Faststoffysik 1993

Litteratur	Ashcroft & Mermin, Solid State Physics
	Kittel, Introduction to Solid State Physics

1. Elektronstrukturen i fasta ämnen

Fasta ämnen består av elektroner och joner. Genom att jonernas massa är flere tusen gånger större än elektronernas (jfr. $m_p \simeq 1840 m_e$) 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. Elektronernas lätta massa gör deras mobilitet många storleksordningar större än jonernas, och därigenom bestäms t. ex. fasta ämnens elektriska ledningsförmåga huvudsakligen av elektronsystemets egenskaper. Beskrivningen av dessa bygger på en bild av en "gas" av fria elektroner som rör sig i en bakgrund av statiska positivt laddade joner. En förenkling är att anta att jonernas positiva laddning är kontinuerligt och uniformt fördelad i ämnet så att dess enda roll ät att balansera elektronernas negativa laddning så att systemet är elektriskt neutralt.

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. För att inse den kvantmekaniska beskrivningens överlägsenhet är det dock naturligt att först genomgå den enklare (om än i detalj felaktiga) Drudeteorin.

1.1. Drudes elektrongasteori

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.

Antalet atomer per mol anges av Avogadros tal $N_A = 0.6022 \cdot 10^{24}$. 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

$$n = N_A \cdot \frac{Z\rho_m}{A}.$$

Empiriskt gäller att elektrotätheten n är mellan $1 \cdot 10^{22}/cm^3$ om $25 \cdot 10^{22}/cm^3$.

	Z	$n(10^{22}/cm^3)$
Li	1	4.7
Na	1	2.65
K	1	1.4
Cu	1	8.47
Ag	1	5.86
Au	1	5.90
Be	2	24.7
Mg	2	8.61
Ca	2	4.61
Fe	2	17.0
Al	3	18.1
Pb	4	13.2

Grundantagandet i Drudeteorin är att elektronerna rör sig fritt utan att påverkas av andra elektroner eller joner bortsett frän diskreta kollisioner med de stationära jonerna. En grundstorhet i toerin är den genomsnittliga tidsintervallen τ mellan kollisionerna. Denna kallas relaxationstiden. Därtill antas att ett en elektronens 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. Efter en tid t efter en kollision, och före nästa kollision, inträffar är en elektrons hastighet

$$\vec{v} = \vec{v}_0 + \frac{\vec{F}}{m_e}t = \vec{v}_0 - \frac{e\vec{E}}{m_e}t,$$

där $\vec{E}$ är det elektriska fältet i metallen. Då $\vec{v}_0$ är en slumpmässigt fördelad vektor, för vilken alla riktningar är lika sannolika, blir den genomsnittliga elektronhastigheten

$$< \vec{v} >= -\frac{e\vec{E}}{m_e} < t > .$$

Den genomsnittliga tiden mellan kollisioner är τ, och därigenom blir

$$< t >= \tau,$$

och

$$< \vec{v} >= \frac{e\vec{E}}{m_e}\tau.$$

Strömtätheten är

$$\vec{j} = \rho_c\vec{v} = -ne < \vec{v} >,$$

där ρ_c är laddningsdensiteten. Konduktiviteten i ett ämne definieras som proportionalitetskonstanten mellan det elektriska fältet och strömtäthetsvektorn:

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}.$$

För elektrongasen blir denna

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}.$$

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

$\tau(10^{-14}S)$

	77 K	273 K	373 K
Li	7.3	0.88	0.61
Na	17	3.2	
K	18	4.1	
Cu	21	2.7	1.9
Ag	20	4.0	2.8
Au	12	3.0	2.1
Be		0.51	0.27
Fe	3.2	0.24	0.14
Pb	0.57	0.14	0.099

