I POČETNE TEORIJE METALA. KRISTALNA REŠETKA

1 Drudeova teorija metala

1.1 Temeljne pretpostavke Drudeove teorije

Drude je 1900.g. primijenio klasičnu kinetičku teoriju plinova (neutralnih atoma ili molekula!) na slobodne (vodljive) elektrone u metalu i pokušao objasniti tada poznata električna i toplinska svojstva metala. U Drudeovom modelu elektroni se gibaju između pozitivnih i nepomičnih iona koji osiguravaju da elektroni ne mogu napustiti metal bez vanjskog djelovanja, a također osiguravaju neutralnost i stabilnost metala.

Osnovne pretpostavke Drudeova modela su sljedeće:

(i) Elektroni interagiraju s ionima samo prilikom sudara. Između dva sudara, interakcija između elektrona i iona te elektrona s elektronima se zanemaruje.

(ii) Sudari vodljivih elektrona s ionima su trenutačni događaji kod kojih se naglo promijeni brzina elektrona.

(iii) Vjerojatnost sudara po jediničnom vremenu iznosi $1/\tau$, gdje je τ ***vrijeme relaksacije*** (vrijeme sudara, srednje slobodno vrijeme). Slučajno odabrani elektron u nekom trenutku u prosjeku se gibao od prethodnog sudara u vremenu τ, a do sljedećeg sudara gibat će se, u prosjeku, također u vremenu τ.

(iv) Elektroni postižu toplinsku ravnotežu s okolinom samo kroz sudare s ionima. Brzina elektrona nakon sudara nije povezana s brzinom elektrona prije sudara s ionom, već je nasumično usmjerena, a iznos brzine ovisi samo o temperaturi na mjestu sudara.

1.1.1 Aproksimacije u Drudeovom i Sommerfeldovom modelu

Drudeova i Sommerfeldova teorija sadrže tri važne aproksimacije:

- Zanemarivanje elektron-ion interakcije naziva se ***aproksimacija slobodnog elektrona***.
- Zanemarivanje elektron-elektron interakcije naziva se ***aproksimacija neovisnog elektrona***.
- Elektronske brzine neposredno nakon sudara, ne ovise o elektronskoj konfiguraciji neposredno prije sudara. Ova se pretpostavka naziva ***aproksimacija relaksacijskog vremena***.

1.1.2 Maxwell-Boltzmannova razdioba

Prema pretpostavci (iv) Drudeova modela, iznos brzine v odmah nakon sudara ovisi o temperaturi T na mjestu sudara. Broj elektrona po jediničnom volumenu s brzinama iz volumena d^3v oko brzine $\mathbf{v}$ iznosi $f(\mathbf{v})\, d^3v$ gdje je Maxwell-Boltzmannova razdioba dana izrazom

$$f(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \mathrm{e}^{-mv^2/2k_B T} \tag{1.1}$$

Veličina n je gustoća slobodnih elektrona u metalu, m je masa elektrona, a k_B je Boltzmannova konstanta

$$\begin{aligned} k_B &= 1.38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}} \\ &= 1.38 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{erg\,K^{-1}} \end{aligned} \tag{1.2}$$

Maxwell-Boltzmannova razdioba u obliku (1.1) normirana je na gustoću elektrona n

$$\int f(\mathbf{v})\, d^3v = n \tag{1.3}$$

1.1.3 Sudarna gustoća vjerojatnosti

Gustoća vjerojatnosti (vjerojatnost po jediničnom vremenu) za sudar elektrona s ionom u trenutku t dana je izrazom

$$g(t) = \frac{1}{\tau}\, \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{1.4}$$

gdje smo elektron slučajno odabrali u trenutku $t = 0$. Vjerojatnost sudara je

$$w(t) = \int_0^t g(t)\, dt = 1 - \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{1.5}$$

1.1.4 Parametar r_s

Parametar r_s je mjera za gustoću čestica, a definiran je kao polumjer kugle čiji je volumen jednak prosječnom volumenu po čestici

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \tag{1.6}$$

1.2 Drudeova jednadžba gibanja za elektron u metalu

Prosječni impuls elektrona $\mathbf{p}(t)$ u Drudeovom modelu zadovoljava jednadžbu

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{F}(t) \tag{1.7}$$

gdje je $\mathbf{F}(t)$ sila koja djeluje na elektron. Član $-\mathbf{p}(t)/\tau$ s desne strane gornje jednadžbe djeluje kao "trenje", a posljedica je sudara elektrona s ionima.

