7.1 Atomske veze i Fermijeva energija

Kako se atomi vežu u čvrstoj tvari?

ionska, kovalentna, metalna

▸ Ukupni sustav dva atoma i jednog e^- je energije

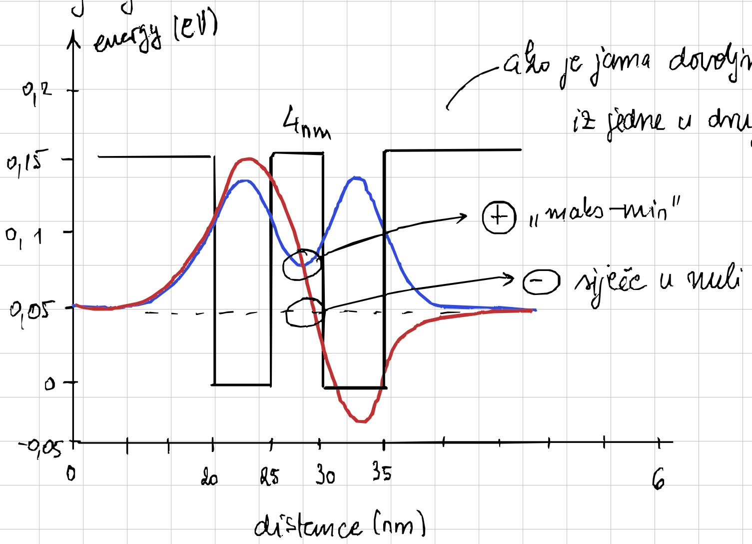
$$E = \frac{(Ze)^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + E_k(e) + E_k(Z)$$

· Kako riješiti SJ za e^- u el. polju dvije jezgre? → gledamo 2 udaljena atoma koja potom približimo

=> ukupna WF superpozicija: $\Psi = \psi_1 \pm \psi_2$

↳ dvije nezavisne lin. komb.? Gornji se gubi

Dvije jame:



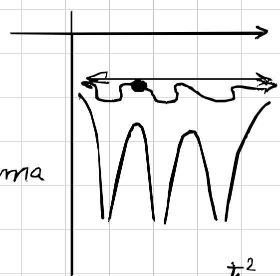
→ elektroni u jako preklopljenim orbitalama – gotovo slobodni duž cijelog kristala

Zašto je energetski povoljno da atom bude rasprostranjen dužinom metala

▸ veće rasprostranjenje → E_k je manja ↓ ↑

▸ prosječna E_p manja za manji razmak atoma ↓ ↓

▸ ograničenje je Paulijev princip → popunjavanje e^- po razinama



$$E_n \approx n^2\pi^2 \frac{\hbar^2}{2mL^2}$$

→ e^- vanjske ljuske su važni za vezu

· zanemarujemo međudjelovanje e^- !

· e^- približno slobodni

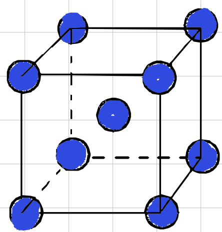
· Koliko slobodnih e^- se može smjestiti u en. razine kristala?

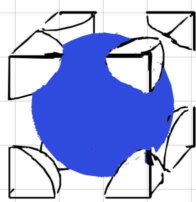
→ svi e^- ne stanu u najnižu energijsku razinu (PP)

Fermijeva energija

Motivacijski primjer Knapp-Colić

(Li) kristalizira u BCC (Body centered cube) rešetki





uz konstantu rešetke $a = 3{,}46 \times 10^{-10}$ m

te znamo da je E_F (energija do koje su popunjena stanja u kristalu Li pri 0K)

$E_F = 4{,}7\,eV$

Kako potvrditi taj rezultat, uz pretpostavku da imamo $1e^-$ po atomu i promatramo cijeli kristal kao beskonačnu jamu stranice 1cm.

Beskonačna jama za 1D $\rightarrow$ $E_n = \dfrac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$

ekvivalentno je 3D $\rightarrow n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, za dvije uzastopne vrijednosti energije razlika će biti najmanje:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(2^2 - 1^2) \approx 10^{-15}\,eV$$

*ako ne uzimamo u obzir činjenicu da je moguće na različite načine ostvariti istu vrijednost n (različitim izborom n_x, n_y i n_z) tada bi prema Paulijevom principu tvrdili da u svako od navedenih stanja en. mogu smjestiti najviše po $2e^-$.

Koliko imamo e^- u kristalu litija stranice 1cm?