Antag att rörelsemängden per elektron vid tidpunkten t är $\vec{p}(t)$. Sannolikheten för att en godtycklig elektron som vid tidpunkten t har rörelsemängden $\vec{p}(t)$ undergår en kollision inom tidsintervallet dt är dt/τ. Sannolikheten för att dess rörelsemängd förändras enbart pga av de drivande yttre krafterna är då $1-dt/\tau$. Alla sådana elektroners bidrag till den genomsnittliga rörelsemängden vid $t+dt$ blir då

$$\vec{p}(t+dt) = (1-\frac{dt}{\tau})[\vec{p}(t)+\vec{f}(t)dt]$$

De övriga elektronerna bidrar en korrektion som är proportionell mot $(dt)^2$, och därför blir

$$\vec{p}(t+dt)-\vec{p}(t) \approx -(\frac{dt}{\tau})\vec{p}(t)+\vec{f}(t)dt$$

Rörelseekvationen för $\vec{p}(t)$ blir då

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

Den första termen är en friktionsterm som beskriver effekten av elektronkollisioner.

Då $\vec{f}(t) = -e\vec{E}(t)$, gäller ifall $\vec{E}(t)$ är ett harmoniskt fält att

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

En stationär lösning till denna ekvation är

$$\vec{p}(t) = \vec{p}(\omega)e^{-i\omega t},$$

$$-i\omega\vec{p}(\omega) = -\frac{1}{\tau}\vec{p}(\omega) - eE(\omega),$$

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

Strömtäthetsvektorn är

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = -ne\frac{\vec{p}}{m};$$

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

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

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

där σ_0 är den statiska konduktiviteten

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

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

Den dielektriska permittiviteten kan beräknas med hjälp av Maxwells ekvationer:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \qquad \nabla \cdot \vec{H} = 0$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}, \ \nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{j} + \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}$$

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

För harmoniskt tidsberoende ($e^{-i\omega t}$) fås

$$\nabla x(\nabla x\vec{E}) = -\nabla^2\vec{E} = +\frac{i\omega}{c}[\frac{4\pi\sigma}{c} - \frac{i\omega}{c}]\vec{E},$$

eller

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

där den dynamiska permittiviteten definerats som

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

Med

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

blir

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

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

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

där ω_p är den s.k. plasmafrekvensen

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}.$$

Karaktären på lösningarna till Helmholtz ekvationen

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

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

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = \frac{2\pi c}{\omega_p}.$$

	$\lambda_p(10^3)$	$\Lambda_{obs}(10^3)$
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

Kontinuitetsekvationen för strömtäthetsvektorn är

$$\nabla \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.$$

Ifall laddningstätheten oskillerar enligt

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

fås

$$\nabla \cdot \vec{j}(\omega) = i\omega\rho(\omega) = 0.$$

Enligt Gauss lag gäller

$$\nabla \cdot \vec{E}(\omega) = 4\pi\rho(\omega)$$

så att med

$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega)$$

följande egenvärdesekvation för laddningstätheten uppnås:

$$[4\pi\sigma(\omega) - i\omega]\rho(\omega) = 0.$$

Lösningen till denna är

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

vilket är ekvivalent med

$$\omega = \omega_p,$$

dvs. tröskelvärdet för genomskinlighet.

Laddningstäthets oskillationerna kallas plasmaoskillationer och beskriver makroskopisk förskjutning av elektrongasen i förhållande till den positiva joniska bakgrundsladdningen.

1.2. Drudeteorins brister

Det faktum att metallens värmeledningsförmåga är mycket större än värmeledningsförmågan hos andra fasta ämnen gör det naturligt att antaga att värmeledningsförmågan härrör sig från metalleketronernas stora mobilitet. Värmeledningsförmågan κ definieras som proportionalitetskonstanten i Fouriers empiriska lag för värmeströmtätheten:

$$\vec{j}^q = -\kappa \nabla T,$$

där T är den lokala temperaturen $T(\vec{r}, t)$.

