

8. Fri-elektron-modellerna

[AM 1, HH 3, (Kittel 5), Riskas anteckningar]

Hittills har vi på denna kurs behandlat enbart atomistiska egenskaper hos material. Nu är det (äntligen) dags att gå över till de elektroniska egenskaperna.

Fasta ämnen består av elektroner och joner. Genom att jonernas massa är flera tusen gånger större än elektronernas (jfr. $m_p \simeq 1840m_e$) är elektronernas och jonernas dynamik i många avseenden svagt kopplade till varandra, så att de elektroniska och de joniska egenskaperna i en första approximation kan beskrivas oberoende av varandra.

I kvantfysiken kallas denna approximation **Born-Oppenheimer approximationen**, och uttrycks lite mer exakt i formen “atomernas rörelse är så långsam att för vilken som helst given konfiguration av atompositioner hinner elektronsystemet komma i jämvikt före atomerna har rört sig väsentligt”.

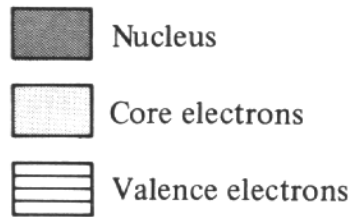
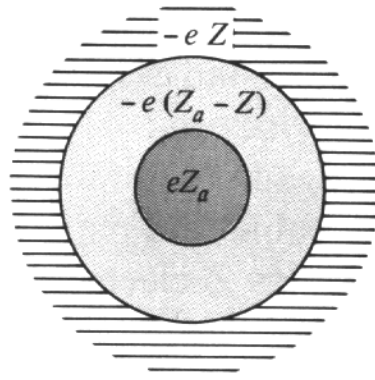
Elektronernas lätta massa gör deras mobilitet många storleksordningar större än jonernas, och därigenom bestäms t. ex. fasta ämnens elektriska ledningsförmåga huvudsakligen av elektronsystemets egenskaper.

Som redan flera gånger antytts bygger den enklasta beskrivningen av elektronerna på en bild av en “gas” av fria elektroner som rör sig i en bakgrund av statistiska positivt laddade joner.

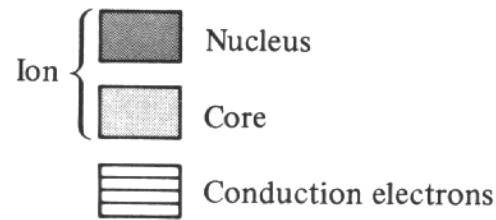
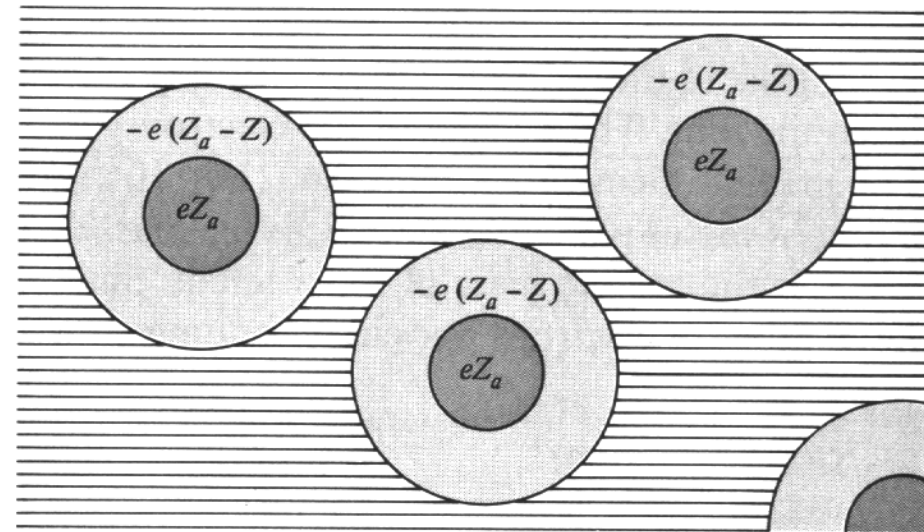
8.1. Drudeteorin

Den klassiska beskrivningen av elektrogasen i fasta ämnen kallas Drudeteorin. Denna är enkel, och ger rätt storleksordning för de flesta storheter vid rumstemperatur men kan inte beskriva transportkoefficienternas temperaturberoende. En realistisk beskrivning av elektrongasen i fasta ämnen förutsätter att elektrongasen beskrivs som en degenererad Fermi-Dirac idealgas. Men för att Drude-teorin ger en kvalitativt enkel men ändå inte helt felaktig bild, som dessutom är grunden för många approximativa modeller av metaller som fortfarande används, går vi ändå igenom den.

Utgångspunkten för den klassiska elektrongasteorin är att elektronerna i ett fast ämne (i allmänhet avses i detta sammanhang en metall) kan betraktas som en gas av klassiska partiklar med massan m_e och laddningen $-e$. Om ämnets atomer har Z valenselektroner, bidrar varje atom med Z elektroner till elektrontätheten. Om själva atomkärnan har laddningen Z_a , blir bilden av materialet nu följande:



(a)



(b)

De fria valenselektronerna kallas **ledningselektroner**. I många fall i materialfysiken är endast dessa betydelsefulla för ett ämnes egenskaper, så ofta pratar man bara om ämnets elektroner då man menar ledningselektronerna eller de kemiskt aktiva valenselektronerna.

Antalet atomer per mol anges av Avogadros tal $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$. Om atommassan är A och

ämnets densitet (täthet) är ρ_m , blir antalet mol per volym-enhet ρ_m/A . Antalet elektroner per volymenhet blir då

$$n = N_A \cdot \frac{Z\rho_m}{A}. \quad (1)$$

En annan ofta använd kvantitet är **“en-elektron-radien”** r_s , som är radien på en sfär vars volym är lika med volymen per ledningselektron. Den definieras alltså

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3} \implies r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Empiriskt gäller att elektrontätheten n är mellan $1 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ och $25 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$:

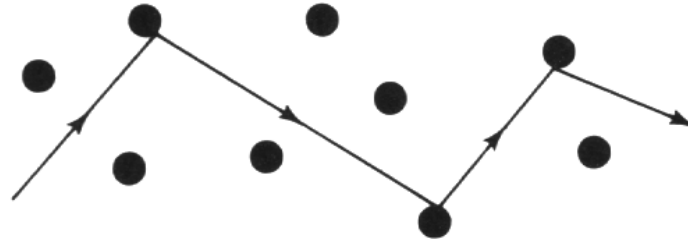
Här är några exempelvärden:

Table 1.1
FREE ELECTRON DENSITIES OF SELECTED METALLIC ELEMENTS^a

ELEMENT	Z	n ($10^{22}/\text{cm}^3$)	r_s (Å)	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 (α)	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

^a 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.

Grundantagandet i Drudeteorin är att elektronerna rör sig fritt utan att påverkas av andra elektroner eller joner bortsett från diskreta kollisioner med de stationära jonerna.



Antagandet att kollisioner mellan elektroner är sällsynta stämmer i själva verket mycket bra. Däremot är bilden om en fri elektronrörelse mellan kollisionerna med joner i själva verket ganska så orealistisk, men Drude-teorin ignorerar alltså detta.

En grundstorhet i teorin är det genomsnittliga tidsintervallet τ mellan kollisionerna. Denna kallas **relaxationstiden**. Därtill antas att en elektrons hastighet efter en kollision är statistiskt fördelad och oberoende av hastigheten före kollisionen - dvs. hastigheten efter kollisionen beror enbart av metallens temperatur.

Elektrongasens - och därigenom metallens - elektriska konduktivitet kan beräknas på följande sätt i Drudes teori. Mellan kollisionerna med joner accelereras elektronerna av ett yttre elfält \mathbf{E} .

Efter en tid t efter en kollision, och före nästa kollision, inträffar är då en elektrons hastighet

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \frac{\mathbf{F}}{m_e}t = \mathbf{v}_0 - \frac{e\mathbf{E}}{m_e}t \quad (3)$$

Då \mathbf{v}_0 är en slumpmässigt fördelad vektor, för vilken alla riktningar är lika sannolika, är $\langle \mathbf{v}_0 \rangle = 0$ och den genomsnittliga elektronhastigheten blir

$$\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{e\mathbf{E}}{m_e} \langle t \rangle . \quad (4)$$

Den genomsnittliga tiden mellan kollisioner är τ , och därigenom blir

$$\langle t \rangle = \tau \quad (5)$$

och

$$\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{e\mathbf{E}}{m_e}\tau \quad (6)$$

Proportionalitetskonstanten mellan $|\mathbf{E}|$ och $|\mathbf{v}|$ är känd som elektronernas mobilitet μ_e , och blir alltså

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e} \quad (7)$$

Strömtätheten är nu

$$\mathbf{j} = -ne \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{ne^2\tau}{m_e} \mathbf{E} \quad (8)$$

Den elektriska konduktiviteten σ i ett ämne definieras som proportionalitetskonstanten mellan det elektriska fältet och strömtäthetsvektorn:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (9)$$

För elektrongasen blir σ

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (10)$$

I.o.m. att storheterna i σ i Drude's teori inte beror på det yttre elfältet, utan bara på naturkonstanterna e och m_e samt de materialberoende parametrarna n och τ , förutspår teorin alltså att strömtätheten är linjärt beroende på ett yttre elfält. Detta är ju bara **Ohms lag**, som ju stämmer ytterst väl i de flesta metaller i ett mycket brett område i $|\mathbf{E}|$.

Genom att uppmäta σ (eller resistiviteten $\rho = 1/\sigma$) fås en metod att bestämma relaxationstiden τ empiriskt. För metaller är denna av storleksordningen 10^{-14} s:

Table 1.3
DRUDE RELAXATION TIMES IN UNITS OF 10^{-14} SECOND^a

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

^a 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.

Nu kan vi också lätt uppskatta elektronernas fria väglängd

$$l = v_0 \tau \quad (11)$$

där v_0 kan klassiskt uppskattas från ekvipartitionsteoremet:

$$\frac{1}{2} m_e v_0^2 = \frac{3}{2} kT \quad (12)$$

som vid rumstemperatur skulle ge $\sim 10^5$ m/s.

Detta skulle vidare ge med $\tau = 10^{-14}$

$$l \sim 10 \text{ \AA} \quad (13)$$

som verkar ganska rimligt, några atomavstånd. Men för de mindre värdena på τ i tabellen ovan skulle vi få $l < 1 \text{ \AA}$, vilket redan visar att modellen har problem...

Men i själva verket visar det sig att denna klassiska uppskattning på v_0 är en storleksordning för liten vid rumstemperatur, och att v_0 saknar temperaturberoende, så vid låga temperaturer kan l vara flera storleksordningar större än resultatet här. Men resultat som är oberoende av τ kan fortfarande vara av betydelse, och det visar sig att det går att härleda en hel del sådana storheter, så vi fortsätter ännu en stund med Drude-teorin.

8.1.1. Rörelseekvation inom Drude-modellen

För att kunna behandla tidsberoende storheter härleder vi en effektiv “rörelseekvation” inom Drude-modellen.

Vi betraktar elektroner som rör sig under inflytande av någon yttre kraft $\mathbf{f}(t)$.

Antag att rörelsemängden per elektron vid tidpunkten t är $\mathbf{p}(t)$. Sannolikheten för att en godtycklig elektron som vid tidpunkten t har rörelsemängden $\mathbf{p}(t)$ undergår en kollision inom tidsintervallet dt är dt/τ .

