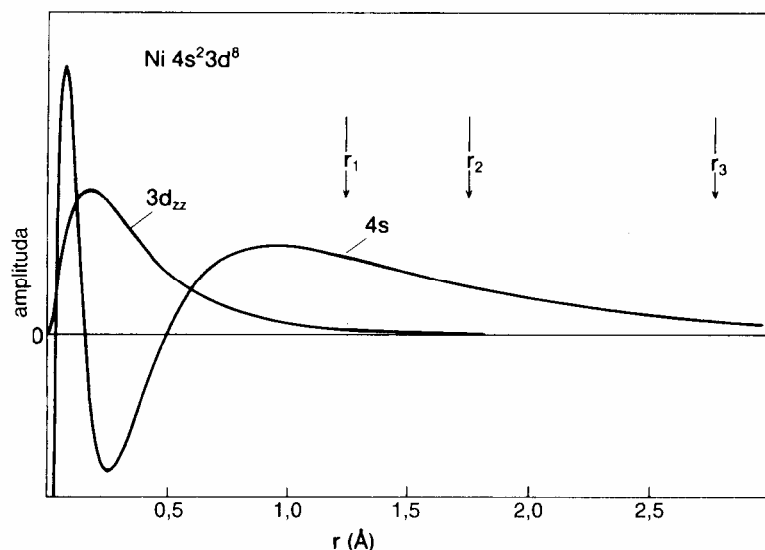


## Temat 7. Kryształy metaliczne. Energia spójności.

W metalach dochodzi do znacznego nakrywania się funkcji falowych elektronów walencyjnych. Przykładowo w swobodnych atomach niklu funkcja falowa  $4s$  ma istotną amplitudę nawet w połowie odległości do trzech najbliższych sąsiadów w kryształce (rys. 7.1) i dlatego elektrony walencyjne poruszają się po całym kryształce pośród dodatnich jonów. Elektrony te są kwantowo „rozmyte” w całej objętości kryształu, i tworzą jakby ciecisz, w której zanurzone są nieruchome jony.

Kryształy metaliczne dzielą się według przynależności metalu do grup układu okresowego:

- I grupa: np. Na, K, energia wiązania  $\sim 1\text{eV}$ ,
- II grupa, np. Be, Mg, Ba, energia wiązania  $1,5 \div 2,0\text{ eV}$ ,
- I grupa poboczna, Cu, Ag, Au, energia wiązania  $\sim 3,5\text{ eV}$ ,
- metale przejściowe (np. Cr, Mn Fe), energia wiązania  $3 \div 8\text{ eV}$ .



**Rys. 7.1.** Amplitudy funkcji falowych  $3d_{zz}$  i  $4s$  dla niklu. Zaznaczone są odległości do pierwszego, drugiego i trzeciego najbliższego sąsiada  $r_1$ ,  $r_2$  i  $r_3$  [4].

Pasmo walencyjne metali jest tylko częściowo zapełnione. Przykładowo:

- W metalach alkalicznych Li, Na, K, Rb, Cs zewnętrzna powłoka  $s$  jest zajmowana przez jeden elektron.
- Dla wapniowców (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) następuje energetyczne przekrywanie się pasma  $s$  podwójnie obsadzonego elektronami z pustą orbitą  $p$  tej samej powłoki. W kryształce prowadzi to do częściowo zajętego wspólnego pasma  $sp$ .

Model elektronów swobodnych najlepiej opisuje metale z pierwszej grupy układu okresowego. Dla metali alkalicznych stałe sieciowe nie wykazują dobrej zgodności z promieniem jonowym. Model nieściśliwych przylegających do siebie kul nie ma więc zastosowania i bliższy prawdzie jest **model małych jonów metalicznych pogrążonych w morzu elektronów**.

W metalach szlachetnych wiązanie między atomami wykazuje także wyraźne cechy wiązania kowalencyjnego. Powłoki  $d$  w tych metalach podlegają znacznym zaburzeniom w stanie krystalicznym. Odległości najbliższych sąsiadów w kryształkach metali szlachetnych są zbliżone tych wynikających z promieni powłok  $d$ .