Antag att temperaturgradienten är kontant i x-riktningen så att j_x^q är konstant:

$$j_x^q = -\kappa \frac{dT}{dx}.$$

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 termperaturen är högre har i genosnitt senast kolliderat vid $x - v\tau$, och har den termiska energin

$\varepsilon[T(x - v\tau)]$. Bidraget till den termiska strömtätheten av dessa elektroner är då $v(\frac{n}{2})\varepsilon[\tau(x + vT)]$:

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

Då $< v_x^2 >= \frac{1}{3} < \vec{v}^2 >$ är det naturligt att generalisera detta resultat till

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

Vidare är

$$\frac{N}{V}(\frac{d\varepsilon}{dT}) = c_v$$

elektronernas bidrag till det specifika värmet så att

$$\vec{j}^q \simeq \frac{1}{3}v^2 c_v\tau(-\nabla\tau).$$

Här igenom fås ett uttryck för värmeledningsförmågan κ:

$$\kappa \approx \frac{1}{3}v^2\tau c_v.$$

Förhållandet mellan de termiska och elektriska konduktiviteterna blir

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}c_v m v^2}{ne^2}$$

Ifall elektrongasen är en klassisk gas i termodynamisk jämvikt gäller

$$c_v = \frac{3}{2}nk_B,$$

$$[k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} erg/K]$$
$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T,$$

så att

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2}(\frac{k_B}{e})^2 T,$$

vilket är oberoende av metallens detaljerade egenskaper.

Detta resultat som anger att κ/σ proportionellt mot temperaturen, med en universell proportionalitetskonstant, överensstämmer med den empiriska Wiedemann-Franz-lagen:

$$\frac{3}{2}(\frac{k_B}{e})^2 = 1 \cdot 11 \cdot 10^{-8} W\Omega/K^2$$

κ	$273K$	$373K$
Li	2.22	2.43
Na	2.12	
K	2.23	
Cu	2.20	2.29
Ag	2.31	2.38
Au	2.32	2.36
Be	2.36	2.42
Fe	2.61	2.88
Al	2.14	2.19
Pb	2.64	2.53

Resultatet är dock baserat på det felaktiga antagandet:

$$c_v = \frac{3}{2} n k_B,$$

ty empiriskt är det elektroniska bidraget till det specifika värmet 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 värmet till mycket stor del kompenseras av ett motsvarande fel i uppskattningen

$$\frac{1}{2} m v^2 \approx \frac{3}{2} k_B T,$$

vilket inte gäller för en elektrongas.

Flödet av elektroner i den fallande temperaturgradientens riktning beskriver en termoelektrisk effekt. Då elektronerna är negativt laddade bör det existera ett elektriskt fält som är riktat mot temperaturgradienten. Detta kan uttryckas som

$$\vec{E} = Q\nabla T,$$

där Q är en negativ koefficient som kallas den termiska effekten. Denna kan uppskattas på följande sätt. Den genomsnittliga elektronhastigheten vid x som uppstår av temperaturgradienten är

$$\begin{aligned} v_Q &= \frac{1}{2}[v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] \\ &\simeq -\tau v \cdot \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx}(\frac{v^2}{2}). \end{aligned}$$

Om $v^2 \rightarrow v_x^2 \Rightarrow \frac{1}{3} < \vec{v}^2 >$, fås $\vec{v}_Q = -\frac{\tau}{6}\frac{d\vec{v}^2}{dT}(\vec{\nabla}T)$.

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

$$\vec{v}_E = -\frac{e\vec{E}\tau}{m}.$$

Villkoret för elektrisk neutralitet är

$$\vec{v}_Q + \vec{v}_E = 0,$$

så att

$$\begin{aligned} Q &= -\frac{1}{3e}\frac{d}{dT}(\underbrace{\frac{mv^2}{2}}_{\frac{3}{2}k_BT}) \\ &= -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \cdot 10^{-4} V/K. \end{aligned}$$

Empiriska resultat för Q för metaller ger ca. $100 ggr$ mindre vädren för Q. Detta visar att Drude-teorin bygger på en orealistisk (klassisk) behandling av elektrongasen.

1.3. Sommerfelds elektronteori

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

$$\rho(E) = Ce^{-E_k/k_BT}.$$

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

$$f_B(\vec{v}) = n(\frac{m}{2\pi k_B T})^{3/2} e^{-mv^2/2k_BT}$$

Vid normala temperaturer ($T < 1000K$) är detta antagande helt felaktigt. Elektrongasen måste beskrivas som en termodynamiskt sett kall Fermi-Dirac (ideal)gas, för vilken energitillståndens ockupationsannolikhet är

$$\rho(E) = \frac{c}{e^{(E-\mu)k_BT} + 1}$$

Motsvarande hastighetsfördelning är

$$f(\vec{v}) = \frac{1}{4}(\frac{m}{\pi\hbar})^3 \frac{1}{e^{(\frac{1}{2}mv^2 - k_BT_0)/k_BT} + 1}.$$

Här är T_0 den s.k. Fermi-temperaturen, och $k_BT_0 = E_F$ den s.k. Fermi-energin. Denna bestäms av normaliseringsvillkoret

$$n = \int d^3v f(\vec{v})$$

För elektrontätheterna i metaller är T_0 av storleksordningen 10^4K.

