

Wykład 1: Klasyczny model elektronów swobodnych

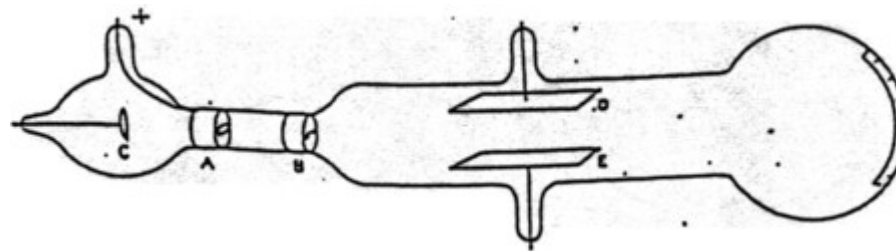
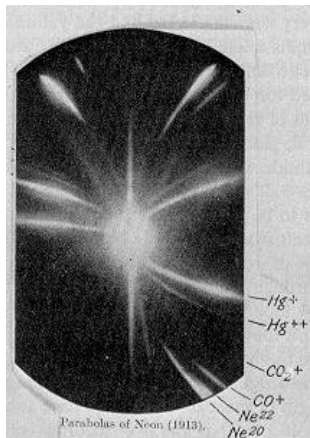
1838 Michael Faraday obserwuje przepływ prądu przez rozrzedzone powietrze, pomiędzy anodą i katodą wytwarza się łuk świetlny oprócz okolicy katody (tzw. ciemnia Faradaya) odkrycie promieni katodowych

1897 Joseph John Thomson odkrywa elektron w podobnym eksperymencie, ale z przyłożonym poprzecznym polem $\mathbf{E}$, którym można kierować wiązkę „promieni katodowych”; wyznacza e/m .



J.J. Thomson (1856-1940)

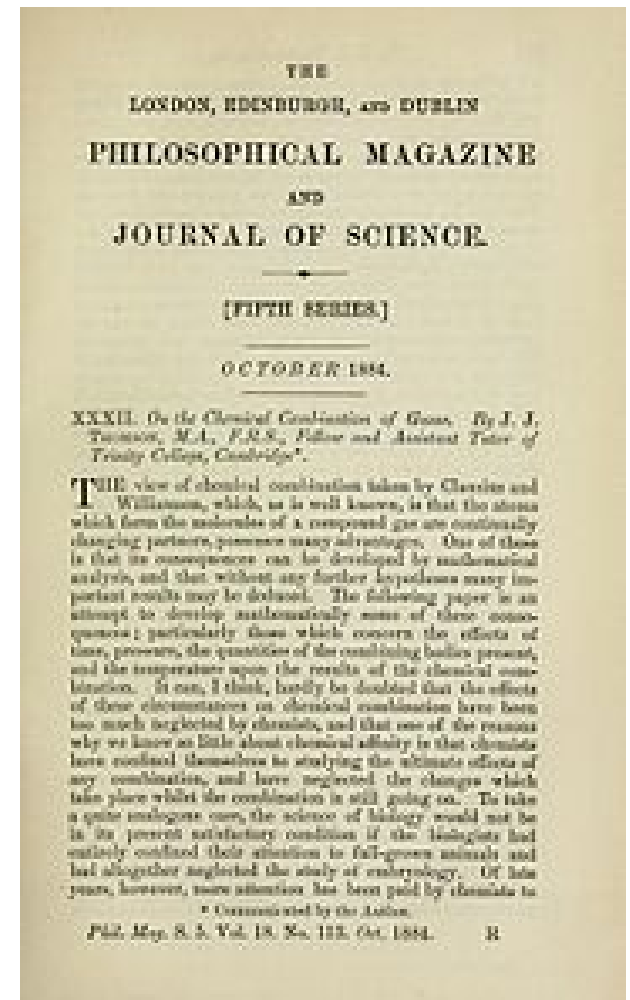
1906 – Nagroda Nobla za badania przewodnictwa elektrycznego gazów; profesor Cavendish Lab. Uniwersytet Cambridge; 6 jego asystentów to nobliści z fizyki (Charles Glover Barkla, Niels Bohr, Max Born, William Henry Bragg, Owen Willans Richardson and Charles Thomson Rees Wilson) oraz 2 asystentów (Francis William Aston and Ernest Rutherford) – nobliści z chemii; syn George Paget Thomson (Nobel z fizyki 1937 za potwierdzenie falowej natury elektronów, dyfrakcja e na kryształach Ni)



$$eE = evB$$

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

$$\frac{e}{m} = \frac{2yE}{B^2 l^2}$$



Klasyczny model elektronów swobodnych (Drude)

