

## Wykład 2: Klasyczny i kwantowy model elektronów swobodnych

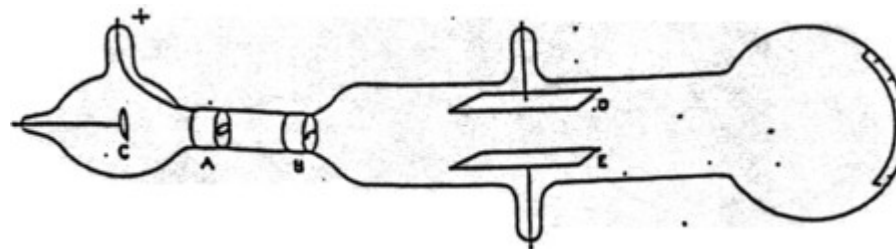
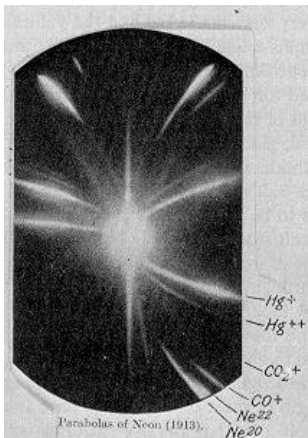
**1838** Michael Faraday obserwuje przepływ prądu przez rozrzedzone powietrze, pomiędzy anodą i katodą wytwarza się łuk świetlny oprócz okolicy katody (tzw. ciemnia Faradaya) odkrycie promieni katodowych

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



### J.J. Thomson (1856-1940)

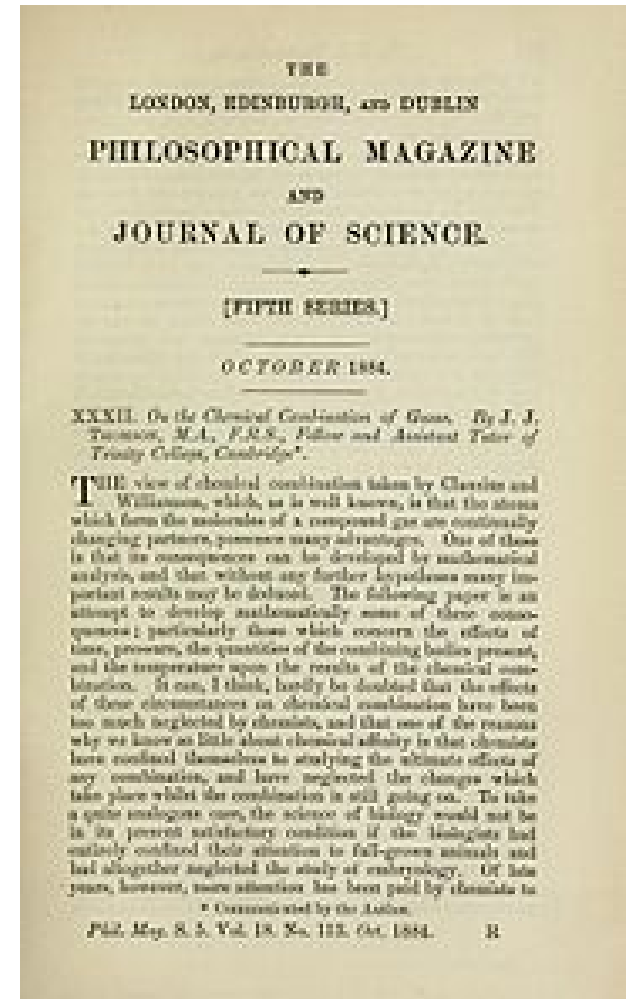
1906 – Nagroda Nobla za badania przewodnictwa elektrycznego gazów; profesor Cavendish Lab. Uniwersytet Cambridge; 6 jego asystentów to nobliści z fizyki (Charles Glover Barkla, Niels Bohr, Max Born, William Henry Bragg, Owen Willans Richardson and Charles Thomson Rees Wilson) oraz 2 asystentów (Francis 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)