1.3 DC električna vodljivost metala

Gustoća struje $\mathbf{j}$ i električno polje $\mathbf{E}$ povezani su Ohmovim zakonom

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E} \\ \mathbf{E} &= \rho \mathbf{j} \end{aligned} \tag{1.8}$$

gdje je σ električna vodljivost (provodnost), a ρ električna otpornost. Drudeova teorija za vodljivost daje

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{1.9}$$

gdje je e iznos električnog naboja elektrona

$$\begin{aligned} e &= 1.6 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C} \\ &= 4.8 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{esu} \end{aligned} \tag{1.10}$$

1.4 AC električna vodljivost metala

Stavimo li metal u električno polje $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\omega)\,\mathrm{e}^{-i\omega t}$ (uz zanemarivanje magnetskog polja), gustoća struje $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$ i Drudeova jednadžba gibanja daju za električnu vodljivost

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \tag{1.11}$$

gdje je σ_0 Drudeova DC vodljivost. Prilikom izvoda formule (1.11) pretpostavili smo da Ohmov zakon $\mathbf{j}(\mathbf{r},\omega) = \sigma(\omega)\,\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)$ vrijedi samo ako je valna duljina λ elektromagnetskog polja mnogo veća od ***srednjeg slobodnog puta*** l

$$l = v\tau \tag{1.12}$$

Brzina v u (1.12) je prosječna brzina elektrona pa je l mjera za udaljenost koju elektron prijeđe između sudara. Drugim riječima, elektromagnetsko polje polagano se mijenja po duljini srednjog slobodnog puta pa možemo uzeti da je približno konstantno.

1.4.1 Kompleksna dielektrična konstanta

Iz Maxwellovih jednadžbi i Ohmovog zakona može se izvesti Helmholtzova jednadžba za električno polje koja je oblika

$$\nabla^2\mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\omega)\,\mathbf{E} = 0 \tag{1.13}$$

gdje je dielektrična konstanta

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} \tag{1.14}$$

Ako je $\omega\tau \gg 1$ (visoke frekvencije polja), tada se $\epsilon(\omega)$ pomoću (1.11) svodi na oblik

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.15}$$

Veličina ω_p naziva se plazmenom frekvencijom

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m} \tag{1.16}$$

Red veličine plazmene frekvencije je $\omega_p \sim 10^{16}$ Hz. Za visoke frekvencije je $\epsilon(\omega)$ realna i pozitivna ako je $\omega > \omega_p$ pa se elektromagnetski valovi mogu širiti kroz metal, odnosno, metal je proziran. Za $\omega < \omega_p$, dielektrična konstanta $\epsilon(\omega)$ je negativna pa valni vektor postaje kompleksan ($k = \omega\sqrt{\epsilon(\omega)}/c$). Elektromagnetski valovi tada eksponencijalno trnu i metal je neproziran. U slučaju $\omega \approx \omega_p$ slobodni elektroni u metalu mogu podržavati titranje koje nazivamo plazmenim titranjem. Kvanti energije titranja nazivaju se ***plazmonima***.

1.5 Hallova konstanta i magnetootpor

Stavimo li uzorak metala kojim protječe električna struja u magnetsko polje koje je okomito na struju, na rubovima uzorka mjerit ćemo napon. Važne fizičke veličine u ovom eksperimentu su ***magnetootpornost***

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x} \tag{1.17}$$

i ***Hallova konstanta*** (Hallov koeficijent)

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} \tag{1.18}$$

Drudeova teorija za Hallovu konstantu daje

$$R_H = -\frac{1}{nec} \qquad \left[\text{SI sustav: } R_H = -\frac{1}{ne}\right] \tag{1.19}$$

Ako struju vode elektroni, Hallova konstanta je negativna. No, mjerenje je pokazalo da Hallova konstanta može biti i pozitivna tj. nositelji naboja su šupljine. Ovu činjenicu Drudeova teorija nije mogla objasniti kao niti činjenicu da R_H ovisi o magnetskom polju. Drudeova teorija potvrdila je tadašnja mjerenja da magnetootpornost ne ovisi o magnetskom polju. Pažljivija mjerenja pokazuju da ipak ovisi i taj se efekt objašnjava pomoću kvantne mehanike.