$\longrightarrow$ BCC $\Rightarrow$ 2 atoma = $2e^-$ po stranici

- jedna ćelija je volumena $(3{,}46\,\text{Å})^3 \rightarrow$ 2 atoma u 4×10^{-29} m

Ukupan broj e^- u 1cm³ je: $N_e = \dfrac{2}{4 \cdot 10^{-29}} \cdot 10^{-6} = 10^{22}$

- pomnožimo razliku energijskih razina s $\dfrac{N_e}{2}$ $\rightarrow$ Paulijev princip, max $2e^-$ u svako stanje

$\longrightarrow$ najviše popunjeno energijsko stanje u takvom kristalu: $E_{max} = \Delta E \dfrac{N_e}{2}$

$\boxed{E_{max} = 5\,MeV}$ $\neq$ 4,7 eV prepostavljenih

u pretpostavci nema degeneracije

Degeneracija: pojava različitih stanja iste energije

Fermijeva energija → najviša energija do koje su stanja popunjena e^- na 0K

↳ svi e^- ne mogu biti na istom (najnižem) stanju zbog Paulijevog principa
  ↳ nužno popunjena i neka viša stanja

Gledamo 3D potencijalnu jamu čije su en. kvantizirane kao

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2mL^2} = (n_x^2+n_y^2+n_z^2)\frac{h^2}{8mL^2} \quad \left(= \frac{p_n^2}{2m}\right)$$

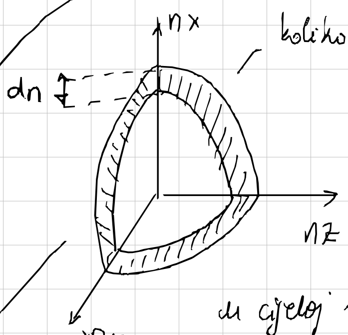
količina gibanja

izjednačimo s $E_n = \frac{p_n^2}{2m}$

$$\frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2mL^2} = (n_x^2+n_y^2+n_z^2)\frac{h^2\cancel{\pi^2}}{4\cancel{\pi^2}\cdot 2mL^2} = (n_x^2+n_y^2+n_z^2)\frac{h^2}{8mL}$$

$$p_n^2 = \overbrace{(n_x^2+n_y^2+n_z^2)}^{n^2}\frac{h^2}{4L^2} \;/\sqrt{\;} \rightarrow p = \frac{nh}{2L} \Rightarrow n = \frac{2Lp}{h}$$

broj stanja u diskr. prostoru
broja n možemo gledati
kao ljusku broja stanja → $dn = \frac{2L}{h}dp$

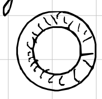


koliko je tu stanja

ukupan broj stanja (dio volumena u n-prostoru) koji rezultiraju istom energijom E_n jednak je

$\frac{1}{8}$!

u cijeloj ljusci bi bilo $4\pi n^2 dn$



$\Rightarrow 4\pi n^2 dn \cdot \frac{1}{8} \cdot 2$

2 spina

$\frac{1}{8}$ broja

$$\Delta N = \frac{\cancel{2}}{\cancel{8}}4\pi n^2 d_n =$$

$$\Delta N = \frac{2}{8}\cdot 4\cdot\pi\cdot\left(\frac{2Lp}{h}\right)^2\cdot\frac{2L}{h}dp$$

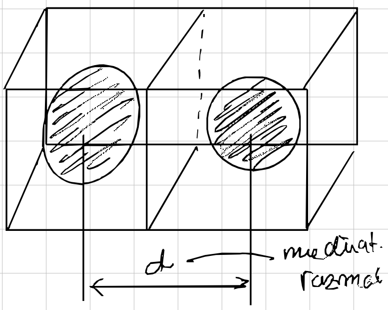
$$\Delta N = \pi\cdot\frac{4L^2p^2}{h}\cdot\frac{2L}{h}dp = \frac{8\pi L^3 p^2}{h^3}dp = \frac{8\pi\Delta V}{h^3}\cdot\underbrace{\frac{p\,dp}{m}}_{dE}\cdot m\cdot \underbrace{p}_{\sqrt{2mE}}$$

($L^3 \rightarrow \Delta V$)

$$\boxed{\Delta N = \frac{8\pi\Delta V}{h^3}\cdot\sqrt{2m^3}\cdot\sqrt{E}\cdot dE}$$

Gustoća stanja po energijskom intervalu

Gustoća atoma



$$\frac{\text{broj atoma}}{\text{volumen}} = \frac{N}{\Delta V} \simeq \frac{1}{\text{jed. ćelija 1 at.}} \sim d^3$$

volumen koji pripada jednom atomu

$$N = \int_0^{p_{max}} \Delta N_{p,p+\Delta p} \Rightarrow N = \frac{8\pi\Delta V}{h^3}\int_0^{p_{max}} p^2 dp = \frac{8\pi\Delta V}{h^3}\cdot\frac{p_{max}^3}{3} = \quad \frac{p^2}{2m} = E$$

$$N = \frac{8\pi\Delta V}{3h^3}\cdot 2mE\cdot\sqrt{2mE} \Rightarrow \frac{N}{dV} = \frac{1}{d^3}$$

$$\frac{N}{\Delta V} = \frac{1}{d^3} \longrightarrow \frac{8\pi}{3h^3}(2mE)^{3/2}$$