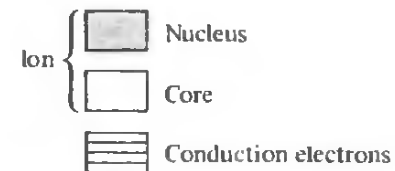
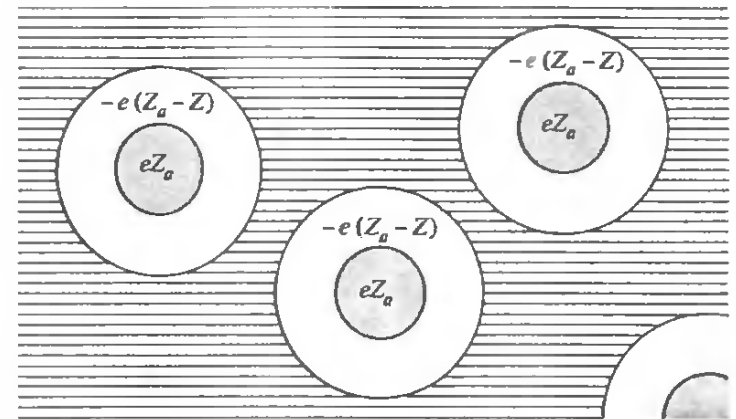
$$r_e = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.82 \times 10^{-15} \text{ m}$$

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

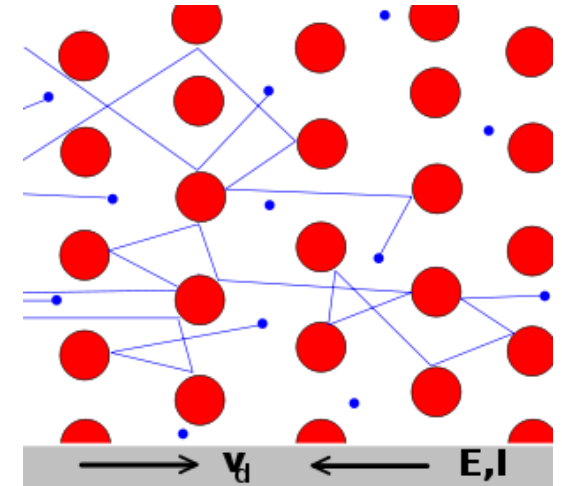
**Ważne:** zakładamy, że istnieje pewien mechanizm rozpraszania, ale nie wnikamy w jego naturę

iv) e ulegają zderzeniom (gwałtowna zmiana prędkości  $\mathbf{v}$ ) w prawdopodobieństwie  $1/\tau$  w jedn. czasu gdzie  $\tau$  - 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)

$N_A = 6.02 \times 10^{23}$  (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 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  $\longrightarrow 1 \text{ \AA} < r_s < 2 \text{ \AA} \quad \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$

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

w metalach  $1.8 < r_s/a_0 < 2.8$       wyjątek metale alkaliczne  $\longrightarrow 3 < r_s/a_0 < 5$

**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

<sup>a</sup> 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  $\rho/T$  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	←	dobra zgodność
Rb	1	1.0		
Cs	1	0.9		
Cu	1	1.5	←	słaba zgodność
Ag	1	1.3		
Au	1	1.5		
Be	2	-0.2		
Mg	2	-0.4	←	niezgodność
In	3	-0.3		
Al	3	-0.3		

<sup>a</sup> 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  $R_H$ :  $n_0 = -1/R_H ec$ . 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	
	$\kappa$ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K <sup>2</sup> )	$\kappa$ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K <sup>2</sup> )
Li	0.71	$2.22 \times 10^{-8}$	0.73	$2.43 \times 10^{-8}$
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

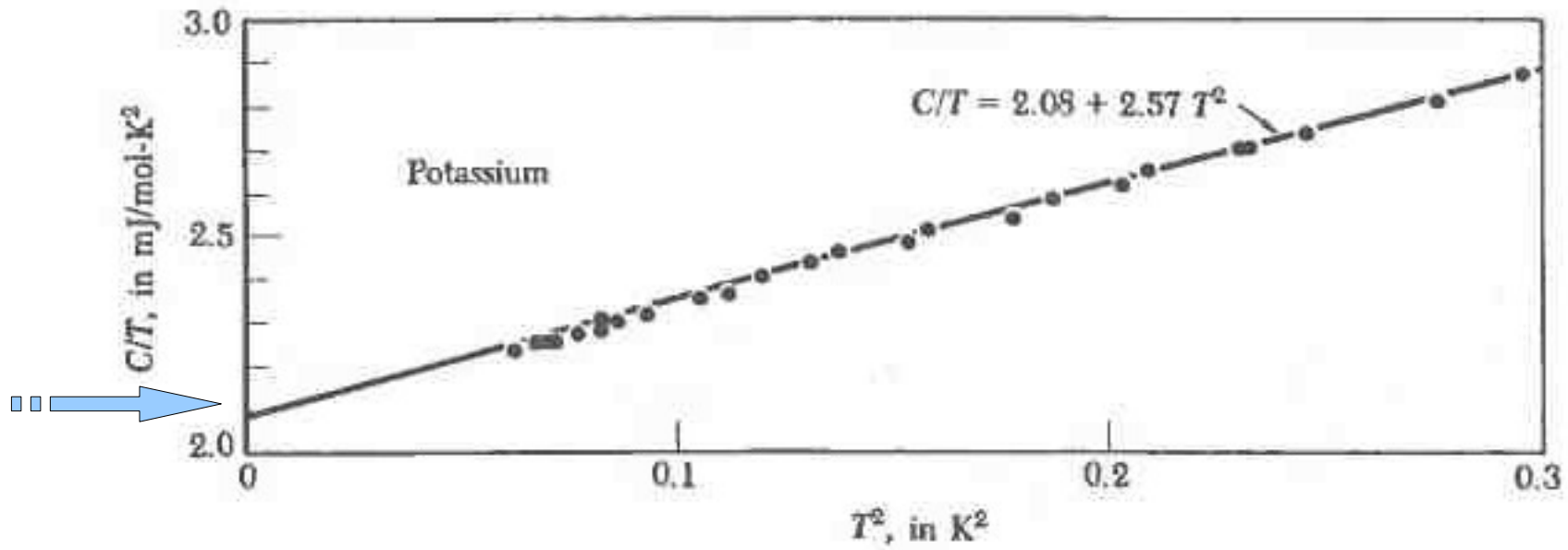
Source: G. W. C. Kaye and T. H. Laby, *Table of Physical and Chemical Constants*, Longmans Green, London, 1966.