1900 Paul Drude formułuje pierwszą elektronową teorię metali

1927 Arnold Sommerfeld używa statystyki Fermiego-Diraca do modelu Drudego i proponuje pierwszą kwantową teorię ruchu elektronów w metalach dając początek tzw. modelowi Drudego-Sommerfelda elektronów swobodnych.

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$
$$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

elektron = kwazicząstka

klasyczny promień e (Thomsona)

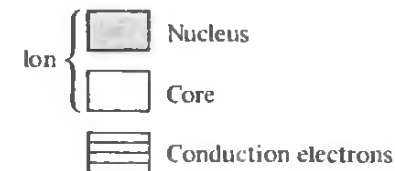
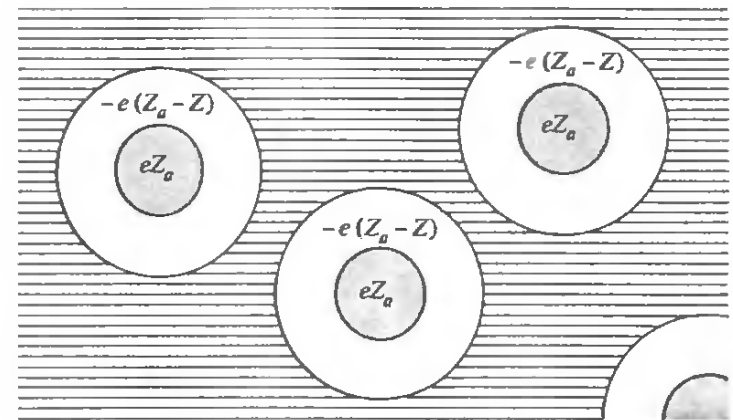
$$r_e = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.82 \times 10^{-15} \text{ m}$$

podział elektronów w atomie

związane (rdzeniowe) ~15%

swobodne (walencyjne) tzw.
elektrony przewodnictwa

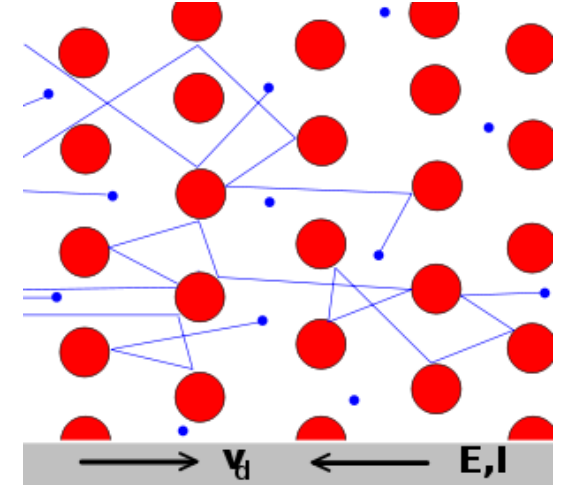
ruch elektronów opisany modelem
teorii kinetycznej gazów



Klasyczny model elektronów swobodnych (Drude)

Założenia modelu Drudego

- i) **przybliżenie elektronów niezależnych** : zaniebujemy oddziaływania elektrostatyczne e-e oraz e-jon poza procesem samego zderzenia
- ii) **przybliżenie elektronów swobodnych** (b. silne ograniczenie)
 - bez pola $\mathbf{E}$ oznacza ruch prostoliniowy i jednostajny
 - z polem $\mathbf{E}$ oznacza ruch opisany równaniami Newtona
- iii) zderzenia e są krótkotrwałe i silne (raptownie) zmieniają prędkość e; są związane z rozpraszaniem na jonach bardziej niż na pozostałych e



Ważne: zakładamy, że istnieje pewien mechanizm rozpraszania, ale nie wnikamy w jego naturę

- iv) e ulegają zderzeniom (gwałtowna zmiana prędkości $\mathbf{v}$) w prawdopodobieństwie $1/\tau$ w jedn. czasu gdzie τ - tzw. czas relaksacji lub średni czas swobodnego ruchu e, tj. $l = v \tau$; jest to podstawowa koncepcja teorii przewodnictwa metali

Prawdopodobieństwo zderzenia e w nieskończenie krótkim czasie dt

$$dP(t) \sim \frac{dt}{\tau}$$

- v) gaz e osiąga stan równowagi termodynamicznej z otoczeniem wyłącznie poprzez zderzenia; im gorętszy obszar gdzie zaszło zderzenie, tym szybciej e ucieka.

