:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{8m\pi^2} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Koliki je razmak susjednih energijskih nivoa? Radi jednostavnost uzmimo jednodimenzionalni model i kristal duljine $L = Na$:

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{8m\pi^2} = \frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \left(\frac{2\pi}{Na} n \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2mN^2 a^2} n^2$$

Energijska razlika dva susjedna nivoa:

$$\Delta E_{n+1,n} = \frac{\hbar^2}{2mN^2 a^2} [(n+1)^2 - n^2]$$

Uzimajući u obzir $n \gg 1 \Rightarrow \Delta E_{n+1,n} \approx \frac{\hbar^2}{mN^2 a^2} n$ te uslijed $N \approx n \Rightarrow$

$$\Delta E_{n+1,n} \approx \frac{\hbar^2}{m a^2} \frac{1}{N} \ll \ll 1$$

Analogno $\Delta k_{n+1,n} \approx \frac{2\pi}{a} \frac{1}{N} \ll \ll 1$

što znači da se za velike brojeve n , kvantne varijable kao energija i valni broj praktički mijenjaju kontinuirano kao u klasičnoj fizici (Bohrov princip korespondencije)

Širina energijske vrpce ($k_{\text{mak}} \approx \pi/a$)

$$E_{\text{mak}} = \frac{\hbar^2 k_m^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} \quad \text{ne ovisi o broju}$$

iona već samo svojstvima rešetke.

Gustoća stanja $g(E)$: je brojčano jednaka broju kvantnih stanja u jediničnom intervalu energije i volumena

$$g(E) = \frac{\Delta_V(n)}{\Delta E} \frac{1}{V} = \frac{d^3 n}{dE} \frac{1}{V} \Rightarrow \frac{d^3 n}{V} = g(E) dE$$

Ukupni broj energijskih stanja dobit ćemo sumiranjem svih kvantnih stanja (u svakom stanju mogu biti 2 elektrona!!) odnosno integriranjem po energijama od 0 do E

$$\sum_{s, \vec{k}} \frac{d^3 n}{V} = \int g(E) dE \quad \text{od prije} \quad dn_x = \frac{L}{2\pi} dk_x \Rightarrow d^3 n = \frac{L^3}{(2\pi)^3} d^3 k$$

Radi jednostavnosti uzimamo $V=L^3=1 \text{ m}^3$

$$\sum_{s, \vec{k}} \frac{d^3 n}{V} = 2 \sum_{\vec{k}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \text{ i prelazimo sa sume na integral} \quad \sum_{s, \vec{k}} \frac{d^3 n}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 k$$

$$\Rightarrow \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 k = \int g(E) dE \quad \text{k-prostor zamijenjujemo kuglom} \quad \int d^3 k = \int 4\pi k^2 dk$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\pi^2} \int k^2 dk = \int g(E) dE \quad \text{Odnosno (ako su } \int \text{ jednaki onda su jednake i}$$

podintegralne funkcije) \Rightarrow

$$g(E) = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{dE}{dk}$$

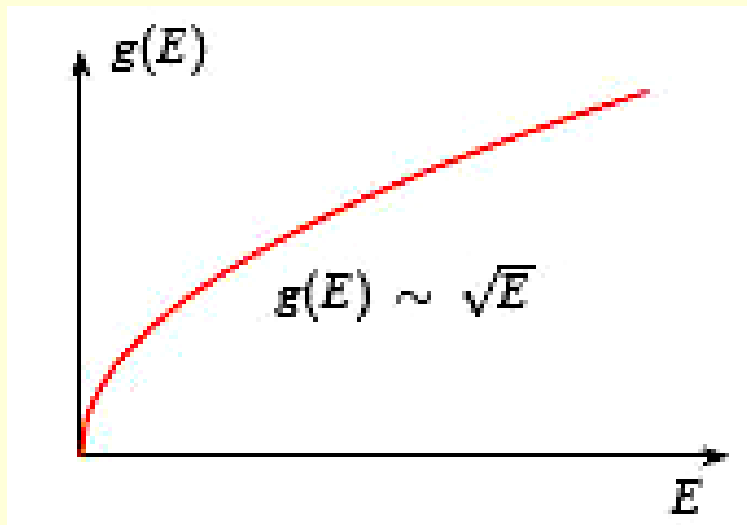
Prisjetimo se $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ derivirajmo: $\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \Rightarrow \frac{k^2}{\frac{dE}{dk}} = \frac{mk}{\hbar^2}$