# Parametry elektronów swobodnych na powierzchni Fermiego w pierwiastkach metalicznych

Valency	Metal	Electron concentration, in $\text{cm}^{-3}$	Radius <sup>a</sup> parameter $r_s$	Fermi wavevector, in $\text{cm}^{-1}$	Fermi velocity, in $\text{cm s}^{-1}$	Fermi energy, in eV	Fermi temperature $T_F = \epsilon_F/k_B$ , in deg K
1	Li	$4.70 \times 10^{22}$	3.25	$1.11 \times 10^8$	$1.29 \times 10^8$	4.72	$5.48 \times 10^4$
	Na	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
	K	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
	Rb	1.15	5.20	0.70	0.81	1.85	2.15
	Cs	0.91	5.63	0.64	0.75	1.58	1.83
	Cu	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
	Ag	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
	Au	5.90	3.01	1.20	1.39	5.51	6.39
2	Be	24.2	1.88	1.93	2.23	14.14	16.41
	Mg	8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
	Ca	4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
	Sr	3.56	3.56	1.02	1.18	3.95	4.58
	Ba	3.20	3.69	0.98	1.13	3.65	4.24
	Zn	13.10	2.31	1.57	1.82	9.39	10.90
	Cd	9.28	2.59	1.40	1.62	7.46	8.66
3	Al	18.06	2.07	1.75	2.02	11.63	13.49
	Ga	15.30	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
	In	11.49	2.41	1.50	1.74	8.60	9.98
4	Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
	Sn(w)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

<sup>a</sup>The dimensionless radius parameter is defined as  $r_s = r_0/a_H$ , where  $a_H$  is the first Bohr radius and  $r_0$  is the radius of a sphere that contains one electron.

## Pomiar doświadczalny ciepła właściwego w metalicznym potasie



## Współczynniki elektronowe dla ciepła właściwego (pomiar/teoria)

Table 2 Experimental and free electron values of electronic heat capacity constant $\gamma$ of metals															
(From compilations kindly furnished by N. Phillips and N. Pearlman. The thermal effective mass is defined by Eq. (38).)															
Observed $\gamma$ in $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ .															
Calculated free electron $\gamma$ in $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ .															
$m_{th}/m = (\text{observed } \gamma)/(\text{free electron } \gamma)$ .															
Li	Be												B	C	N
1.63	0.17														
0.749	0.500														
2.18	0.34														
Na	Mg												Al	Si	P
1.38	1.3												1.35		
1.094	0.992												0.912		
1.26	1.3												1.48		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn( $\gamma$ )	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
2.08	2.9	10.7	3.35	9.26	1.40	9.20	4.98	4.73	7.02	0.695	0.64	0.596			
1.668	1.511									0.505	0.753	1.025			0.19
1.25	1.9									1.38	0.85	0.58			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd*	In	Sn <sup>(w)</sup>	Sb	
2.41	3.6	10.2	2.80	7.79	2.0	—	3.3	4.9	9.42	0.646	0.688	1.69	1.78	0.11	
1.911	1.790									0.645	0.948	1.233	1.410		
1.26	2.0									1.00	0.73	1.37	1.26		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg( $\alpha$ )	Tl	Pb	Bi	
3.20	2.7	10.	2.16	5.9	1.3	2.3	2.4	3.1	6.8	0.729	1.79	1.47	2.98	0.008	
2.238	1.937									0.642	0.952	1.29	1.509		
1.43	1.4									1.14	1.88	1.14	1.97		