Fermi-Dirac distributionen närmar sig Boltzmanndistributionens form vid temperaturer som är större än Fermi-temperaturen T_0.

I degenererade fermisystem är alla tillstånd vars energi är mindre än fermienergin ϵ_F, som motsvarar fermi-temperaturen T_0, upptagna av två elektroner, medan inga elektroner finns i högre energitillstånd. Fermienergin kan beräknas på följande sätt från partikeltätheten.

Om fermigasen rör sig utan växelverkningar i en kubisk volym $V = L^3$ är elektronernas vågfunktioner

$$\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z}$$

Inneslutningsvillkoret kan antingen införas i formen att vågfunktionerna ψ är 0 på den begränsande ytan, men mer bekvämt med hjälp av periodiska randvillkor:

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

Detta innebär att

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L)},$$

varar följer att

$$k_x L = n_x 2\pi, \quad n_x = heltal$$

De tillåtna värdena för k_x är då $2\frac{\pi}{L}$, $2 \cdot 2\frac{\pi}{L}$ $3 \cdot 2\frac{\pi}{L}$, ... Detta innebär att "tätheten" av tillstånd på k_x-axeln är $(\frac{2\pi}{L})^{-1}$. Tillståndstätheten i den 3-dimensionella $\vec{K}$-rymden blir då

$$(\frac{2\pi}{L}^{-3} = \frac{V}{8\pi^3}.$$

Då $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, $\hbar = h/2\pi$ blir tillståndstätheten i impulsrymden

$$(\frac{8\pi^3\hbar^3}{V})^{-1} = (\frac{h^3}{V})^{-1}.$$

Denna bör multipliceras med 2 då det finns elektroner per $\vec{k}$-värde.

En summering över kvanttillstånden kan därför utföras på följande sätt:

$$\sum_{\vec{n}} = \sum_{\vec{k}} = 2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p$$
$$= 2\int \frac{d^3pd^3r}{h^3}$$

Då $\sum_{\vec{k}} = N$, och

$$\frac{p^2}{2m} = \epsilon \rightarrow pdp = md\epsilon$$

fås

$$N = 2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int dpp^2d\Omega_p = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\underbrace{\int_0^{\epsilon_F} md\epsilon\sqrt{2m\epsilon}}_{m\sqrt{2m}\frac{2}{3}\epsilon_F^{3/2}}$$

Härav följer

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2h^3}\epsilon_F^{3/2}.$$

Fermienergin som funktion av tätheten blir

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{2/3}n^{2/3}.$$

Detta kan också uttryckas med hjälp av fermi impulsen k_F:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2k_F^2}{2m},$$
$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

Eftersom valenselektrontätheten i metaller är av storleksrordningen 1^{-3} blir k_F av storleksordningen 1^{-1}.

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2c^2}{2mc^2}k_F^2, \qquad \hbar c = 197.33MeVfm$$

$$\sim \frac{2^2 \cdot 10^6 eV^{22}}{2 \cdot 0.5 \cdot 10^6 eV}\frac{1}{2} \qquad \sim 4eV$$

Ett alternativt sätt att uttrycka ϵ_F är

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = (\frac{e^2}{2a_0})(k_F\, a_0)^2 = 13.6eV,$$

med $Ry \equiv \frac{e^2}{2a_0} = 13.6eV$, vilket är elektronens bindningsenergi i väteatomen.