## Teoria ilościowa wiązania metali w przybliżeniu elektronów swobodnych

Rozważymy metale alkaliczne, w których jony potraktujemy jako ładunki punktowe a elektrony swobodne jako jednorodny gaz. Na całkowitą energię wiązania takiego układu składają się:

- 1). **Energia elektrostatyczna** przypadająca na jeden atom – można ją obliczyć za pomocą metody zbliżonej do tej stosowanej w teorii kryształów jonowych (Temat 5). Dla jonów tworzących sieć FCC

$$u^{\text{kul}} = -\frac{24,35}{r_s / a} \left[ \frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right]. \quad (7.1)$$

gdzie:

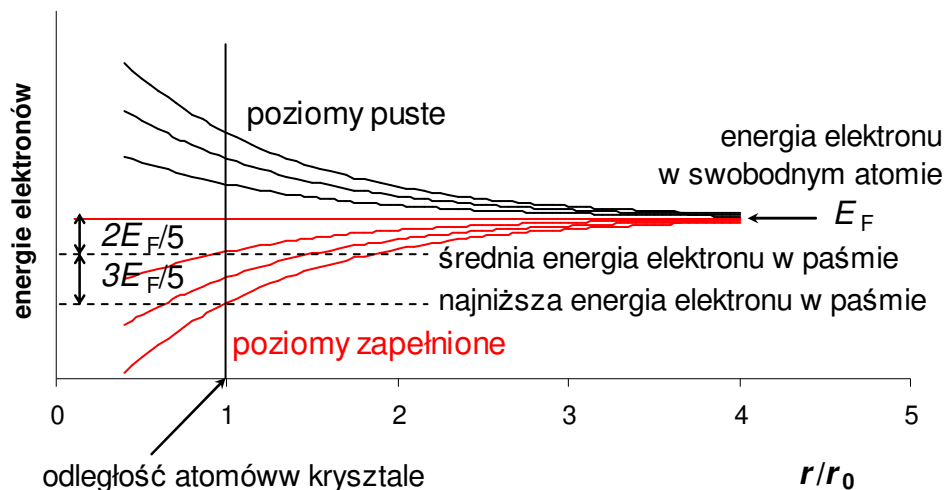
$a \approx 0,529 \text{ \AA}$  – promień Bohra,

$r_s$  – promień kuli Wignera-Seitz. Kula Wignera-Seitz jest przybliżeniem 14-to ściennej komórki Wignera-Seitz (Temat 1) o tej samej objętości.

- 2). **Energia kinetyczna (destabilizująca)**. Energię tą oszacowano w modelu Sommerfelda przez rozwiązanie równania falowego Schrödingera. W metalach alkalicznych, gdzie każdy atom oddaje jeden elektron, energia przypadająca na jeden atom (wzór będzie wyprowadzony później, temat 14.2 teoria metali Sommerfelda)

$$u^{\text{kin}} = \frac{3}{5} E_F = \frac{30,1}{(r_s / a)^2} \left[ \frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right], \quad (7.2)$$

gdzie  $E_F$  jest **energiją Fermiego**, czyli energiją najwyższej położonego zapełnionego poziomu jednoelektronowego. W atomach swobodnych poziomy energetyczne elektronów są jednoznacznie określone, natomiast w zespole blisko położonych atomów dochodzi do zróżnicowania poziomów z powodu obowiązywania zakazu Pauliego. Ponieważ elektrony dążą do obsadzenia tylko najniższych poziomów, dochodzi do obniżenia średniej energii elektronu w kryształcie o  $2E_F/5$  względem wartości w atomach swobodnych (rys. 7.2). Wartość ta jest zwana **energiją spójności**.



**Rys. 7.2.** Graficzne uzasadnienie pojawienia się energii spójności w kryształcie.

- 3). **Energia wymienna** wynikająca z zakazu Pauliego, opisuje wzajemne oddziaływanie elektronów w gazie elektronowym. Z teorii Hartree'ego-Focka elektronów swobodnych wynika, że

$$u^{\text{wym}} = -\frac{12,5}{r_s / a} \left[ \frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right]. \quad (7.3)$$

Energia całkowita

$$u = u^{\text{kul}} + u^{\text{kin}} + u^{\text{wym}} = \frac{30,1}{(r_s/a)^2} - \frac{36,8}{r_s/a} \left[ \frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right]. \quad (7.4)$$

Z warunku osiągnięcia minimum tego wyrażenia względem  $r_s$

$$\frac{du(r_s)}{dr_s} = 0. \quad (7.5)$$

otrzymujemy

$$\frac{r_s}{a_0} = 1,6. \quad (7.6)$$

Wadą tego wyniku jest taka sama wartość dla wszystkich metali. Wartości eksperymentalne  $r_s/a$  dla metali alkalicznych wahają się od 2 do 6. Najgrubszym przybliżeniem w przedstawionym modelu jest zaniedbanie przestrzeni zajmowanej przez jony. Gaz elektronów swobodnych nie może przenikać do objętości zajmowanej przez jony.