1.6 Toplinska vodljivost metala

Gustoća toplinske struje $\mathbf{q}$ u metalima je proporcionalna temperaturnom gradijentu za dovoljno male iznose gradijenta

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T \tag{1.20}$$

Jednadžba (1.20) naziva se Fourierov zakon. Veličina κ je koeficijent toplinske vodljivosti (toplinska provodnost). U pojednostavljenoj slici proračuna toplinske provodnosti, za κ dobivamo

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_V = \frac{1}{3} l v c_V \tag{1.21}$$

gdje se za v uzima korijen iz srednje kvadratne brzine, a c_V je specifična toplina elektronskog plina pri konstantnom volumenu koja je definirana kao omjer toplinskog kapaciteta C i volumena V

$$c_V = \frac{C}{V} \tag{1.22}$$

Podijelimo li toplinsku i električnu provodnost Drudeova modela, te zamijenimo v i c_V s formulama klasične statističke fizike, dobivamo

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \tag{1.23}$$

Time je Drude donekle potvrdio eksperimentalni rezultat, tzv. ***Wiedemann-Franzov zakon*** prema kojemu je ***Lorenzov broj*** $\kappa/\sigma T$ za metale približno konstantan. Konstanta $(3/2)\,(k_B/e)^2$ koja se javlja u Drudeovoj teoriji nije točna.

1.7 Seebeckov efekt

Temperaturni gradijent u dugom, tankom metalnom štapu popraćen je električnim poljem čiji je smjer suprotan smjeru gradijenta. Ova se pojava naziva Seebeckovim efektom i vrijedi

$$\mathbf{E} = \mathcal{S} \nabla T \tag{1.24}$$

gdje je $\mathcal{S}$ ***Seebeckov koeficijent***

$$\mathcal{S} = -\frac{c_V}{3ne} \tag{1.25}$$

U Drudeovoj teoriji za c_V uzima se klasični iznos $c_V = 3nk_B/2$ pa dobivamo

$$\mathcal{S} = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{V\,K^{-1}} \tag{1.26}$$

Mjerene vrijednosti su na sobnoj temperaturi oko 100 puta manje od vrijednosti u (1.26).

2 Sommerfeldova teorija metala

2.1 Temeljne pretpostavke Sommerfeldova modela

Sommerfeld je 1928. g. na vodljive elektrone u metalu primijenio principe kvantne mehanike. Elektrone je razmatrao u aproksimaciji slobodnog i neovisnog elektrona zbog čega ovaj sustav često nazivamo ***slobodnim elektronskim plinom***. Jednoelektronska Schrödingerova jednadžba tada glasi

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r}) \tag{2.1}$$

gdje je $\mathcal{E}$ energija jednoelektronskog stanja. Vodljivi elektroni u metalu su sustav identičnih fermiona, zadovoljavaju ***Paulijev princip isključenja*** i slijede ***Fermi-Diracovu (FD) razdiobu***. Zbog velikih gustoća, sustav vodljivih elektrona se na sobnim temperaturama ponaša, u izvrsnoj aproksimaciji, kao da je u osnovnom stanju, odnosno, na temperaturi $T = 0$.

2.2 Born-von Karmanovi rubni uvjeti

Gibanje vodljivih elektrona ograničeno je na unutrašnjost metala zbog privlačne interakcije s ionima. Zatočenost elektrona u metalima uzet ćemo u obzir pomoću najjednostavnijih rubnih uvjeta za valnu funkciju. Naime, očekujemo da volumna (bulk, masivna) svojstva, odnosno, svojstva u unutrašnjosti makroskopskog uzorka, ne ovise o obliku uzorka (geometriji) i o detaljnim rubnim uvjetima na površini uzorka. Uzmemo li da uzorak ima oblik kocke s bridom duljine L i volumena $V = L^3$, Born-von Karmanovi (BvK) ili ***periodički rubni uvjeti*** glase

$$\begin{aligned}
\psi(x+L,y,z) &= \psi(x,y,z)\\
\psi(x,y+L,z) &= \psi(x,y,z)\\
\psi(x,y,z+L) &= \psi(x,y,z)
\end{aligned} \tag{2.2}$$

2.3 Jednoelektronska stanja i energijske razine

Rješenja jednadžbe (2.1) u području volumena V su ravni valovi

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{2.3}$$

gdje je energijska razina $\mathcal{E}$ povezana s valnim vektorom $\mathbf{k}$ relacijom

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} \tag{2.4}$$

Zbog BvK rubnih uvjeta valni vektor $\mathbf{k}$ ima oblik

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi n_x}{L}\mathbf{e}_x + \frac{2\pi n_y}{L}\mathbf{e}_y + \frac{2\pi n_z}{L}\mathbf{e}_z \tag{2.5}$$

gdje su brojevi n_x, n_y i $n_z = 0, \pm1, \pm2, \ldots$ Uz valni vektor, kvantno stanje pojedinog elektrona određeno je i projekcijom spina na os kvantizacije (uobičajeno se uzima z-os) pa ukupna jednoelektronska valna funkcija ima oblik

$$\psi_{\mathbf{k}s_z} = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\chi(s_z) \tag{2.6}$$

gdje je $\chi(s_z)$ spinska valna funkcija, odnosno, dvokomponentni spinor, spin-up ili spin-down