$\downarrow$ do kuda mogu biti popunjeni $\bar{e}$ za 0K

$\swarrow$ Fermijeva razina

imamo li N elektrona, njihov ukupan broj, prema def E_F:

$$N = \int_0^{E_F} \Delta N_{E,E+dE} = \int_0^{E_F} \frac{8\pi \Delta V}{h^3} \cdot \sqrt{2m^3} \cdot \sqrt{E} \cdot dE = \frac{8\pi \Delta V}{h^3} \cdot \sqrt{2m^3} \cdot \frac{2}{3}\sqrt{E_F^3}$$

ako bi svakom atomu (dakle i e^-) „pripadao volumen" d^3, gdje je d dimenzija stranice kocke jedinične ćelije koja obuhvaća jedan atom

$$\hookrightarrow \underbrace{\frac{N}{\Delta V} = \frac{1}{d^3} = \frac{8\pi}{h^3}(2mE_F)^{3/2}}_{*\text{pri } T = 0K} \longrightarrow \boxed{E_F = \left(\frac{3h^3}{8\pi d^3}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{2m}}$$

E_F je ovisna o međuatomskoj udaljenosti ali ne i o veličini kristala!

uz manje konstanti, preko Bohrovog radijusa: jednostavnije:

$$E_F = \frac{h^2}{\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{2/3}} \cdot \frac{1}{2m} \cdot \frac{1}{d^2} \quad \frac{r_0^2}{0{,}53 \cdot 10^{-10}\,m} \Rightarrow \boxed{E_F = \frac{130\,eV}{\left(\frac{d}{r_0}\right)^2}}$$

[redacted]

raspodjela energije nam omogućava izračunavanje srednje vrijednosti energije $\bar{E}$

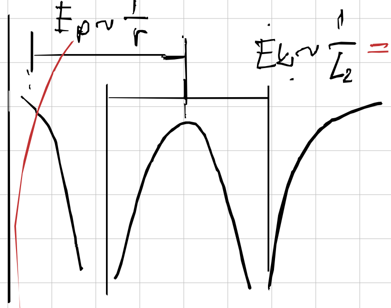
$\hookrightarrow$ funkcija raspodjele po energijama $dW = \frac{dN_{E,E+dE}}{N}$

$$dW = \frac{dN_{E,dE+E}}{N} = \frac{\Delta V\, 8\pi p^2}{h^3}dp \Big/ \frac{8\pi \Delta V}{h^3} \cdot \frac{p_{max}^3}{3}$$

$$\bar{E} = \int_0^{E_F} E\, dW = \int_0^{E_F} E \frac{dN_{E,E+dE}}{N} = \frac{3}{2}\frac{1}{\sqrt{E_F^3}}\int_0^{E_F} E\sqrt{E}\,dE = \frac{3}{2}\frac{1}{\sqrt{E_F^3}} \cdot \frac{2}{5}E_F^{\frac{5}{2}}$$

$$\rightarrow \boxed{\bar{E} = \frac{3}{5}E_F = \frac{3}{5}\frac{p_{max}^2}{2m}}$$

Fermijeva (kinetička) en. i potencijalna en. – vezanje metala



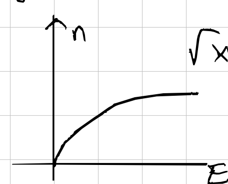
$E_k \sim \frac{1}{L^2} = E_F \rightarrow$ obrnuto proporcionalna međusobnom razmaku

(veći razmak, manja energija)

$\downarrow$ E_p elektrona je najniža ako je e^- najbliže atomu

Udaljeni elektroni koji su slabije vezani, nespareni e^- u najvišim ljuskama

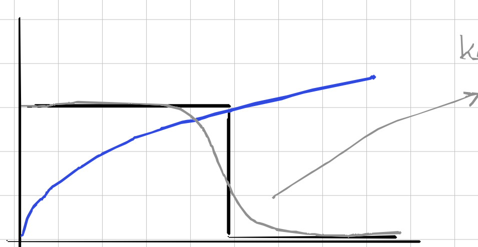
ovisnost gustoće stanja u koja se mogu raspodijeliti e^- u 3D potencijalnoj jami o energiji



▹ raspodjela <u>po popunjenim</u> stanjima

(vjerojatnost popunjenosti stanja energije E)

Za model e^- u metalu pri $T = 0K$?



kad tem raste

↳ omjer se smanjuje