Sannolikheten för att dess rörelsemängd förändras enbart p.g.a. de drivande yttre krafterna är då $1 - dt/\tau$. Alla sådana elektroners bidrag till den genomsnittliga rörelsemängden vid $t + dt$ blir då

$$\mathbf{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt] = \mathbf{p}(t) - \frac{dt}{\tau}\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt^2) \quad (14)$$

Elektronerna som kolliderar inom intervallet t och $t + dt$ bidrar en korrektion $O(dt^2)$ som vi ignorerar, och därför blir

$$\mathbf{p}(t + dt) - \mathbf{p}(t) \approx -\left(\frac{dt}{\tau}\right)\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt \quad (15)$$

Genom division med dt och derivatans definition

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{y(t + dt) - y(t)}{dt} \quad (16)$$

får vi i gränsen $dt \rightarrow 0$ rörelse-ekvationen för $\mathbf{p}(t)$

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t) \quad (17)$$

Denna har en enkel tolkning: den första termen är en friktionsterm som beskriver den genomsnittliga effekten av elektronkollisioner på deras rörelse.

8.1.2. Hall-effekten

8.1.2.1. Allmänt

Hall-effekten används för att bestämma ett ämnes **magnetoresistivitet** och förtecknet på laddningarna som rör sig i det. Med magnetoresistans menas att magnetism ändrar på ett ämnes elektriska resistans. Ursprungligen försökte Hall 1879 söka en magnetoresistans, men detta lyckades inte då. Detta beror på att i de allra flesta ämnen är magnetoresistans så litet att den är svår att detektera ((Undantag har hittats på senare år bland nanomaterial: stor magnetoresistans, d “giant magnetoresistance” som kan vara från några % till tom. några hundra procent)).

Men tecknet på laddningsbärarna lyckades Hall bestämma, och vi beskriver nu denna effekt i mer detalj för att denna effekt också är mycket viktig i halvledare.

Betrakta följande system:

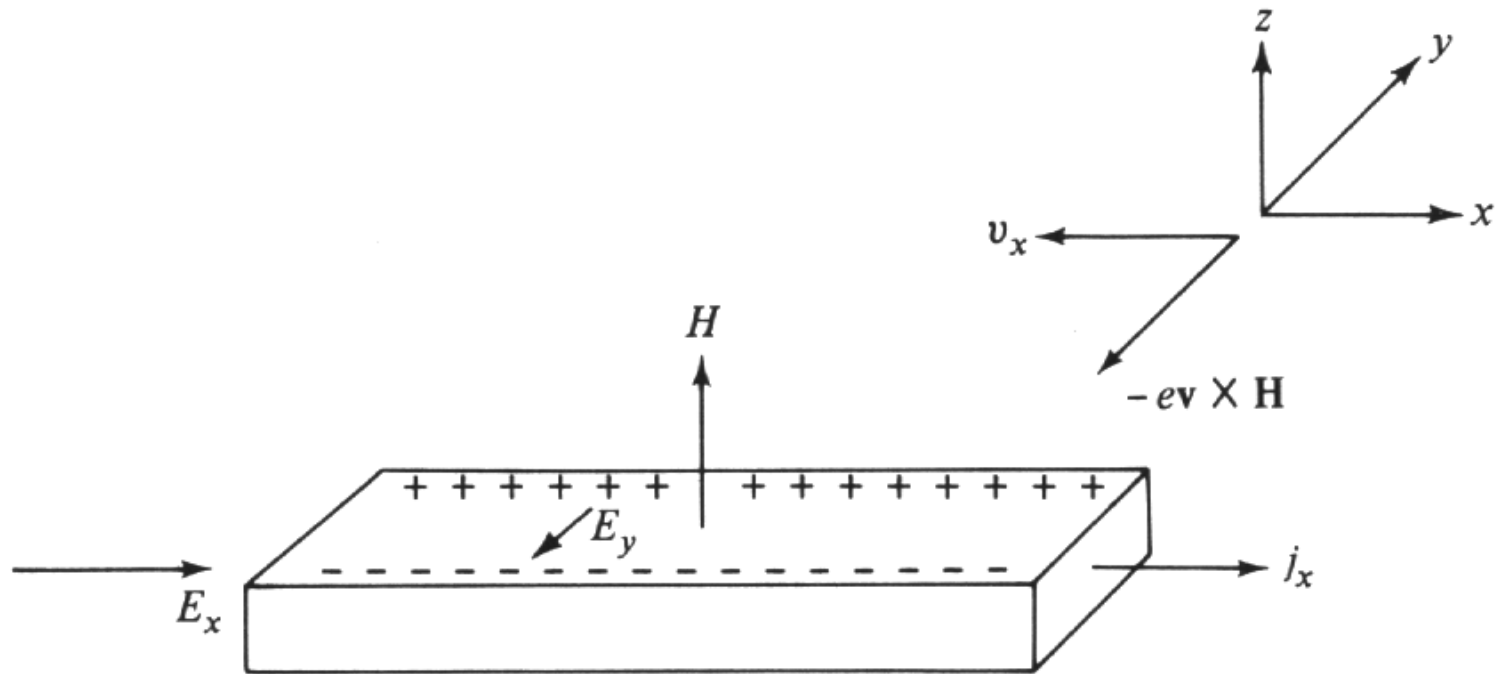


Figure 1.3
Schematic view of Hall's experiment.

Vi har ett elfält E_x över ett prov, som leder till en laddningsdensitet j_x längs med provet. Samtidigt finns ett magnetfält \mathbf{H} i z -riktningen, alltså vinkelrätt mot \mathbf{E} . Som ett resultat verkar en kraft

$$F_y = -e\mathbf{v} \times \mathbf{H} \quad (18)$$

på laddningsbärarna som har hastigheten v . Kraften är negativ helt enkelt för att för elektroner är $q = -e$.

Detta kommer att leda till ett elfält E_y inom provet. Efter en tid är värdet på E_y statistiskt i.o.m. att detta elfält tenderar att "skuffa" fria elektroner åt motsatt håll i provet med en kraft $F_{y,e} = E_y q$, som kommer att balansera kraften F_y .

Nu kan man definiera två storheter av intresse. Ett är resistansens beroende på magnetfältet,

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x} \quad (19)$$

som alltså i de flesta fall visar sig vara bara en mycket svag funktion av H .

En annan storhet är fältet E_y , som ju är lätt att mäta. Man kunde lätt tänka sig att E_y är proportionell mot H , så det är naturligt att definiera en koefficient

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} \quad (20)$$

som ju borde vara konstant om E_y är proportionell mot H . Detta är **Hall-koefficienten**.

Vi noterar att om laddningsbärarna skulle vara positiva, skulle deras hastighet vara i motsatt håll än för negativa elektroner, och Lorentz-kraften på laddningarna skulle vara oförändrad i.o.m. att också tecknet på laddningen byts. Detta skulle leda till att i stället för negativa skulle positiva laddningar samlas på den negativa y-sidan på provet. Alltså skulle det inducerade fältet E_y byta tecken, och därmed R_H bli negativt. Detta betyder att man med Hall-effekten kan mäta laddningsbärares tecken.

Det kan verka vansinnigt att ens tänka på denna fråga, då elektroner ju alltid är negativa. Men uppmätningar visar att det finns ämnen där R_H är negativt, och alltså laddningsbärarna positiva. Fri-elektron-modeller kan helt klart aldrig förklara sådant beteende, men vi kommer senare på kursen att finna en förklaring till detta.

8.1.2.2. Drude-teorin och Hall-effekten

Allt som sades i förra kapitlet om Hall-effekten var helt allmänt. Nu ser vi vad Drude-teorin kan säga om Hall-effekten. För att Drude-teorin bara talar om elektroner antar vi nu hela tiden att laddningsbärarna är elektroner. Vi betecknar elektronernas massa med bara m .

Kraften på en elektron blir enligt Lorentz lag

$$\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}) \quad (21)$$

och då $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ får rörelse-ekvationen (17) formen

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{m} \times \mathbf{H}) \quad (22)$$

Då jämvikt har nåtts är elektronrörelsens tidsberoende 0 och vi får för x - och y -koordinaterna ekvationerna

$$0 = -\frac{p_x}{\tau} - eE_x - p_y \frac{eH}{m} \quad (23)$$

$$0 = -\frac{p_y}{\tau} - eE_y + p_x \frac{eH}{m} \quad (24)$$

eller om vi inför beteckningen

$$\omega_c = \frac{eH}{m} \quad (25)$$

$$0 = -\frac{p_x}{\tau} - eE_x - \omega_c p_y \quad (26)$$

$$0 = -\frac{p_y}{\tau} - eE_y + \omega_c p_x \quad (27)$$

Här kallas storheten ω_c **cyklotronfrekvensen** p.g.a att den också ger den vinkelfrekvensen för

partiklar i en cyklotron. Här använder vi storheten av bekvämlighetsskäl, trots att det nu givetvis inte är fråga om någon cyklotron.

Om vi nu multiplicerar både leden med $ne\tau/m$ får vi

$$0 = -\frac{ne\mathbf{p}_x}{m} - \frac{ne^2\tau}{m}E_x - \omega_c\frac{ne\tau}{m}p_y \quad (28)$$

$$0 = -\frac{ne\mathbf{p}_y}{m} - \frac{ne^2\tau}{m}E_y + \omega_c\frac{ne\tau}{m}p_x \quad (29)$$

och genom att använda strömtäthetens definition $\mathbf{j} = -nev = -nep/m$ och Drude-modellens definition för konduktivitet $\sigma = ne^2\tau/m$ kan vi skriva om detta till

$$\sigma_0 E_x = j_x + \omega_c \tau j_y \quad (30)$$

$$\sigma_0 E_y = j_y - \omega_c \tau j_x \quad (31)$$

Vi betecknar konduktiviteten med σ_0 för att betona att det är fråga om konduktiviteten då det yttre magnetfältet är 0.

I jämvikt i Hall-experimentet gäller nu dessutom $j_y = 0$. Då ger den senare ekvationen

$$E_y = \frac{-\omega_c \tau}{\sigma_0} j_x = -\frac{H}{ne} j_x \quad (32)$$

och vi får för Hall-koefficienten

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} = -\frac{1}{ne} \quad (33)$$

Detta resultat säger alltså att Hall-effekten inte beror på några andra egenskaper på ett material förutom laddningsbärarnas täthet n . I.o.m. att denna täthet redan beräknades tidigare i Drude-modellen, kan vi nu testa Drude-modellens kvalitet direkt med att jämföra värdet på R_H med experiment.

I verkligheten visar sig Hall-effekten bero på både magnetfält, temperatur och materialets kvalitet, vilket strider med härledning ovan. Men vid låga temperaturer, starka magnetfält och i rena prover är det möjligt att få ett konstant värde. I följande tabell visas värden på $-1/R_H ne$ i några metaller. Enligt Drude-modellen borde alltså $-1/R_H ne = 1$.