Klasyczny model elektronów swobodnych (Drude)

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ (liczba Avogadry)}$$

gęstość masowa $\rho = \frac{m}{V}$

$$n = \frac{N}{V} = 6.023 \times 10^{23} \frac{Z\rho}{A}$$

Z- liczba elektronów walenc.

gęstość elektronów

w metalach $n \sim 10^{22} - 10^{24}$

Cs: $n = 0.9 \times 10^{22} / \text{cm}^3$

Be: $n = 0.3 \times 10^{24} / \text{cm}^3$

A- masa atomowa, l. masowa

* można zdefiniować **parametr** r_s będący miarą gęstości elektronów w kryształach

$$1 \text{ elektron} \longrightarrow \frac{1}{n} = \frac{V}{N} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \longrightarrow r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

* wygodny parametr $\longrightarrow 1 \text{ \AA} < r_s < 2 \text{ \AA}$ $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$

promień Bohra

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

w metalach $1.8 < r_s/a_0 < 5.8$ wyjątek metale alkaliczne $\longrightarrow 2 < r_s/a_0 < 3$

Uwaga: mimo że, $n_{\text{elektronów}} \sim 10^3 n_{\text{gazów}}$ (ekranowanie oraz obecność silnych oddziaływań elektrostat. gęsty gaz elektronów można nadal traktować jak rozrzedzony gaz cząstek nienaładowanych)

Gęstości elektronów swobodnych dla wybranych pierwiastków metalicznych

ELEMENT	Z	n ($10^{22}/\text{cm}^3$)	$r_s(\text{\AA})$	r_s/a_0
Li (78 K)	1	4.70	1.72	3.25
Na (5 K)	1	2.65	2.08	3.93
K (5 K)	1	1.40	2.57	4.86
Rb (5 K)	1	1.15	2.75	5.20
Cs (5 K)	1	0.91	2.98	5.62
Cu	1	8.47	1.41	2.67
Ag	1	5.86	1.60	3.02
Au	1	5.90	1.59	3.01
Be	2	24.7	0.99	1.87
Mg	2*	8.61	1.41	2.66
Ca	2	4.61	1.73	3.27
Sr	2	3.55	1.89	3.57
Ba	2	3.15	1.96	3.71
Nb	1	5.56	1.63	3.07
Fe	2	17.0	1.12	2.12
Mn (x)	2	16.5	1.13	2.14
Zn	2	13.2	1.22	2.30
Cd	2	9.27	1.37	2.59
Hg (78 K)	2	8.65	1.40	2.65
Al	3	18.1	1.10	2.07
Ga	3	15.4	1.16	2.19
In	3	11.5	1.27	2.41
Tl	3	10.5	1.31	2.48
Sn	4	14.8	1.17	2.22
Pb	4	13.2	1.22	2.30
Bi	5	14.1	1.19	2.25
Sb	5	16.5	1.13	2.14

* At room temperature (about 300 K) and atmospheric pressure, unless otherwise noted. The radius r_s of the free electron sphere is defined in Eq. (1.2). We have arbitrarily selected one value of Z for those elements that display more than one chemical valence. The Drude model gives no theoretical basis for the choice. Values of n are based on data from R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.