Att elektrongasen i metaller är termodynamiskt kall framgår av att fermitemperaturen är av storleksordningen $10^4 K$, och således mycket större än rumstemperatur:

$$T_0 = \frac{\epsilon_F}{k_B} \sim \frac{4eV}{0.86 \cdot 10^{-4} eV/K} \sim 5 \cdot 10^4 K$$

	$\epsilon_F(eV)$	$T_0(10^4K)$	$k_F(10^8 cm^{-1})$
Li	4.74	5.51	1.12
Na	3.24	3.77	0.92
K	4.86	2.46	0.75
Cu	7.00	8.16	1.36
Ag	5.49	6.38	1.20
Au	5.53	6.42	1.21

Elektrongasens totala (inre) energi är

$$E = 2 \sum_{k<k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$= 2\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$= \frac{V}{2m\pi^2}\hbar^2 \ \frac{k_F^5}{5}$$

$$N = \frac{Vk_F^3}{3\pi^2};$$

$$\frac{E}{N} = \frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m} = \frac{3}{5}\varepsilon_F = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2 n)^{2/3}$$

Tillståndsekvationen för en kall elektrongas beräknas enligt

$$P = -(\frac{\partial E}{\partial V})_N \qquad ; n = \frac{N}{V},$$

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

Elektrongasens kompressibilitet definieras som

$$K = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})$$

där B är bulkmodulen

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

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

	Bel.gas	B_{exp}
Li	23.9	11.5
Na	9.23	6.42
K	3.19	2.81
Cu	63.8	134.3
Ag	34.5	99.9
Au	228	76.0

$$[B] = 10^{10} dyn/cm^2$$

Elektrongasens termodynamiska egenskaper

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

$$f(\epsilon) = \frac{2}{e^{(\epsilon-\mu)k_BT} + 1}$$

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

Elektrongasens inre energi är

$$U = \sum_k \epsilon_K f(\epsilon_k) = 2\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} V \frac{\epsilon(\vec{k})}{e^{(\epsilon(k)-\mu)/k_BT} + 1}.$$

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Det totala elektronantalet är

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

Om denna ekvation löses för "fugaciteten" $z = e^{\mu/k_BT}$, och denna insättes i uttrycket för U fås U som en function 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 $\vec{k}$ kan ersättas med integraler över ϵ, då

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

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

$$= \frac{1}{\pi^2}\int \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}\frac{m}{\hbar^2}d\epsilon f(\epsilon)$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon).$$

Här är $g(\epsilon)$ energinivåtätheten, vars uttryck är

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

Här representerar $\theta(\epsilon)$ stegfunktionen

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

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

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

Tillståndstätheten vid Fermi-energin blir då

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

Den inre energin per volymenhet är

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

och partikeltätheten är

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

med

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

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 $\sim k_B T$.

Integraler av typen

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

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

Låt

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

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

Då är

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Definiera

$$x\equiv\frac{\epsilon-\mu}{k_BT};\ dx=\frac{1}{k_BT}d\varepsilon$$

$$I=\int_{-\infty}^{\mu}d\varepsilon H(\varepsilon)+\sum_{n=1}^{\infty}a_n(k_BT)^{2n}(\frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}}H(\varepsilon))_{\mu}$$

Här har a_n definierats som

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

Koefficienterna a_n kan uttryckas som serier:

$$a_n=2(1-\frac{1}{2^{2n}}+\frac{1}{3^{2n}}-\frac{1}{4^{4n}}+\frac{1}{5^{5n}}-...)$$

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

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

så att

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

För $\zeta(2n)$ gäller

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

där B_n är Bernoullis tal:

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

Notera att

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

De explicita uttrycken för de lägsta termerna i Sommerfeldutvecklingen är

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

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

För den inre energin fås på detta sätt serieutvecklingen

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

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

För partikeltätheten gäller

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

$$g(\varepsilon) = \frac{3}{2}\frac{n}{\epsilon_F}(\frac{\epsilon}{\epsilon_F})^{1/2}\theta(\epsilon)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) = \int_{0}^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) = \frac{2}{3} g(\mu)\mu$$

Thus

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

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

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

Denna ekvation kan lösas med serieutvecklingsansatsen:

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

$$\mu^{3/2} = [\epsilon_F + \delta T^2]^{3/2} = \epsilon_F^{3/2}[1 + \frac{\delta}{\epsilon_F} T^2]^{3/2}$$

$$\simeq \epsilon_F^{3/2}[1+\frac{3}{2}\frac{\delta}{\epsilon_F}T^2]$$

$$\mu^{-1/2} \simeq \epsilon_F^{-1/2}[1-\frac{1}{2}\frac{\delta}{\epsilon_F}T^2]$$

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

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

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

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

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

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

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

$$g(\mu)\{\frac{2}{5}\mu^2+\frac{\pi^2}{4}(k_BT)^2\}$$

$$g(\mu) = \frac{3}{2}\frac{n}{\epsilon_F^{3/2}}\mu^{1/2} \simeq \frac{3}{2}\frac{n}{\epsilon_F^{3/2}}\epsilon_F^{1/2}\{1-\frac{1}{6}(\frac{\pi k_B T}{2\epsilon_F})^2\}$$

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

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

$$\frac{\pi^2}{4}(k_BT)^2\}$$

$$
\begin{aligned}
u &= \frac{3}{2}\frac{n}{\epsilon_F}[1 - \frac{1}{6}(\frac{\pi k_B T}{2\epsilon_F})^2]\{\underbrace{\frac{2}{5}\epsilon_F^2 + \frac{11}{60}\pi^2 k_B^2 T^2}_{\frac{2}{5}\epsilon_F^2\{1+\frac{11}{24}\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{\epsilon_F^2}\}}\} \\
&= \frac{3}{5}n\epsilon_F\{1 + \frac{5}{3}(\frac{\pi k_B T}{2\epsilon_F})^2\} \\
&= u_0 + n\epsilon_F(\frac{\pi k_B T}{2\epsilon_F})^2 \\
u &= u_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(\epsilon_F)
\end{aligned}
$$

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

$$
\begin{aligned}
c_v &= \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3}k_B^2 T g(\epsilon_F) \\
&= \frac{\pi^2}{2}(\frac{k_B T}{\epsilon_F})n k_B
\end{aligned}
$$

Elektrongasens bidrag till det specifika värmet 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:

$$
\begin{aligned}
c_v &= \gamma T + A T^3; \\
\frac{c_v}{T} &= \gamma + A T^2, \quad \gamma(10^{-4} cal/mol\ K^2)
\end{aligned}
$$

	$\gamma_{el.gas}$	γ_{EXP}
Li	1.8	4.2
Na	2.6	3.5
K	4.0	4.7
Cu	1.2	1.6
Ag	1.5	1.6
Au	1.5	1.6
Fe	1.5	1.6
Pb	3.6	7.0

Det empiriska värdet för c_v anges i allmänhet i $cal/mol\ K$. Detta fås gemon att multiplicera c_v med antalet valenselektroner (Z) gånger N_a/n:

$$C = \frac{\pi^2}{3} ZR \, \frac{k_B T g(\epsilon_F)}{n},$$

$$R = k_B N_A = 8.314 J/mol\ K = 1.99 cal/mol\ K.$$

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 u stället för Boltzmann-fördelningen.

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

$$l \sim v_F \tau,$$

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

$$\tau = \frac{m}{\rho n e^2}.$$

Vid rumstemperatur är l av storleksordningen $10 - 100$.

Värmeledningskoefficienten är

$$K = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v.$$

I Drudeteorin uppskattas $< v^2 >$ 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 är mycket missvisanden men felen kompenserar i hög grad varandra.

För den kalla kvantmekaniska elektrogasen gäller

$$v \sim v_F$$

och

$$c_v \sim \frac{\pi^2}{2} (\frac{k_B T}{\epsilon_F}) n k_B,$$

så att

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} (\frac{k_B}{e})^2 = 2.44.10^{-8} W\Omega / k^2.$$

Den kvantmekaniska uppskattningen ligger närmare de empiriska värdena för metaller.

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

$$Q = -\frac{c_v}{3ne}.$$

Det kvantmekaniska uttrycket för detta blir

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

Motsvarande klassiska uttryck är

$$Q = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \cdot 10^{-4} V/K,$$

vilket vid rumstemperatur är ca. $100 ggr$ för stort.