Table 1.4
**HALL COEFFICIENTS OF SELECTED ELEMENTS
 IN MODERATE TO HIGH FIELDS^a**

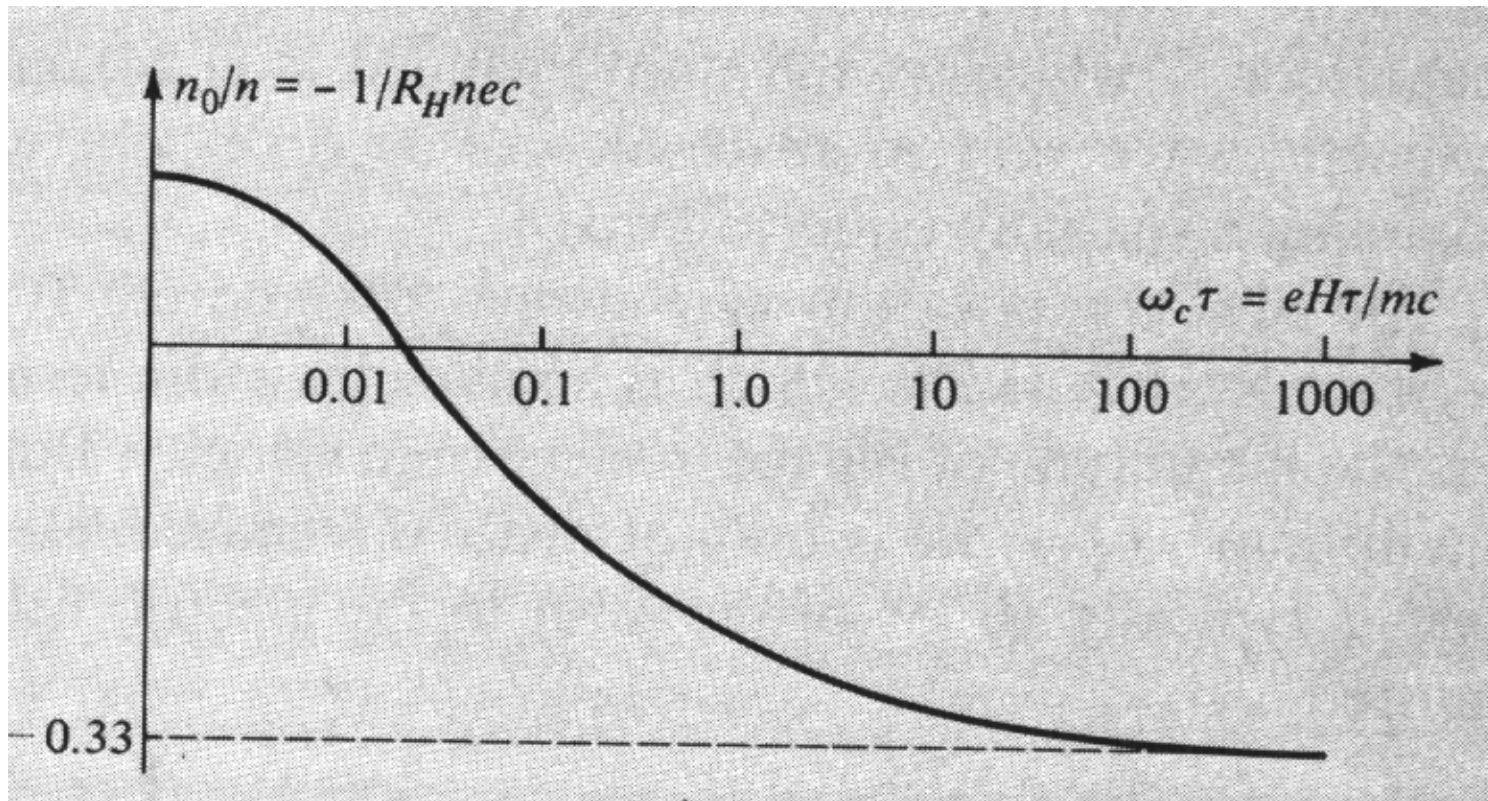
METAL	VALENCE	$-1/R_H n_{ec}$
Li	1	0.8
Na	1	1.2
K	1	1.1
Rb	1	1.0
Cs	1	0.9
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Be	2	-0.2
Mg	2	-0.4
In	3	-0.3
Al	3	-0.3

^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 : $n_0 = -1/R_H e c$. 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.

(Ashcroft-Mermin använder CGS-enheter, varav faktorn c)

Vi ser alltså att i många metaller (Li, Na, . . . Au) stämmer Drude-modellens förutsägelse någorlunda bra. Men i en del metaller ger den t.o.m. fel förtecken, vilket tyder på allvarliga problem.

Ännu värre blir situationen om vi ser på $-1/R_H n e$ i t.ex. Al som funktion av H :



Drude-modellen misslyckas helt i att beskriva detta H -beroende.

Så kontentan är att Drude-modellen kan i vissa begränsade fall förklara Hall-effekten, men misslyckas

i många väsentliga drag. En ordentlig kvantmekanisk teori, som kommer senare på kursen, behövs för att förklara dessa egenskaper.

8.1.3. Elektrisk konduktivitet i metaller under växelström

Vi härleder nu strömmen som induceras i en metall av ett tidsberoende elfält av typen

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re} \left(\mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} \right) \quad (34)$$

Då nu $\mathbf{f}(t) = -e\mathbf{E}(t)$, får vi nu rörelseekvationen för elektronerna inom Drude-teorin

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} - e\mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (35)$$

En stationär lösning till denna ekvation är

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega) e^{-i\omega t}, \quad (36)$$

så vi får med insättning:

$$-i\omega \mathbf{p}(\omega) = -\frac{1}{\tau} \mathbf{p}(\omega) - e\mathbf{E}(\omega), \quad (37)$$

$$\mathbf{p}(\omega) = -\frac{e}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \mathbf{E}(\omega). \quad (38)$$

Strömtäthetsvektorn är

$$\mathbf{j} = -nev = -ne\frac{\mathbf{p}}{m} \quad (39)$$

och alltså

$$\mathbf{j}(\omega) = +\frac{ne^2}{m(\frac{1}{\tau} - i\omega)}\mathbf{E}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (40)$$

Den frekvensberoende konduktiviteten $\sigma(\omega)$ är alltså

$$\sigma(\omega) = \frac{j}{E} = \frac{ne^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (41)$$

där σ_0 är den statiska konduktiviteten

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (42)$$

Resultatet reduceras alltså uppenbart till Drude-teorins resultat för likströmsfält då $\omega = 0$, som sig bör.

Detta resultat har sin viktigaste tillämpning då man betraktar elektromagnetiska vågors framfart i materialet.

Uttrycket för $\sigma(\omega)$ gäller förutsatt att det oskillerande fältets våglängd är mycket större än elektronernas genomsnittliga fria väg λ . Detta villkor är väl uppfyllt för vanligt synligt ljus, då

$\lambda \sim 10^3 - 10^4 \text{ \AA}$, vilket är många storleksordningar större än elektronernas genomsnittliga fria väg.

Den dielektriska permittiviteten kan beräknas med hjälp av Maxwells ekvationer:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (43)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (44)$$

Här har CGS-enheter använts, och den relativa permeabiliteten μ och den statiska permittiviteten har antagits vara 1.

För harmoniskt tidsberoende ($e^{-i\omega t}$) fås med Maxwells ekvationer och $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) = +\frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi\sigma}{c} - \frac{i\omega}{c} \right) \mathbf{E}, \quad (45)$$

eller

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E} = 0, \quad (46)$$

som är den vanliga vågekvationen, där den dynamiska permittiviteten $\epsilon(\omega)$ definierats som

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega}. \quad (47)$$

Med att sätta in den ovan härledda ekvationen (41) för frekvensberoende konduktivitet

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (48)$$

blir

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma_0}{\omega(1 - i\omega\tau)} \quad (49)$$

För höga frekvenser $\omega\tau \gg 1$, blir

$$\epsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (50)$$

där ω_p är den s.k. **plasmafrekvensen**

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}. \quad (51)$$

Karaktären på lösningarna till vågekvationen

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E} = 0 \quad (52)$$

avhänger av förtecknet på $\epsilon(\omega)$.

För $\epsilon < 0$ är lösningarna dämpade, och strålningen kan inte genomtränga metallen. Detta inträffar då $\omega < \omega_p$.

För $\omega > \omega_p$ blir $\epsilon(\omega) > 0$ och lösningarna får positiv frekvens så att strålningen kan genomtränga metallen, dvs. metallen blir genomskinlig (transparent) för strålningen.

Alkalimetallerna (Na, K, \dots) blir faktiskt transparenta då $\omega > \omega_p$. Tröskelvåglängden är

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = \frac{2\pi c}{\omega_p}. \quad (53)$$

Följande tabell jämför teori och experiment för dessa storheter:

	$\lambda_p(10^3\text{\AA})$	$\lambda_{obs}(10^3\text{\AA})$
Li	1.5	2.0
Na	2.0	2.1
K	2.8	3.1
Rb	3.1	3.6
Cs	3.5	4.4

Värdena stämmer egentligen mycket bra överens om man tänker på hur enkel modellen är. En noggrannare analys visar dock att permittiviteten är mer komplicerad än vad som härletts här, och den goda överensstämmelsen är i någon mån bara "god tur".

En annan intressant konsekvens av denna härledning är att en elektrongas kan upprätthålla laddningsdensitetsoskillationer. Med dessa menas en oskillation med tidsberoendet $e^{-i\omega t}$.

Om vi nämligen betraktar kontinuitetsekvationen för strömtäthetsvektorn

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (54)$$

och ifall laddningstätheten oskilleter enligt

$$\rho(t) = \rho(\omega)e^{-i\omega t} \quad (55)$$

får vi

$$\nabla \cdot \mathbf{j}(\omega) - i\omega\rho(\omega) = 0. \quad (56)$$

Enligt Gauss lag gäller

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\omega) = 4\pi\rho(\omega) \quad (57)$$

så med

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (58)$$

får vi följande egenvärdesekvation för laddningstätheten:

$$(4\pi\sigma(\omega) - i\omega)\rho(\omega) = 0. \quad (59)$$

Lösningen till denna är

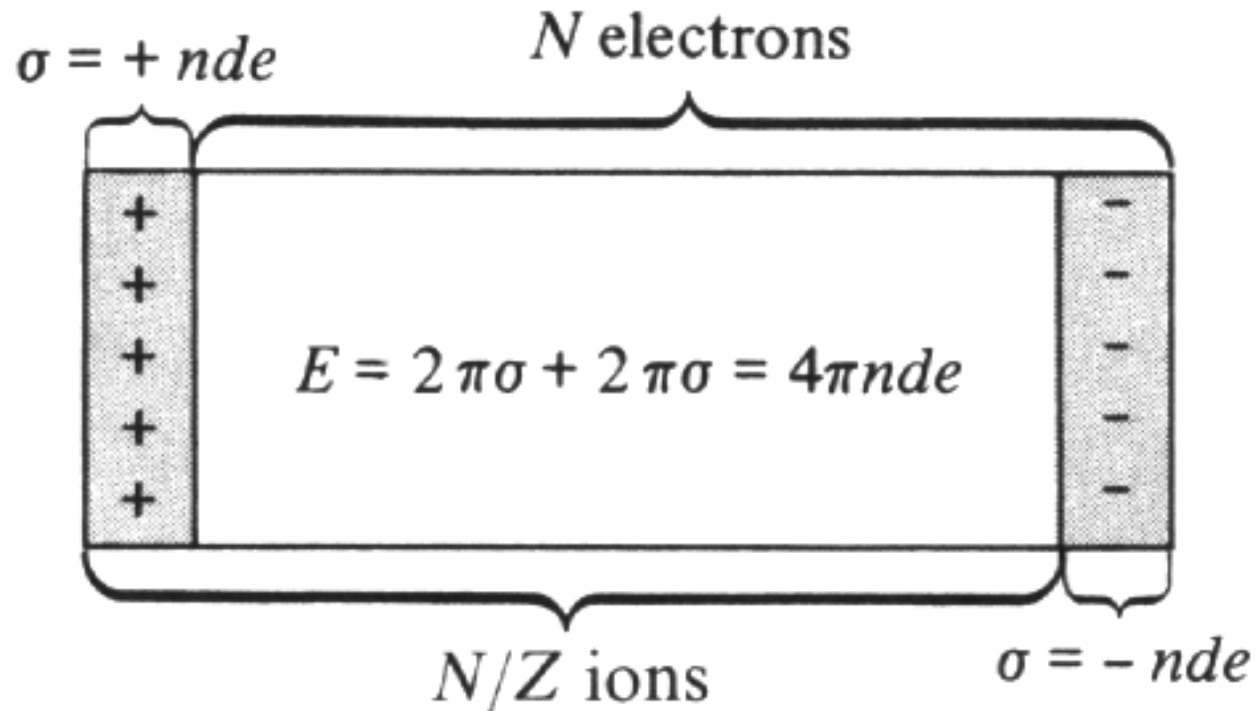
$$1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} = 0 \quad (60)$$

vilket är ekvivalent med

$$\omega = \omega_p, \quad (61)$$

dvs. tröskelvärde för genomskinlighet. I detta sammanhang ger ω_p alltså villkoret för att laddningsdensitetsoskillationer kan ske i materialet.