Uvrstimo $k \Rightarrow \frac{k^2}{\frac{dE}{dk}} = \frac{m\sqrt{2mE}}{\hbar^3}$ uvrstimo u $g(E) = \frac{k^2}{\pi^2 \frac{dE}{dk}}$

Dobivamo konačno za gustoću energijskih stanja u Sommerfeldovu modelu

$$g(E) = \frac{m\sqrt{2mE}}{\pi^2 \hbar^3}$$

Što nacrtano izgleda



4.3 Elektronski plin pri temperaturi apsolutne nule

Na apsolutnoj nuli sva kvantna stanja, od najnižeg do nekog najvišeg popunjena su elektronima, a iznad tog energijska stanja su prazna. Energiju najvišeg popunjenog stanja na apsolutnoj nuli nazivamo Fermijeva energija E_F a pripadni valni vektor Fermijev valni vektor k_F . Nađimo izraz za E_F i k_F .

N = koncentracija pozitivnih iona

Z = broj kolektiviziranih elektrona

po ionu

ZN = koncentracija elektronskog

plina

Vežu između ZN i k_F nalazimo

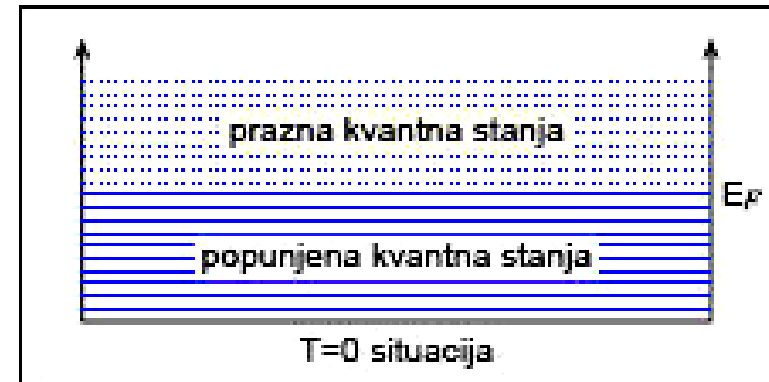
iz uvjeta da je ukupan broj

kolektiviziranih elektrona jednak broju zauzetih

kvantnih stanja na apsolutnoj nuli

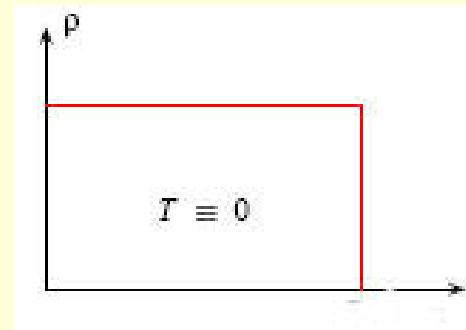
$$E < E_F$$

$$E > E_F$$



$$ZN = \sum_{\vec{k}} \rho(\vec{k})$$

$\rho(\vec{k})$ je Fermi-Diracova raspodjela



$$\rho(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & k \leq k_F \\ 0 & k > k_F \end{cases}$$

$$ZN = \sum_{\vec{s}, \vec{k}} \rho(\vec{k}) \quad \text{sa sume prelazimo na integral} \quad \sum_{\vec{s}, \vec{k}} 1 \rightarrow \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k$$

$$ZN = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \rho(\vec{k}) d^3k \quad \text{integriramo od 0 do } k_F$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk = \frac{2}{8\pi^3} 4\pi \frac{k_F^3}{3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

$$ZN = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \text{ odnosno } \rightarrow k_F^3 = \sqrt[3]{3\pi^2 ZN}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 ZN \right)^{2/3}$$

Tipične koncentracije elektrona u metalu iznose $ZN = 10^{29} \text{ m}^{-3}$, pa je $k_F \approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$.