Oporności właściwe dla wybranych pierwiastków metalicznych w [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]

ELEMENT	77 K	273 K	373 K	$\frac{(\rho/T)_{373 \text{ K}}}{(\rho/T)_{273 \text{ K}}}$
Li	1.04	8.55	12.4	1.06
Na	0.8	4.2	Melted	
K	1.38	6.1	Melted	
Rb	2.2	11.0	Melted	
Cs	4.5	18.8	Melted	
Cu	0.2	1.56	2.24	1.05
Ag	0.3	1.51	2.13	1.03
Au	0.5	2.04	2.84	1.02
Be		2.8	5.3	1.39
Mg	0.62	3.9	5.6	1.05
Ca		3.43	5.0	1.07
Sr	7	23		
Ba	17	60		
Nb	3.0	15.2	19.2	0.92
Fe	0.66	8.9	14.7	1.21
Zn	1.1	5.5	7.8	1.04
Cd	1.6	6.8		
Hg	5.8	Melted	Melted	
Al	0.3	2.45	3.55	1.06
Ga	2.75	13.6	Melted	
In	1.8	8.0	12.1	1.11
Tl	3.7	15	22.8	1.11
Sn	2.1	10.6	15.8	1.09
Pb	4.7	19.0	27.0	1.04
Bi	35	107	156	1.07
Sb	8	39	59	1.11

^a Resistivities in microhm centimeters are given at 77 K (the boiling point of liquid nitrogen at atmospheric pressure), 273 K, and 373 K. The last column gives the ratio of ρ/T at 373 K and 273 K to display the approximate linear temperature dependence of the resistivity near room temperature.

Source: G. W. C. Kaye and T. H. Laby, *Table of Physical and Chemical Constants*, Longmans Green, London, 1966.

Czasy relaksacji obliczone wg teorii Drudego [$\times 10^{-14}$ s]

ELEMENT	77 K	273 K	373 K
Li	7.3	0.88	0.61
Na	17	3.2	
K	18	4.1	
Rb	14	2.8	
Cs	8.6	2.1	
Cu	21	2.7	1.9
Ag	20	4.0	2.8
Au	12	3.0	2.1
Be		0.51	0.27
Mg	6.7	1.1	0.74
Ca		2.2	1.5
Sr	1.4	0.44	
Ba	0.66	0.19	
Nb	2.1	0.42	0.33
Fe	3.2	0.24	0.14
Zn	2.4	0.49	0.34
Cd	2.4	0.56	
Hg	0.71		
Al	6.5	0.80	0.55
Ga	0.84	0.17	
In	1.7	0.38	0.25
Tl	0.91	0.22	0.15
Sn	1.1	0.23	0.15
Pb	0.57	0.14	0.099
Bi	0.072	0.023	0.016
Sb	0.27	0.055	0.036

* Relaxation times are calculated from the data in Tables 1.1 and 1.2, and Eq. (1.8). The slight temperature dependence of n is ignored.

Współczynnik Halla wybranych pierwiastków w słabych i średnich polach B.

METAL	VALENCE	$-1/R_H^{nec}$
Li	1	0.8
Na	1	1.2
K	1	1.1
Rb	1	1.0
Cs	1	0.9
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Be	2	-0.2
Mg	2	-0.4
In	3	-0.3
Al	3	-0.3



dobra zgodność



słaba zgodność



niezgodność

^a These are roughly the limiting values assumed by R_H as the field becomes very large (of order 10^4 G), and the temperature very low, in carefully prepared specimens. The data are quoted in the form n_0/n , where n_0 is the density for which the Drude form (1.21) agrees with the measured R_H : $n_0 = -1/R_H^{nec}$. Evidently the alkali metals obey the Drude result reasonably well, the noble metals (Cu, Ag, Au) less well, and the remaining entries, not at all.

Eksperymentalne wartości przewodności cieplnych i liczb Lorentza dla wybranych metali

ELEMENT	273 K		373 K	
	κ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K ²)	κ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K ²)
Li	0.71	2.22×10^{-8}	0.73	2.43×10^{-8}
Na	1.38	2.12		
K	1.0	2.23		
Rb	0.6	2.42		
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.1	2.32	3.1	2.36
Be	2.3	2.36	1.7	2.42
Mg	1.5	2.14	1.5	2.25
Nb	0.52	2.90	0.54	2.78
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Zn	1.13	2.28	1.1	2.30
Cd	1.0	2.49	1.0	
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
In	0.88	2.58	0.80	2.60
Tl	0.5	2.75	0.45	2.75
Sn	0.64	2.48	0.60	2.54
Pb	0.38	2.64	0.35	2.53
Bi	0.09	3.53	0.08	3.35
Sb	0.18	2.57	0.17	2.69

Source: G. W. C. Kaye and T. H. Laby, *Table of Physical and Chemical Constants*, Longmans Green, London, 1966.