Dessa oskillationers natur kan förstås kvalitativt på ett enkelt sätt. Tänk dig ett block av ett material, och att elektrongasen i den som helhet förflyttas ett avstånd d med avseende på atombakgrunden som hålls stilla. Nu kommer vi att få ett elfält med magnituden $4\pi\sigma$, där σ är laddningen per area i ändorna av blocket:



Nu med en laddningsdensitet av n , N elektroner och N/Z atomerna i hela blocket blir $\sigma = nde$

och elektrongasen kommer som en helhet att uppfylla rörelseekvationen

$$Nm\ddot{d} = -NqE = -Ne|4\pi\sigma| = -Ne(4\pi nde) = -4\pi ne^2d \quad (62)$$

vars lösningar i $d(t)$ ger just oskillationer vid plasmafrekvensen.

Dessa oskillationer är **plasmoner**, som ju redan nämndes tidigare under kursen. De används bl.a. inom elektronmikroskopi för att kalibrera mikroskopets energi, och observeras också i studier av högenergetiska joners spridning vid ytor och framfart inne i material.

8.1.4. Värmekonduktivitet i metaller

Det faktum att metallens värmeledningsförmåga är mycket större än värmeledningsförmågan hos andra fasta ämnen gör det naturligt att antaga att värmeledningsförmågan härrör sig från metall-elektronernas stora mobilitet.

Värmeledningsförmågan κ definieras som proportionalitetskonstanten i Fouriers empiriska lag för värmeströmtätheten j , som i en dimension kan skrivas (jfr. kapitel 7):

$$j_x^q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (63)$$

Om $\varepsilon(T)$ anger den genomsnittliga termiska energin per elektron, gäller att den genomsnittliga energin hos en elektron efter en kollision vid x' är $\varepsilon[T(x')]$.

De elektroner som anländer till x från det håll där temperaturen är högre har i genomsnitt senast kolliderat vid $x - v\tau$, och har den termiska energin $\varepsilon[T(x - v\tau)]$. Deras antal per enhetsvolym är $n/2$, ty hälften av elektronerna i x kommer från ett håll. Bidraget till den termiska strömtätheten av dessa elektroner är då antalet gånger hastigheten v , dvs.

$$v\left(\frac{n}{2}\right)\varepsilon[T(x - v\tau)] \quad (64)$$

Elektronerna som kommer från lågtemperaturhållet bidrar på motsvarande sätt

$$-v\left(\frac{n}{2}\right)\varepsilon[T(x+v\tau)] \quad (65)$$

Hela termiska strömtätheten blir alltså

$$j_x^q = \frac{1}{2}nv\{\varepsilon[T(x-v\tau)] - \varepsilon[T(x+v\tau)]\} \quad (66)$$

Nu då x beskriver systemets makroskopiska mått medan $v\tau$ är en mikroskopisk storlek, är $v\tau \ll x$. Då kan vi göra Taylorapproximationen kring punkten x

$$T(x-v\tau) \approx T(x) - v\tau \frac{dT}{dx} \quad (67)$$

Nu är säkert också (dT/dx) litet över avståndet $v\tau$ och vi kan göra ytterligare en Taylorapproximation i ε kring punkten $T(x)$,

$$\varepsilon[T(x-v\tau)] = \varepsilon\left[T(x) - v\tau \frac{dT}{dx}\right] \approx \varepsilon[T(x)] - v\tau \frac{dT}{dx} \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (68)$$

På samma sätt får vi

$$\varepsilon[T(x+v\tau)] \approx \varepsilon[T(x)] + v\tau \frac{dT}{dx} \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (69)$$

Insättning av dessa i ekvation (66) ger

$$j_x^q \approx \frac{1}{2}nv \left\{ \left[\varepsilon[T(x)] - v\tau \frac{dT}{dx} \frac{d\varepsilon}{dT} \right] - \left[\varepsilon[T(x)] + v\tau \frac{dT}{dx} \frac{d\varepsilon}{dT} \right] \right\} = nv^2\tau \frac{d\varepsilon}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (70)$$

Då $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle$ är det naturligt att generalisera detta resultat till

$$\mathbf{j}^q \approx n \frac{1}{3} v^2 \tau \left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right) (-\nabla T). \quad (71)$$

Vidare är

$$\frac{N}{V} \left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right) = n \left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right) = c_v \quad (72)$$

elektronernas bidrag till det specifika värmets så att

$$\mathbf{j}^q \approx \frac{1}{3} v^2 c_v \tau (-\nabla T). \quad (73)$$

Jämförelse med värmeledningens definition, ekv. (63), ger ett uttryck för värmeledningsförmågan κ :

$$\kappa \approx \frac{1}{3} v^2 \tau c_v. \quad (74)$$

Förhållandet mellan den termiska och den elektriska konduktiviteten inom Drude-modellen blir

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}c_v m v^2}{n e^2} \quad (75)$$

Ifall elektrongasen är en klassisk gas i termodynamisk jämvikt gäller enligt idealgasekvationerna

$$c_v = \frac{3}{2} n k_B \quad (76)$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (77)$$

så insättningen av dessa två ekvationer i ekv. (75) ger

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3} \frac{3}{2} n k_B \frac{3 k_B T}{m}}{n e^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T, \quad (78)$$

vilket är oberoende av metallens detaljerade egenskaper.

Denna härledning förutspår alltså att

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \textit{konstant} = 1.11 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 \quad (79)$$

vilket är också en empirisk lag som heter Wiedemann-Franz-lagen. Drude-modellen förutspår alltså detta beroende kvalitativt rätt. Om man ser på kvantitativa värden ser man däremot att det ser inte lika bra ut:

Table 1.6
**EXPERIMENTAL THERMAL CONDUCTIVITIES AND LORENZ NUMBERS
 OF SELECTED METALS**

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.

De flesta kvantitativa värden är alltså ungefär en faktor 2 för stora. Då Drude själv härledde teorin gjorde han ett fel på en faktor på två, och fick då fenomenalt bra överensstämmelse med experiment...

Men i själva verket finns det ett allvarligt problem med härledningen, nämligen antagandet

$$c_v = \frac{3}{2}nk_B, \quad (80)$$

vilket har aldrig observerats. Empiriskt är det elektroniska bidraget till det specifika värmets vid rumstemperatur mycket litet.

Orsaken till att felet i Drude-teorins förklaring av Wiedemann-Franz-lagen upptäcktes sent, var att felet i uppskattningen av det specifika värmets till mycket stor del kompenseras av ett motsvarande fel i uppskattningen

$$\frac{1}{2}mv^2 \approx \frac{3}{2}k_B T, \quad (81)$$

vilket inte heller gäller för en elektrongas.

I själva verket är dessa två fel båda av storleksordningen 100, men åt olika håll så att de kancellerar nästan perfekt. Så Drude hade fenomenal tur då han härledde sin lag...

Men i alla fall når man inte denna kancellations-effekt. Vi ger här ett exempel då så inte sker.

8.1.4.1. Seebeck-effekten

Då man gör en mätning av värmekonduktiviteten gör man det typiskt i en stav där ändorna är elektriskt isolerade, dvs. elektriskt sett en öppen krets. I början av mätningen kommer elektronsystemet att söka sig i termisk balans, och det kommer att flöda en ström i staven. Då man uppnått jämvikt, är strömmen noll, men det kommer att finnas olika elektrontätheter i de två ändorna av staven. Därmed kommer det också att existera ett elektriskt fält som är riktat mot temperaturgradienten.

Denna termo-elektriska effekt är känd som Seebeck-effekten. Den kan uttryckas som

$$\mathbf{E} = Q \nabla T, \quad (82)$$

där Q är en negativ koefficient som kallas den termiska effekten.

Denna kan uppskattas på följande sätt inom Drude-teorin. Den genomsnittliga elektronhastigheten vid x som uppstår av temperaturgradienten är

$$v_Q = \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] \simeq -\tau v \cdot \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right). \quad (83)$$

Om vi nu igen generaliserar till 3D får vi $v^2 \rightarrow v_x^2 \Rightarrow \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle$, fås

$$\mathbf{v}_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{d\mathbf{v}^2}{dT} (\nabla T) \quad (84)$$

Den genomsnittliga "drifhastigheten", som uppstår pga det elektriska fältet, är

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} = \frac{eQ\nabla T\tau}{m} \quad (85)$$

I jämvikt bör $\mathbf{v}_Q = -\mathbf{v}_E$, så vi får:

$$-\frac{\tau}{6} \frac{d\mathbf{v}^2}{dT} (\nabla T) = \frac{eQ\nabla T\tau}{m} \quad (86)$$

ur vilket vi kan lösa Q till

$$Q = -\frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \frac{3}{2} k_B T = \frac{k_B}{2e} = -0.43 \cdot 10^{-4} V/K. \quad (87)$$

Experimentella värden på Q är av ordningen $10^{-6} V/K$, så detta värde är ungefär två storleksordningar för mycket !.

Orsaken är att vi igen gjorde Drudes antagande $\frac{1}{2}mv^2 \approx \frac{3}{2}k_B T$ som ju var fel. Men i.o.m. att vi inte gjorde det andra felaktiga antagandet $c_v = 3nk_B/2$, kancellerar inte felen nu.

8.2. Sommerfelds metallteori

[AM 2, Riskas anteckningar, HH 3. Se också Mandl]

Vi såg just att trots att Drude-teorin har vissa bra framgångar, har den också mycket allvarliga brister. Detta betyder dock inte att vi genast behöver kasta fri-elektron-modellen över bord. Med en enkel korrektion, dvs. att använda Fermi-Dirac-statistik istället för den klassiska Boltzmann-statistiken, visar det sig att man kan korrigera många av teorins brister

Denna modell är känd som **Sommerfelds** metallteori. Den kan uttryckas som pseudo-ekvationen

Sommerfeld-modellen = Drude-modellen + Fermi-Dirac-distributionen

Drudes elektrongasteori baserades ju på antagandet att elektrongasen kan beskrivas som en klassisk idealgas, för vilken de olika energitillstånden ockuperas i enlighet med Boltzmann-distributionen

$$\rho(E) = C e^{-E_k/k_B T} \quad (88)$$

Under antagandet att elektronernas potentialenergi är liten i jämförelse med deras kinetiska energi är hastighetsdistributionen Maxwell-Boltzmann-distributionen

$$f_B(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (89)$$

Vid normala temperaturer ($T < 1000$ K) är detta antagande *helt felaktigt!*

Elektrongasen måste beskrivas som en Fermi-Dirac (ideal)gas, för vilken energitillståndens ockupations sannolikhet är