Izraz za Fermijevu energiju možemo naći i ovako:

Fermijeva energija, E_F , određena je brojem čestica u sustavu. Broj čestica je točno jednak broju kvantnih stanja s energijom $E < E_F$:

$$ZN = \text{koncentracija} = \int_0^{E_F} dE g(E)$$

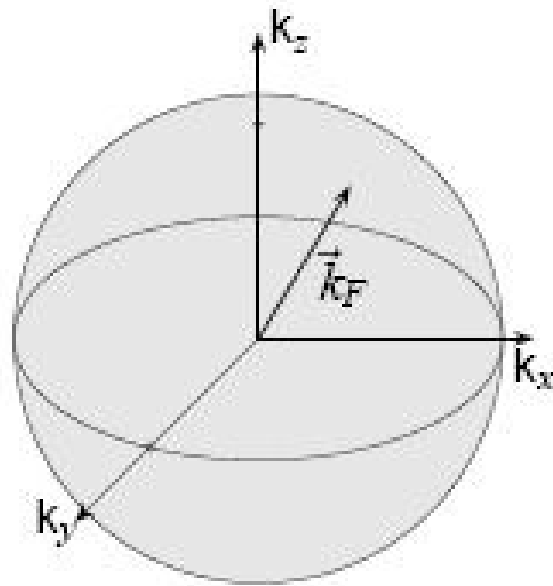
Uvrstimo

$$g(E) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m E}$$

$$= \frac{m \sqrt{2m}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} dE \sqrt{E} = \frac{(2m E_F)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

Invertiranjem dobivene relacije dobivamo:

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



Fermijev valni vektor, k_F , je radijus vektor sfere u prostoru valnih brojeva koja razgraničava popunjena kvantna stanja od praznih.

Fermijevu valnom broju odgovara Fermijev impuls $p_F = \hbar k_F$.

Također, Fermijevom valnom broju (ili impulsu) možemo pridružiti Fermijevu brzinu:

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

Metal	$ZN (10^{28} \text{ m}^{-3})$	$k_F (10^{10} \text{ m}^{-1})$	$v_F (10^6 \text{ m s}^{-1})$	$E_F (\text{eV})$	$T_F (\text{K})$
Li	4,82	1,13	1,30	4,82	55900
Na	2,60	0,92	1,06	3,20	37100
K	1,39	0,74	0,86	2,11	24000
Rb	1,16	0,70	0,81	1,87	21700
Cs	0,93	0,65	0,75	1,61	18700
Cu	8,50	1,36	1,57	7,05	81700
Ag	5,76	1,19	1,38	5,44	63100
Au	5,90	1,20	1,39	5,52	64000

Fermijevoj energiji možemo pridružiti Fermijevu temperaturu $T_F = E_F / k_B$

Uslijed veze

$$T_0 = \frac{1 \text{ eV}}{k_B} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} \approx 11600 \text{ K}$$

vidimo da energiji

od 1 eV odgovara temperatura od $\approx 11600 \text{ K}$. U Tablici vidimo da je Fermijeva energija u tipičnim metalima veća od 1 eV; znači Fermijeva temperatura iznosi nekoliko desetaka tisuća kelvina, što odlučujuće utječe na statističko ponašanje elektrona u metalima.

Fermijeva energija \gg od termičkih energija $kT \Rightarrow$ **zagrijavanjem metala do temperature taljenja, energija elektronsko plina mijenja se vrlo malo.**

Prosječna energija elektrona

Prosječna energija se može izračunati prema poznatom receptu iz statističke fizike:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{\int dE E g(E) \rho(E)}{\int dE g(E) \rho(E)} = \frac{\int_{E < E_F} dE E g(E)}{\int_{E < E_F} dE g(E)} \\ &= \frac{\int_0^{E_F} dE E^{3/2}}{\int_0^{E_F} dE E^{1/2}} = \frac{3}{5} E_F\end{aligned}$$

Kako je:

$$\frac{m v^2}{2} = \frac{3}{5} \frac{m v_F^2}{2} \quad \Rightarrow \quad \overline{v^2} = \frac{3}{5} v_F^2$$

Čak i na apsolutnoj nuli čestice u fermionskom plinu imaju ogromne prosječne energije i velike brzine.