$$\rho(E) = \frac{c}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (90)$$

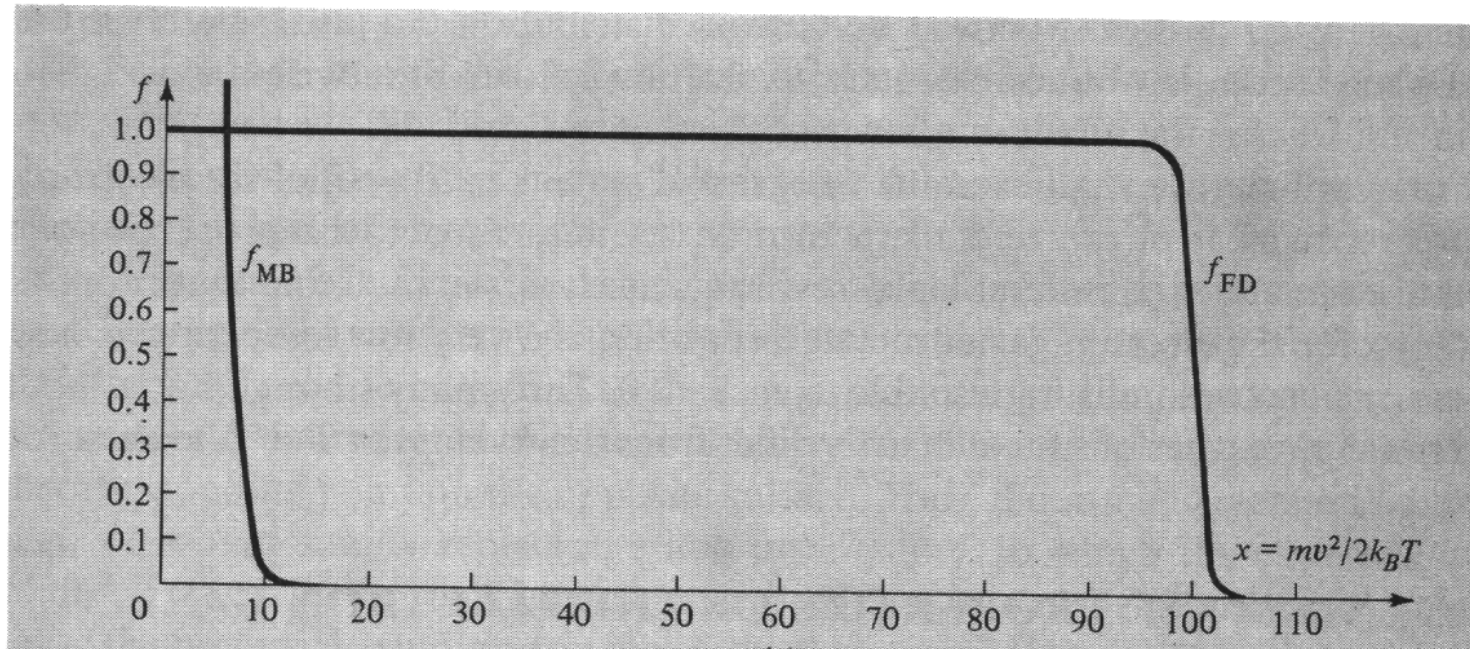
Motsvarande hastighetsfördelning är

$$f(\mathbf{v}) = \frac{1}{4} \left(\frac{m}{\pi \hbar} \right)^3 \frac{1}{e^{(\frac{1}{2}mv^2 - k_B T_F)/k_B T} + 1} \quad (91)$$

Här är T_F den s.k. **Fermi-temperaturen**, och $k_B T_F = E_F$ den s.k. **Fermi-energin**. Denna bestäms av normaliseringsvillkoret

$$n = \int d^3v f(\mathbf{v}) \quad (92)$$

För elektrontätheterna i metaller är T_F av storleksordningen 10^4 K. Detta innebär att elektrongasen är vid lägre temperaturer "termodynamiskt kall", dvs. att nästan alla elektroner är i det termodynamiska grundtillståndet. I detta temperatur-område är Fermi-Dirac och Maxwell-Boltzmann-distributionerna fenomenalt olika: (bilden är för $T = T_F/100$)



Elektronerna är i verkligheten nästan jämnt fördelade upp till **Fermi-energin** ε_F som motsvarar T_F , men Maxwell-Boltzmann-distributionen förutspår något totalt annat. Detta är grundorsaken till många av Drude-modellens brister.

Vig höga temperaturer $T \gg T_F$ närmar sig Fermi-Dirac naturligtvis Boltzmandistributionens form.

8.2.1. Degenererade ($T=0$) elektrongaser

Vi tar först och betraktat degenererade Fermi-gaser, dvs. sådana som ligger vid $T = 0$, och har alltså *alla* elektroner i grundtillståndet. Vi ser från bilden ovan att i själva verket är elektrongaser vid normala temperaturer ofta mycket nära ett degenererat system, så detta är en naturlig startpunkt.

I degenererade Fermisystem är alla tillstånd vars energi är mindre än Fermienergin ϵ_F , som motsvarar Fermi-temperaturen T_F , upptagna av två elektroner, medan inga elektroner finns i högre energitillstånd. Fermienergin kan beräknas på följande sätt från partikeltätheten.

Vi betraktar ett elektronsystem som rör sig fritt inom en kubisk volym $V = L^3$ under periodiska gränsvillkor.

Detta val kan verka ganska godtyckligt, men då man är intresserad av egenskaper innanför ett stort materialblock, där ytan inte påverkar egenskaperna, kan man väl motiverat välja en sådan form som är matematiskt möjligt enkel att betrakta. De periodiska gränsvillkoren kan motiveras med att tänka sig att det är mycket sannolikt att i en kristall har alla bestående plana vågor samma periodicitet som gittret. Med att välja $L = na$ kan man alltså få samma periodicitet som gittret för ens lösningar.

Elektronsystemets vågfunktioner bör uppfylla den tidsberoende Schrödingerekvationen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \varepsilon\psi \quad (93)$$

Schrödinger-ekvationens lösningar blir plana vågor för varje elektron

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \quad (94)$$

där normaliseringskonstanten $1/\sqrt{V}$ har valts så att sannolikheten att hitta elektronen nånstans i volymen

$$I = \int_{\text{kuben}} d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (95)$$

är = 1.

Om vi nu inför de periodiska randvillkoren

$$\psi(x) = \psi(x + L), \quad (96)$$

får vi villkoren

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L)}, \quad e^{ik_y y} = e^{ik_y(y+L)}, \quad e^{ik_z z} = e^{ik_z(z+L)} \quad (97)$$

varar följer att

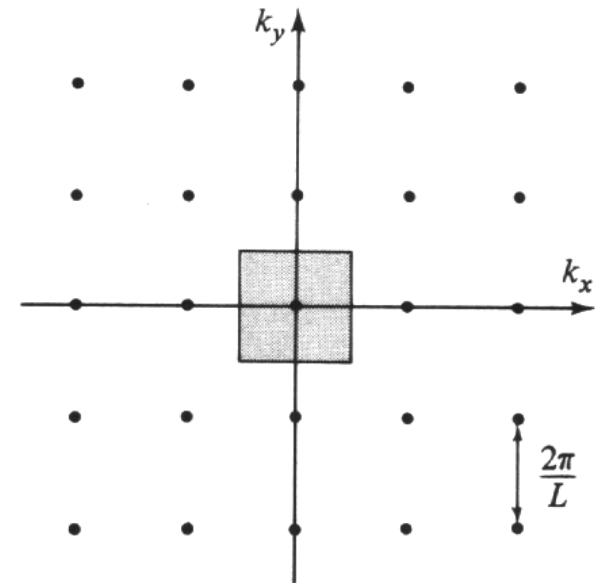
$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (98)$$

där n_x, n_y, n_z är heltal.

(Notera för övrigt att detta är exakt samma villkor som vi härledde tidigare för fononer !!)

Figure 2.2

Points in a two-dimensional k -space of the form $k_x = 2\pi n_x/L$, $k_y = 2\pi n_y/L$. Note that the area per point is just $(2\pi/L)^2$. In d dimensions the volume per point is $(2\pi/L)^d$.



Som för fononer innebär detta att tätheten av tillstånd på k_x -axeln är

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^{-1} \quad (99)$$

Tillståndstätheten i den 3-dimensionella reciproka (\mathbf{K})-rymden blir då

$$\rho = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{-3} = \frac{V}{8\pi^3}. \quad (100)$$

Vågfunktionerna kommer att ha energin

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (101)$$

och rörelsemängden

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = \hbar (k_x, k_y, k_z) \quad (102)$$

Tillståndstätheten, dvs. antalet nivåer i 3D mellan k och $k + dk$, får vi nu exakt på samma sätt som för fononerna:

Ett tunt skal mellan k och $k + dk$ har volymen

$$4\pi k^2 dk \quad (103)$$

och antalet punkter i det, tillståndstätheten $g(k)dk$, blir

$$g(k)dk = 4\pi k^2 dk \times \rho = \frac{V k^2}{2\pi^2} \quad (104)$$

För att få denna som en funktion av energi måste vi nu dock komma ihåg att ett visst kvanttillstånd i \mathbf{k} -rymden kan ha **två** elektroner, en med spin up, och en annan med spin ner. Alltså fås energi-tillståndstätheten:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = 2g(k)dk \quad (105)$$

som kan räknas som tidigare med

$$g(\varepsilon) = 2g(k)\frac{dk}{d\varepsilon} = 2 \left(\frac{Vk^2}{2\pi^2} \right) \left(\frac{d \sqrt{2m\varepsilon}}{d\varepsilon \hbar} \right) = \left(\frac{Vk^2}{\pi^2} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar\sqrt{\varepsilon}} \right) \quad (106)$$

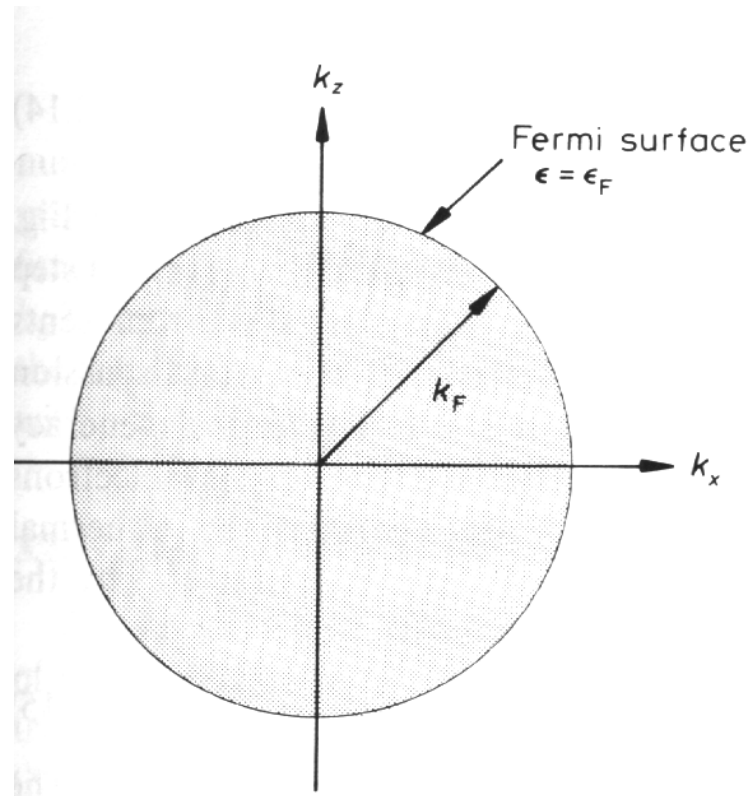
$$= \left(\frac{V2m\varepsilon}{\hbar^2\pi^2} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar\sqrt{\varepsilon}} \right) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \quad (107)$$

Nu vet vi alltså vågfunktionernas täthet och energier, men inte vilka av de oändligt många vågfunktionerna som är fyllda och vilka inte. Men den senare kunskapen kan vi få lätt.

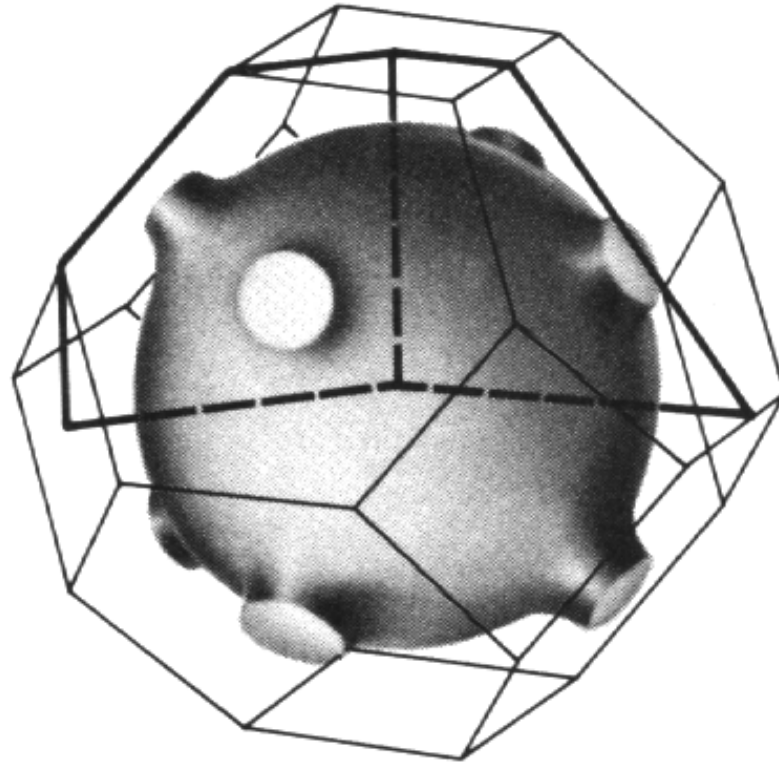
I en fullständigt degenererad ($T=0$) Fermigas gällde ju att bara energinivåer under ε_F är fyllda. Därmed gäller alltså att endast vågfunktioner som har en energi mindre än ε_F kommer att vara fyllda.

Nu kommer det alltså att existera en *sfär* i reciproka \mathbf{k} -rymden, innanför vilken alla fyllda vågfunktioner har sitt \mathbf{k} -värde. Denna sfär kallas **Fermi-sfären**. Sfärens yta kallas **Fermi-**

yta, dess radie k_F **Fermi-vågtalet**, rörelsemängden $p_F = \hbar k_F$ **Fermi-rörelsemängden**, och $v_F = p_F/m = \hbar k_F/m$ **Fermihastigheten**.



Orsaken att man skiljer mellan sfären och dess yta är att sedan då man tar kristallstrukturen i beaktande, visar det sig att de fyllda vågfunktionerna ligger inte mera innanför en sfär, utan inom något mer komplicerat objekt. Detta objekts yta kallas **Fermi-ytan** oberoende av objektets form. En verklig Fermi-yta, den för de ädla metallerna, visas här:



För att beräkna Fermi-energin kan vi helt enkelt integrera över tillståndstätheten $g(\varepsilon)$ och kräva att hela antalet elektroner inom sfären är det korrekta värdet N (N/V kan ju trivalt räknas om vi känner antalet valenselektroner). Alltså får vi

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2} \quad (108)$$

varur fås

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (109)$$

k_F kan beräknas ur $\varepsilon_F = \hbar^2 \mathbf{k}_F^2 / 2m$ till

$$k_F = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}} = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}, \quad (110)$$

Fermi-hastigheten till

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}}, \quad (111)$$

och Fermi-temperaturen T_F trivialt med $\varepsilon = k_B T$:

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (112)$$

För att uppskatta hurdana värden det rör sig om kan vi t.ex. använda oss av kalium som ett exempel. Den har en yttre elektron per atom och BCC-struktur med gitterkonstanten $a = 5.23 \text{ \AA}$. Alltså blir $N/V = 0.014 \text{ el/\AA}^3 = 1.4 \times 10^{28} \text{ el/m}^3$ och vi får med insättning

$$\varepsilon_F = 2.12 \text{ eV}, \quad (113)$$

$$k_F = 0.746 \text{ \AA}^{-1} \quad (114)$$

samt

$$T_F = 2.46 \times 10^4 \text{ K} \quad (115)$$

Vi ser alltså att Fermi-temperaturen faktiskt är extremt hög, så elektrongasen kommer att vara mycket nära en fullständigt degenererad gas vid normala temperaturer. I.o.m. att de flesta metaller har gitterkonstanter och antal av valens-elektroner som är av samma storleksordning som i kalium, kommer inte detta att kvalitativt ändra mycket från ämne till ämne.

Här är ett antal exempelvärden:

Table 2.1
**FERMI ENERGIES, FERMI TEMPERATURES, FERMI WAVE VECTORS, AND
 FERMI VELOCITIES FOR REPRESENTATIVE METALS^a**

ELEMENT	r_s/a_0	ε_F	T_F	k_F	v_F
Li	3.25	4.74 eV	5.51×10^4 K	1.12×10^8 cm ⁻¹	1.29×10^8 cm/sec
Na	3.93	3.24	3.77	0.92	1.07
K	4.86	2.12	2.46	0.75	0.86
Rb	5.20	1.85	2.15	0.70	0.81
Cs	5.62	1.59	1.84	0.65	0.75
Cu	2.67	7.00	8.16	1.36	1.57
Ag	3.02	5.49	6.38	1.20	1.39
Au	3.01	5.53	6.42	1.21	1.40
Be	1.87	14.3	16.6	1.94	2.25
Mg	2.66	7.08	8.23	1.36	1.58
Ca	3.27	4.69	5.44	1.11	1.28
Sr	3.57	3.93	4.57	1.02	1.18
Ba	3.71	3.64	4.23	0.98	1.13
Nb	3.07	5.32	6.18	1.18	1.37
Fe	2.12	11.1	13.0	1.71	1.98
Mn	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96
Zn	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Cd	2.59	7.47	8.68	1.40	1.62
Hg	2.65	7.13	8.29	1.37	1.58
Al	2.07	11.7	13.6	1.75	2.03
Ga	2.19	10.4	12.1	1.66	1.92
In	2.41	8.63	10.0	1.51	1.74
Tl	2.48	8.15	9.46	1.46	1.69
Sn	2.22	10.2	11.8	1.64	1.90
Pb	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Bi	2.25	9.90	11.5	1.61	1.87
Sb	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96

^a The table entries are calculated from the values of r_s/a_0 given in Table 1.1 using $m = 9.11 \times 10^{-28}$ grams.

Elektrongasens totala (inre) energi kan nu beräknas med

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \approx 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (116)$$

$$= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk 4\pi k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{V}{2m\pi^2} \hbar^2 \frac{k_F^5}{5} \quad (117)$$

och då

$$N = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad (118)$$

får vi energin per elektron

$$\frac{E}{N} = \frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F = \frac{3}{5} k_B T_F \quad (119)$$

Notera per kontrast att i en klassisk Boltzmann-elektrongas är ju $E/N = 2/3 k_B T$ så det skulle krävas temperaturer av storleksordningen av Fermi-temperaturen 10^4 K för att nå den elektron-energi, som i verkligheten förekommer redan vid 0 K !!

Som funktion av volymen får vi energin genom att lösa k_F som funktion av N och får

$$E = N \frac{3\hbar^2 \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}}{10m} \quad (120)$$

Tillståndsekvationen för en kall elektrongas beräknas enligt

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N \quad (121)$$

och i.o.m. att vi ser från ekv. (120) att

$$E \propto V^{-2/3} \quad (122)$$

får vi det enkla resultatet

$$P = \frac{2E}{3V} \quad (123)$$

som ger med insättning och notationen $n = N/V$

$$P = -\frac{2E}{3V} = \frac{1\hbar^2}{5m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} = \frac{1\hbar^2}{5m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (124)$$

Nu kan vi också beräkna bulkmodulen B för elektrongasen

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (125)$$

och i.o.m. att vi från ekvation (123) ovan ser lätt att $P \propto V^{-5/3}$ får vi

$$B = \frac{5}{3} P = \frac{10 E}{9 V} = \frac{2}{3} n \epsilon_F \quad (126)$$

Trots att elektrongasens bidrag till kompressibiliteten bara är en del av en metalls totala kompressibilitet, ger elektrongasmodellen en uppskattning som har rätt storleksordning:

In Table 2.2 we compare the free electron bulk moduli (2.37) calculated from r_s/a_0 , with the measured bulk moduli, for several metals. The agreement for the heavier alkali metals is fortuitously good, but even when (2.37) is substantially off, as it is in

Table 2.2
**BULK MODULI IN 10^{10} DYNES/CM² FOR SOME
 TYPICAL METALS^a**

METAL	FREE ELECTRON B	MEASURED B
Li	23.9	11.5
Na	9.23	6.42
K	3.19	2.81
Rb	2.28	1.92
Cs	1.54	1.43
Cu	63.8	134.3
Ag	34.5	99.9
Al	228	76.0

^a The free electron value is that for a free electron gas at the observed density of the metal, as calculated from Eq. (2.37).

Vi kan alltså redan härleda oss till en del resultat bara med antagandet av en elektrongas vid 0 K!

8.2.2. Elektrongaser vid ändlig temperatur

Fermi-Dirac-distributionen för sannolikheten att en energinivå är upptagen är ju

$$f(\epsilon) = \frac{2}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (127)$$

I denna formel är μ en parameter som kallas den kemiska potentialen. Vid $T = 0$ är $\mu = \epsilon_F$.

Elektrongasens inre energi är

$$U = \sum_k \epsilon_k f(\epsilon_k) = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} V \frac{\epsilon(\mathbf{k})}{e^{(\epsilon(k)-\mu)/k_B T} + 1} \quad (128)$$

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (129)$$

Det totala elektronantalet är

$$N = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} V \frac{1}{e^{(\epsilon(k)-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (130)$$

Om denna ekvation löses för "fugaciteten" $z = e^{\mu/k_B T}$, och denna insättes i uttrycket för U fås U som en funktion av N, V och T , vilket gör det möjligt att konstruera alla de termodynamiska potentialerna och att bestämma de termodynamiska responsfunktionerna som specifika värmen etc.

Integralerna över \mathbf{k} kan ersättas med integraler över ϵ , då

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad d\epsilon = \frac{\hbar^2 k}{m} dk; \quad (131)$$

och vi får

$$2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} f(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \int dk k^2 f(\epsilon) \quad (132)$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \int k \frac{m}{\hbar^2} d\epsilon f(\epsilon) \quad (133)$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \int \frac{\sqrt{2m\epsilon} m}{\hbar} \frac{1}{\hbar^2} d\epsilon f(\epsilon) \quad (134)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon). \quad (135)$$

Här är $g(\epsilon)$ energinivåtätheten i ekv. (107), vars uttryck nu skrivits med en stegfunktion

$$g(\epsilon) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}} \theta(\epsilon). \quad (136)$$

Här representerar $\theta(\epsilon)$ stegfunktionen

$$\theta(\epsilon) = \begin{cases} +1 & \epsilon > 0 \\ 0 & \epsilon < 0. \end{cases} \quad (137)$$

Ett bekvämt uttryck för $g(\epsilon)$ är

$$g(\epsilon) = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F}\right)^{1/2} \theta(\epsilon) \quad (138)$$

Tillståndstätheten vid Fermi-energin blir då

$$g(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F}. \quad (139)$$

Den inre energin per volymenhet kan nu skrivas om som

$$u = \frac{U}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon), \quad (140)$$

och partikeltätheten som

$$n = \frac{N}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad (141)$$

med

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (142)$$

För temperaturer, som är små i jämförelse med Fermitemperaturen ($\sim 10^4$ K), är Fermi-Dirac-distributionen $f(\varepsilon)$ mycket lik en stegfunktion. Området kring μ där distributionen avviker från en stegfunktion har bredden $\sim k_B T$:

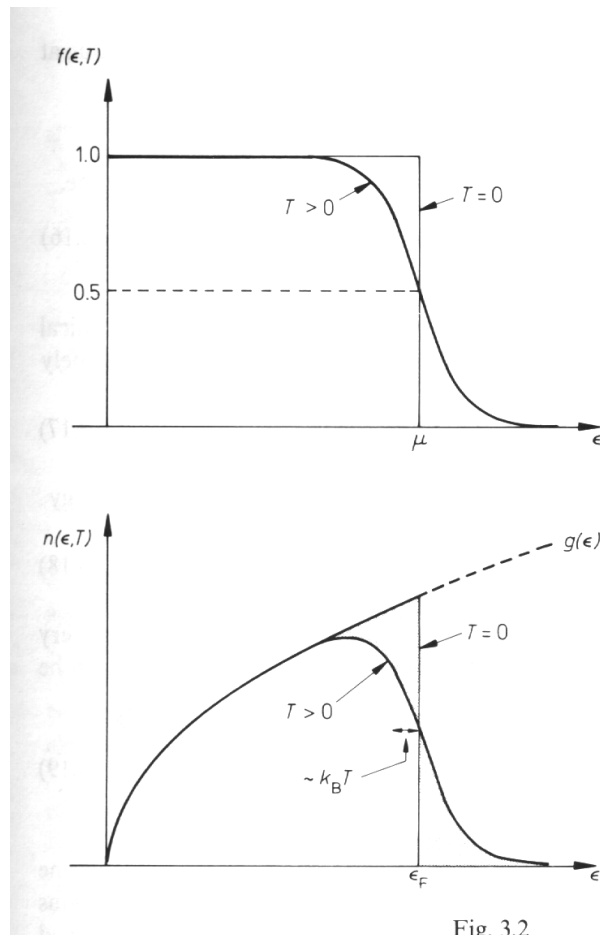
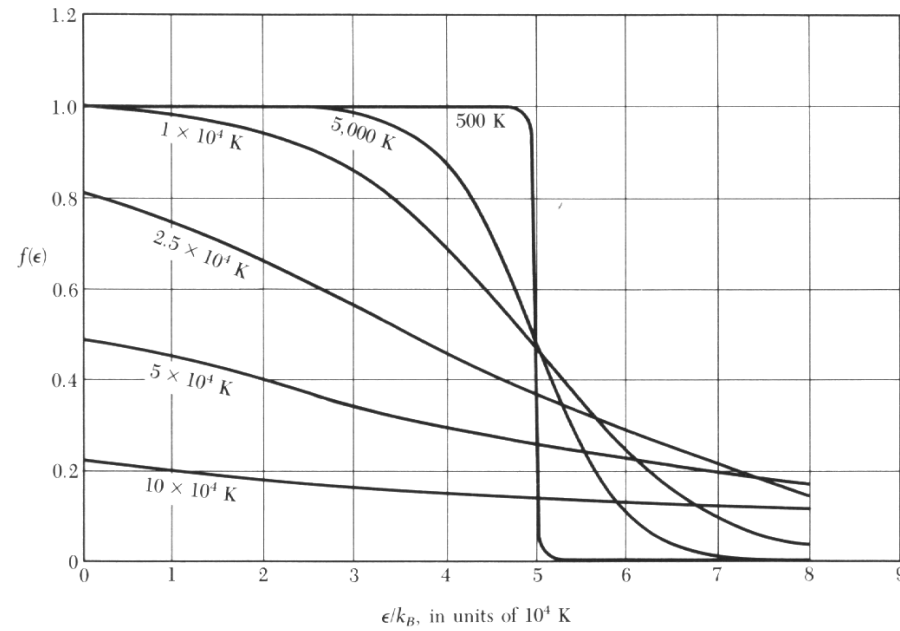


Fig. 3.2

Här är också ännu en bild av distributionen vid olika temperaturer:



Integraler av typen

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon H(\epsilon) f(\epsilon) \quad (143)$$

kan beräknas med hjälp av den s.k. Sommerfeld-utvecklingen.

Låt

$$K(\epsilon) \equiv \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' H(\epsilon'); \quad (144)$$

$$H(\varepsilon) = \frac{dK(\varepsilon)}{d\varepsilon}; \quad (145)$$

Då är

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{dK(\varepsilon)}{d\varepsilon} f(\varepsilon) \quad (146)$$

$$= \left|_{-\infty}^{\infty} K(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon K(\varepsilon) f'(\varepsilon) \quad (147)$$

Ifall $H(-\infty) = 0$, och $H(\varepsilon)$ inte växer snabbare än ε^N , $N < \infty$ då ε är stort blir substitutions-termen 0.

Funktionen $f'(\varepsilon)$ avviker från 0 blott i ett snävt område kring μ vars bredd är $k_B T$. Detta gör det naturligt att utnyttja en Taylorserie-utveckling för $K(\varepsilon)$ kring μ :

$$K(\varepsilon) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \mu)^n}{n!} \left(\frac{d^n K(\varepsilon)}{d\varepsilon^n} \right)_{\mu}. \quad (148)$$

$$I = - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'(\varepsilon) K(\varepsilon) \quad (149)$$

$$= -K(\mu) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'(\varepsilon)}_{\substack{|\int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) \\ -1}} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n K(\varepsilon)}{d\varepsilon^n} \right)_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^n \quad (150)$$

I serieutvecklingen uppträder enbart jämna potenser av $(\varepsilon - \mu)$:

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} H(\varepsilon) \right)_{\mu} \frac{1}{(2n)!} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^{2n} f'(\varepsilon) \quad (151)$$

Definiera

$$x \equiv \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}; \quad dx = \frac{1}{k_B T} d\varepsilon \quad (152)$$

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} \left(\frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} H(\varepsilon) \right)_{\mu} \quad (153)$$

Här har a_n definierats som

$$a_n = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right) \quad (154)$$

Koefficienterna a_n kan uttryckas som serier:

$$a_n = 2\left(1 - \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} - \frac{1}{4^{2n}} + \frac{1}{5^{2n}} - \dots\right) \quad (155)$$

Dessa kan uttryckas i kompakt form med hjälp av Riemanns ζ -funktion:

$$\zeta(n) \equiv 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \dots \quad (156)$$

så att

$$a_n = \left(2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}}\right)\zeta(2n). \quad (157)$$

För $\zeta(2n)$ gäller

$$\zeta(2n) = 2^{2n-1} \frac{\pi^{2n}}{(2n)!} B_n, \quad (158)$$

där B_n är Bernoullis tal:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{1}{66}. \quad (159)$$

Notera att

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}. \quad (160)$$

De explicita uttrycken för de lägsta termerna i Sommerfeldutvecklingen är

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) \quad (161)$$

$$+ \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 H'''(\mu) + O(T^6). \quad (162)$$

För den inre energin fås på detta sätt serieutvecklingen

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (163)$$

$$= \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [g(\mu) + \mu g'(\mu)] + O(T^4) \quad (164)$$

För partikeltätheten gäller

$$n = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4) \quad (165)$$

$$g(\varepsilon) = \frac{3n}{2\varepsilon_F} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}\right)^{1/2} \theta(\varepsilon) \quad (166)$$

$$\rightarrow g'(\mu) = \frac{1}{2} \frac{g(\mu)}{\mu} \quad (167)$$

$$\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) = \int_0^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) = \frac{2}{3}g(\mu)\mu \quad (168)$$

Därmed

$$n = \frac{2}{3}g(\mu)\mu + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{1}{2} \frac{g(\mu)}{\mu} \quad (169)$$

$$= \frac{n}{\epsilon_F^{3/2}} \mu^{3/2} + \frac{n\pi^2}{8}(k_B T)^2 \frac{1}{\mu^{1/2} \epsilon_F^{3/2}} \quad (170)$$

$$1 = \frac{\mu^{3/2}}{\epsilon_F^{3/2}} + \frac{\pi^2}{8}(k_B T)^2 \frac{1}{\mu^{1/2} \epsilon_F^{3/2}} \quad (171)$$

Denna ekvation kan lösas med serieutvecklingsansatsen:

$$\mu = \epsilon_F + \delta T^2 + O(T^4); \quad (172)$$

$$\mu^{3/2} = [\epsilon_F + \delta T^2]^{3/2} = \epsilon_F^{3/2} \left[1 + \frac{\delta}{\epsilon_F} T^2\right]^{3/2} \quad (173)$$

$$\simeq \epsilon_F^{3/2} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\delta}{\epsilon_F} T^2\right] \quad (174)$$

$$\mu^{-1/2} \simeq \epsilon_F^{-1/2} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\delta}{\epsilon_F} T^2\right] \quad (175)$$

$$1 \cong 1 + \frac{3}{2} \frac{\delta}{\epsilon_F} T^2 + \frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \frac{1}{\epsilon_F^2} \quad (176)$$

$$\rightarrow 3\delta T^2 = -\frac{\pi^2}{4} k_B^2 \frac{1}{\epsilon_F} T^2; \quad (177)$$

$$\delta = -\frac{\pi^2}{12} k_B^2 \frac{1}{\epsilon_F}; \quad (178)$$

Den kemiska potentialens temperatur beroende blir (till andra ordningen i T):

$$\mu = \epsilon_F \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2\epsilon_F} \right)^2 \right\}. \quad (179)$$

Detta uttryck kan utnyttjas för att härleda en explicit formel för den inre energin:

$$u = \frac{2}{5} g(\mu) \mu^2 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \underbrace{\left[g(\mu) + \frac{1}{2} g(\mu) \right]}_{\frac{3}{2} g(\mu)} + O(T^4) \quad (180)$$

$$g(\mu) \left\{ \frac{2}{5} \mu^2 + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \right\} \quad (181)$$

$$g(\mu) = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F^{3/2}} \mu^{1/2} \cong \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F^{3/2}} \epsilon_F^{1/2} \left\{ 1 - \frac{1}{6} \left(\frac{\pi k_B T}{2\epsilon_F} \right)^2 \right\} \quad (182)$$

$$= \frac{3 n}{2 \epsilon_F} \left[1 - \frac{1}{6} \left(\frac{\pi k_B T}{2 \epsilon_F} \right)^2 \right] \quad (183)$$

$$u \simeq \frac{3 n}{2 \epsilon_F} \left[1 - \frac{1}{6} \left(\frac{\pi k_B T}{2 \epsilon_F} \right)^2 \right] \left\{ \frac{2}{5} \epsilon_F^2 \left(1 - \frac{2}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2 \epsilon_F} \right)^2 \right) \right. \quad (184)$$

$$\left. \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \right\} \quad (185)$$

$$u = \frac{3 n}{2 \epsilon_F} \left[1 - \frac{1}{6} \left(\frac{\pi k_B T}{2 \epsilon_F} \right)^2 \right] \underbrace{\left\{ \frac{2}{5} \epsilon_F^2 + \frac{11}{60} \pi^2 k_B^2 T^2 \right\}}_{\frac{2}{5} \epsilon_F^2 \left\{ 1 + \frac{11}{24} \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{\epsilon_F^2} \right\}} \quad (186)$$

$$= \frac{3}{5} n \epsilon_F \left\{ 1 + \frac{5}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2 \epsilon_F} \right)^2 \right\} \quad (187)$$

$$= u_0 + n \epsilon_F \left(\frac{\pi k_B T}{2 \epsilon_F} \right)^2 \quad (188)$$

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\epsilon_F) \quad (189)$$

För att sammanfatta de förra 4 sidornas härledningar, kom vi alltså fram till att den kemiska

potentialens μ temperaturberoende blir till andra ordningen i T :

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2\epsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (190)$$

och den inre energin per volymenhet u kan skrivas

$$u = \frac{3}{5} n \epsilon_F \left[1 + \frac{5}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2\epsilon_F} \right)^2 \right] \quad (191)$$

eller

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\epsilon_F) \quad (192)$$

Detta uttryck kan direkt användas för att beräkna elektrongasens specifika värme:

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\epsilon_F) \quad (193)$$

$$= \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) n k_B \quad (194)$$

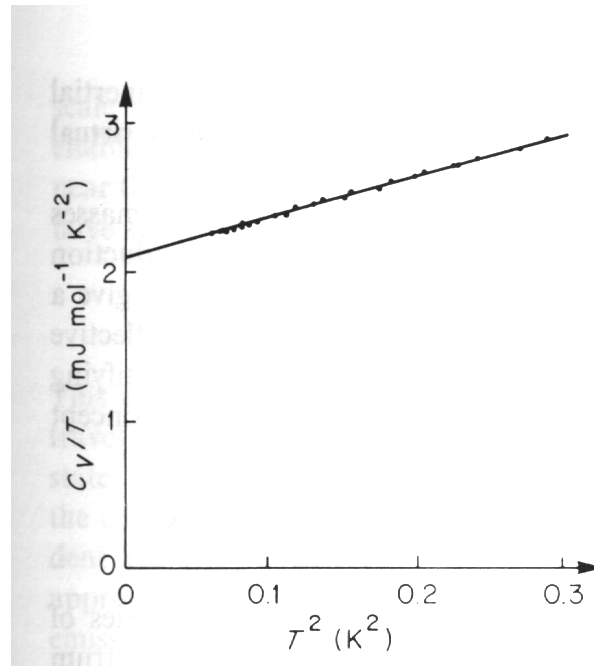
Elektrongasens bidrag till det specifika värmets är mycket obetydligt vid rumstemperatur ($\sim 10^{-2}$). Då jonernas bidrag vid låga temperatur är proportionellt mot T^3 , medan elektrongasens är

proportionellt mot T , kommer elektrongasens bidrag dock att vara det dominerande vid mycket låga temperaturer:

$$c_v = \gamma T + AT^3; \quad (195)$$

$$\frac{c_v}{T} = \gamma + AT^2, \quad \gamma(10^{-4} \text{ cal/mol K}^2) \quad (196)$$

Konstanterna kan bestämmas genom att rita C/T som en funktion av T^2 . Här är en sådan graf för kalium:



och här är en tabell av experimentella resultat, och resultat som fåtts med formeln (194)

Table 2.3

SOME ROUGH EXPERIMENTAL VALUES FOR THE COEFFICIENT OF THE LINEAR TERM IN T OF THE MOLAR SPECIFIC HEATS OF METALS, AND THE VALUES GIVEN BY SIMPLE FREE ELECTRON THEORY

ELEMENT	FREE ELECTRON γ (in 10^{-4} cal-mole $^{-1}$ -K $^{-2}$)	MEASURED γ	RATIO ^a (m^*/m)
Li	1.8	4.2	2.3
Na	2.6	3.5	1.3
K	4.0	4.7	1.2
Rb	4.6	5.8	1.3
Cs	5.3	7.7	1.5
Cu	1.2	1.6	1.3
Ag	1.5	1.6	1.1
Au	1.5	1.6	1.1
Be	1.2	0.5	0.42
Mg	2.4	3.2	1.3
Ca	3.6	6.5	1.8
Sr	4.3	8.7	2.0
Ba	4.7	6.5	1.4
Nb	1.6	20	12
Fe	1.5	12	8.0
Mn	1.5	40	27
Zn	1.8	1.4	0.78
Cd	2.3	1.7	0.74
Hg	2.4	5.0	2.1
Al	2.2	3.0	1.4
Ga	2.4	1.5	0.62
In	2.9	4.3	1.5
Tl	3.1	3.5	1.1
Sn	3.3	4.4	1.3
Pb	3.6	7.0	1.9
Bi	4.3	0.2	0.047
Sb	3.9	1.5	0.38

I de allra flesta fall stämmer teorin alltså redan bra överens med resultaten, men i några (Nb, Fe, Mn, Bi, Sb) misslyckas den fenomenalt.

8.2.3. Elektrongasens transportkoefficienter

Elektrongasens transportkoefficienter kan beräknas på samma sätt som i den klassiska Drudeteorin förutsatt att de termodynamiska storheterna beräknas med hjälp av Fermi-Dirac fördelningen i stället för Boltzmann-fördelningen.

En del storheter är oförändrade från Drude-teorin, nämligen alla de där elektronernas hastighetsdistribution inte hade en roll. Alltså gäller våra beräkningar för växelströms- och likströms-konduktivitet och Hall-effekten fortfarande.

Andra storheter kan nu lätt beräknas genom att ersätta elektronernas klassiska hastighet med Fermi-hastigheten.

8.2.3.1. Ledningsegenskaperna

Den genomsnittliga fria vägen — dvs. det avstånd en elektron i genomsnitt tillryggalägger mellan kollisionerna — är

$$l \sim v_F \tau, \quad (197)$$

där τ är relaxationstiden. Fermihastigheten $v_F = \hbar k_F / m$ är nu mycket större än Drude-teorins uppskattning av den genomsnittliga hastigheten.

Relaxationstiden är som förr

$$\tau = \frac{m}{\rho n e^2}. \quad (198)$$

där ρ är resistiviteten, som alltså är

$$\rho = \frac{m}{\tau n e^2} \quad (199)$$

Vid rumstemperatur visar sig l vara av storleksordningen 10-100 Å.

Som en liten parentes betraktar vi ännu med vad elektronerna kolliderar en kristall. I en perfekt kristall kolliderar elektronerna bara med fononer. I.o.m. att antalet fononer ju är temperaturberoende och går mot noll då $T \rightarrow 0$, skulle detta leda till en temperaturberoende kollisionsrat $1/\tau_{ph}$ som går mot noll då $T \rightarrow 0$.

Men i praktiken finns det alltid något antal orenheter i en kristall, och elektronerna kommer också att kollidera med dessa med någon kollisionsrat $1/\tau_0$ som är i god approximation temperaturoberoende. Då $T \rightarrow 0$, kommer denna alltså alltid för eller senare att dominera kollisionerna. Summan av kollisionsraterna blir nu

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{ph}(T)} \quad (200)$$

och resistiviteten kommer att kunna skrivas

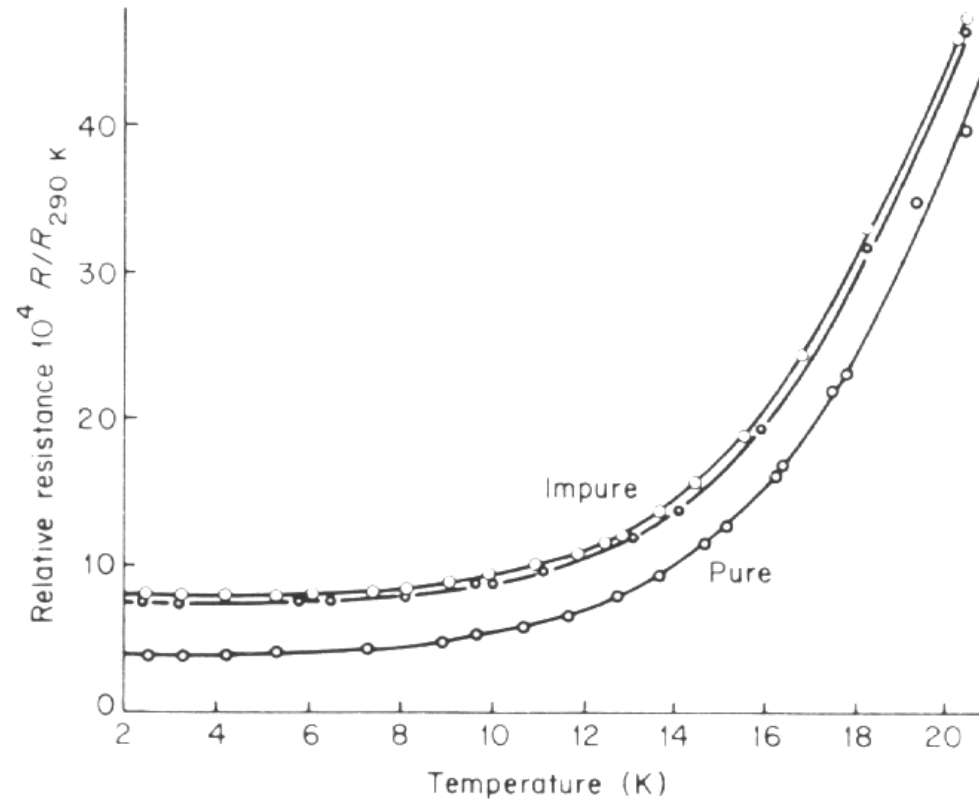
$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2\tau_0} + \frac{m}{ne^2\tau_{ph}(T)} = \rho_I(T) + \rho_0 \quad (201)$$

ρ_I kallas den **ideala resistiviteten** och ρ_0 den **residuala resistiviteten** (för att den finns kvar vid 0 K).

Detta förklarar **Mattheisens regel**, som säger att olika prover (med olika kristallkvalitet) av samma material kommer att ha resistiviteter som avviker bara med en temperaturoberoende konstant. Denna konstant kommer alltså att vara

$$\rho_0 = \frac{m}{ne^2\tau_0} \quad (202)$$

och samtidigt ge resistiviteten vid 0 K. Detta illustreras i följande bild för natrium:



8.2.3.2. Värmekonduktivitet

Värmeledningskoefficienten är fortfarande

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau C_v. \quad (203)$$

I Drudeteorin uppskattades $\langle v^2 \rangle$ med hjälp av Maxwell-Boltzmann-distributionen som $\frac{1}{2}mv^2 \sim \frac{3}{2}k_B T$, och c_v som $\frac{3}{2}nk_B$. Bägge uppskattningarna var ju mycket missvisanden men felen kompenserade i hög grad varandra.

Inom Sommerfeld-teorin fick vi för den kalla kvantmekaniska elektrongasen

$$v \sim v_F = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} \quad (204)$$

och

$$c_v \sim \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) nk_B, \quad (205)$$

och för konduktiviteten σ gällde ju

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (206)$$

så vi får

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{2\varepsilon_F}{m} \frac{\sigma m}{ne^2} \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) nk_B \quad (207)$$

eller

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2 \quad (208)$$

Den kvantmekaniska uppskattningen ligger mycket nära de flesta empiriska värdena för metaller, som ju var:

Table 1.6
**EXPERIMENTAL THERMAL CONDUCTIVITIES AND LORENZ NUMBERS
 OF SELECTED METALS**

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.

8.2.3.3. Seebeck-effekten

Det allmänna uttrycket för den termiska effekten (Seebeck-effekten) är

$$Q = -\frac{c_v}{3ne}. \quad (209)$$

Insättning av c_v ger nu Sommerfeld-modellens värde för Seebeck-effekten

$$Q = -\frac{\pi^2 k_B}{6 e} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) \simeq -1.42 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) \cdot 10^{-4} \frac{V}{K}. \quad (210)$$

som är av rätt storleksordning.

Motsvarande klassiska uttryck var ju vid rumstemperatur ca. 100 gånger för stort.

8.3. Var misslyckas fri-elektronmodellerna?

Med Sommerfeld-modellen lyckades vi alltså lösa många av Drude-modellens brister. Är allt nu frid och fröjd i vår beskrivning av elektroniska effekter i material ? **Nej.** Det finns ännu en massa saker som fri-elektronmodellen inte kan beskriva ordentligt. Vi listar här kort några av dem, fler finns i Ashcroft-Mermin kap. 3.

- Hall-koefficienten är i verkligheten inte oberoende av temperatur- och magnet-fält, och kan tom. ha negativa förtecken.

- Magnetoresistansen är inte oberoende av magnetfältets styrka

- Resistiviteten i elektrisk konduktivitet är inte temperaturoberoende.

- Vad bestämmer antalet ledningselektroner? Fri-elektronmodellen bara antog att de finns där...

- Varför är inte alla grundämnen metaller ? Vad är en halvledare egentligen ?

För att besvara (eller ens försöka besvara) dylika frågor måste vi beakta kristallstrukturens inverkan på de elektriska egenskaperna, som är ämnet för nästa kapitel.

Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

Att Drude-modellen kan förklara:

- Ohms lag
- Hall-effekten vid låga temperaturer och starka magnetfält

Att Sommerfeld-modellen kan förklara:

- Det som Ohms lag kan förklara
- Elektrongasens bulkmodul
- Metaller värmeledningsförmåga
- Seebeck-effekten.

Dessutom känner du begreppen:

- Plasmon; Fermi-sfär, -yta, -vågtal, -rörelsemängd, och -hastighet.