Ukupna energija elektronskog plina u jediničnom volumenu metala: $U_0 = ZNE = 3/5 ZNE_F$

4.4. Toplinski kapacitet elektrona u metalima

Prema klasičnoj statističkoj fizici svaki translacijski stupanj slobode ima prosjeku energiju $\frac{1}{2}k_B T$, za tri stupnja slobode je prosječna energija $\frac{3}{2} k_B T$, znači prema Drudeovom klasičnom modelu, elektronski plin u metalu ima unutrašnju energiju

$$U_{el}^{(kl)} = ZN \frac{3}{2} k_B T$$

te je prema definiciji $C_V^{el} = \delta U / \delta T$

$$C_V^{(el)} = \frac{3 ZN k_B}{2}$$

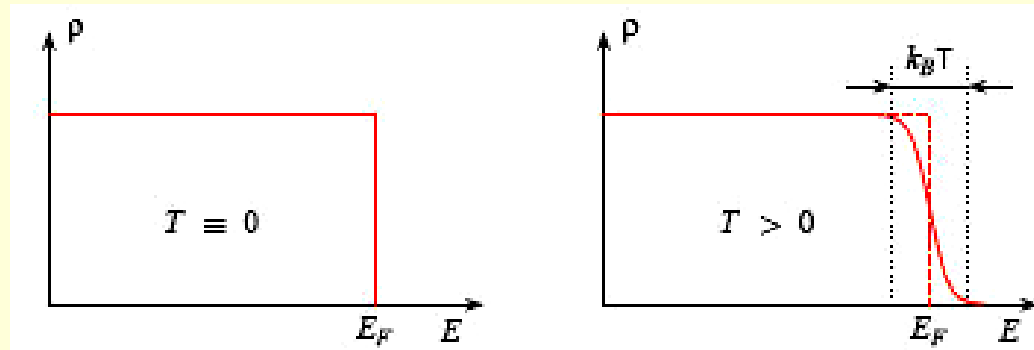
$C^{kl} = C^{rešetke} + C^{el} = \frac{9}{2} R$, a pokusi daju na sobnoj temperaturi $C = 3R$.

Problem riješen primjenom Sommerfeldovog modela 1928.g.

Elektroni su kvantne čestice koje se ravnaaju po Fermi-Diracovoj raspodjeli

$$\rho(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{KT}} + 1}$$

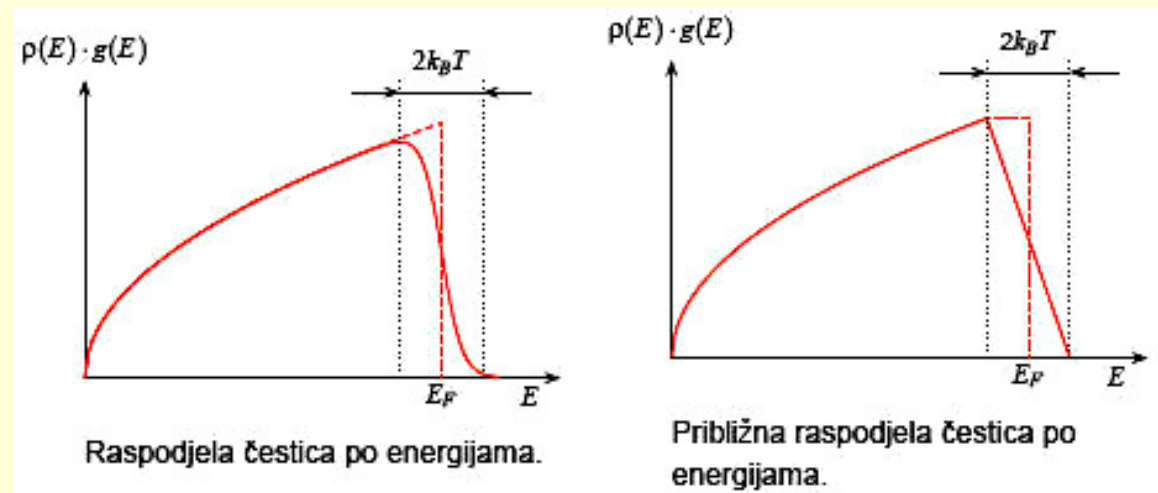
Povišenjem temperature pobuđuju se samo čestice u području oko Fermijeve energije. Širina područja je približno $k_B T$. Broj pobuđenih elektrona je mnogo manji od ukupnog broja ZN te je stoga i doprinos toplinskom kapacitetu mnogo manji od očekivanog klasičnog rezultata.



Izračunajmo broj pobuđenih elektrona na vrlo jednostavan način: Pretpostavimo da gustoća stanja pada na nulu u energijskom intervalu širine $2k_B T$ i da oko Fermijeve energije ima praktički konstantnu vrijednost ("pravokutnik").

Množimo li gustoću stanja s intervalom energije dobivamo približan broj pobuđenih elektrona

$$N_{ef} \approx g(E_F) K T$$



Raspodjela čestica po energijama.

Približna raspodjela čestica po energijama.

Svakom pobuđenom elektronu energija se je povećala za KT , a kako njih ima N_{ef} , za unutarnju energiju elektronskog plina možemo približno pisati

$$U \approx U_0 + N_{ef} KT \approx U_0 + g(E_F) (KT)^2 \text{ uslijed } C_V^{el} = \delta U / \delta T$$

$$C_V^{el} \approx 2 g(E_F) K^2 T$$

Točan proračun unutrašnje energije dobiva se dosta zahtjevnim proračunom poznatim kao "Sommerfeldov razvoj" i dobiva se

$$C_V = \frac{\pi^2 K_B^2 T}{3} g(E_F) \quad \text{što je praktički isti rezultat } (\pi^2/3 \approx 2)$$

uvrstimo u $g(E_F) = \frac{m\sqrt{2mE_F}}{\pi^2\hbar^3}$ izraz $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 ZN)^{2/3}$

dobivamo (IZRAČUNATI!!!!NE) $g(E_F) = \frac{3ZN}{2E_F} \Rightarrow C_V = \frac{\pi^2 K_B^2 ZNT}{2E_F}$

napišimo u drugom obliku $C_V = \frac{\pi^2 K_B ZN}{2} \frac{KT}{E_F}$ prvi faktor je \approx jednak

rezultatu klasične fizike, dok drugi faktor reducira taj rezultat ($KT \ll E_F$)

Možemo pisati i kao:

$$C_V = \gamma T \quad \gamma = \frac{\pi^2 K_B^2 ZN}{2E_F} \text{ uvrstimo } E_F \text{ i } ZN = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \Rightarrow (\text{IZRAČ.!!!!NE}) \quad \gamma = \frac{k_F K_B^2 m}{3\hbar^2}$$

Ukupni toplinski kapacitet će iznositi

$$C_V^{uku} = 3NK + \gamma T$$

time da je drugi član zanemariv na visokim temperaturama: No, kako je na vrlo niskim temperaturama doprinos optičkih fonona toplinskom kapacitetu zanemariv, ostaje samo doprinos akustičkih fonona i elektronskog plina

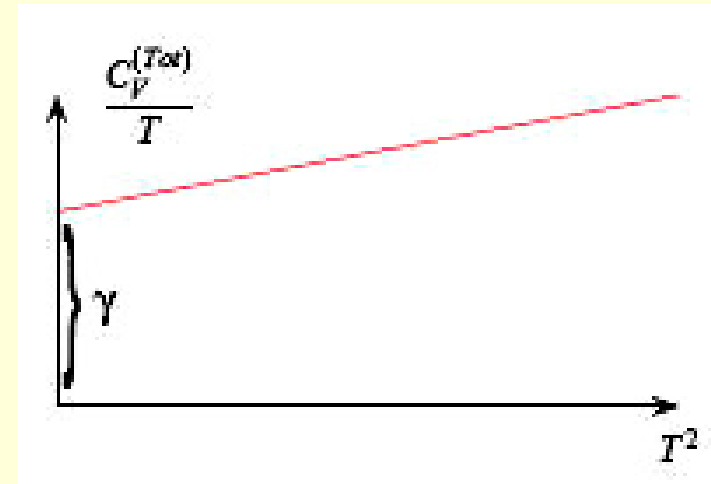
$$C_V^{uku} = \beta T^3 + \gamma T \quad \beta = \frac{12\pi^2 NK}{5\theta^3}$$

dijeleći s T dobivamo izraz

$$\frac{C_V^{uku}}{T} = \gamma + \beta T^2$$

Eksperimentalno se mjeri γ

$$\gamma_{eksp} = \frac{k_F K_B^2 m^*}{3\hbar^2}$$



i izračunata vrijednost m^* zove se efektivna termička masa elektrona

Metal	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
$\frac{m^*}{m}$	2,23	1,25	1,24	1,27	1,46	1,38	0.99	1,14