$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \text{ ili } \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{2.7}$$

2.4 Gustoća dozvoljenih valnih vektora

Sukladno (2.5), u prostoru valnih vektora ili k-prostoru, broj valnih vektora po jediničnom volumenu k-prostora glasi

$$\frac{V}{8\pi^3} \tag{2.8}$$

budući da se u volumenu $(\Delta k)^3 = (2\pi)^3 / V$ nalazi točno jedan valni vektor $\mathbf{k}$.

2.5 Zamjena k-sumacije s k-integracijom

U granici $V \to \infty$ je $(\Delta k)^3 \to 0$ pa sumaciju po valnim vektorima smijemo zamijeniti integralom

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} F(\mathbf{k}) \tag{2.9}$$

pri čemu pretpostavljamo da se funkcija $F(\mathbf{k})$ polagano mijenja po duljini reda veličine $2\pi/L$. Primijenimo li (2.9) na konačnom, ali makroskopski velikom volumenu V, ustvari pretpostavljamo da se vrijednost $(1/V)\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})$ zanemarivo razlikuje od vrijednosti za $V \to \infty$.

2.6 Svojstva slobodnog elektronskog plina u osnovnom stanju

Na temperaturi $T = 0$ elektronski plin u metalima je u osnovnom stanju, N-elektronskom stanju najniže energije. Krenemo li od stanja $\mathbf{k} = 0$ s dva elektrona suprotnih spinova, osnovno stanje dobijemo tako da popunimo svih dozvoljenih N kvantnih stanja $\{|\mathbf{k}, s_z\rangle\}$ unutar ***Fermijeve sfere***, zamišljene sfere u k-prostoru na kojoj se nalaze elektroni najviših energija. Primijetimo da degeneracija raste kako raste iznos valnog vektora zbog izraza (2.4).

2.6.1 Fermijev valni vektor

Polumjer Fermijeve sfere je Fermijev valni vektor

$$k_F \equiv \left(3\pi^2 n\right)^{1/3} \tag{2.10}$$

gdje je n elektronska gustoća, $n = N/V$. Fermijev valni vektor $k_F \sim 10^8\,\mathrm{cm}^{-1}$, a de Broglieva valna duljina koja odgovara Fermijevom vektoru je $\lambda \sim 10^{-8}\,\mathrm{cm} = 1\,\text{Å}$.

2.6.2 Fermijeva brzina

$$v_F \equiv \frac{\hbar k_F}{m} \tag{2.11}$$

Fermijeva brzina je $v_F \sim 10^8\,\mathrm{cm\,s}^{-1}$.

2.6.3 Fermijeva energija

Fermijeva energija je naviša jednoelektronska energija u osnovnom stanju

$$\mathcal{E}_F \equiv \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \tag{2.12}$$

Fermijeva energija je $\mathcal{E}_F \sim 1 - 10\,\mathrm{eV}$.

2.6.4 Fermijeva temperatura

$$T_F \equiv \frac{\mathcal{E}_F}{k_B} \tag{2.13}$$

Fermijeva temperatura je $T_F \sim 10^4 - 10^5$ K.

2.6.5 Energija osnovnog stanja

Neka je E_0 energija osnovnog stanja za slobodni elektronski plin. Gustoća energije osnovnog stanja glasi

$$u_0 = \frac{E_0}{V} = \int_{k<k_F} \frac{d^3k}{4\pi^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} = \frac{3}{5} n \mathcal{E}_F \tag{2.14}$$

2.6.6 Prosječna energija po čestici

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F \tag{2.15}$$

2.6.7 Tlak elektronskog plina

$$P = \frac{2}{5} n \mathcal{E}_F \tag{2.16}$$

2.6.8 Modul stlačivosti

$$B = \frac{1}{K} = \frac{2}{3} n \mathcal{E}_F \tag{2.17}$$

gdje je K kompresibilnost. Usporedba s eksperimentom daje dobar red veličine za $B \sim 10^{10}$–10^{12} dyn cm^{-2}.

2.7 Kemijski potencijal

Helmholtzova slobodna energija F je termodinamički potencijal definiran relacijom $F \equiv U - TS$, gdje je U unutrašnja energija, T apsolutna temperatura i S entropija. Za reverzibilni proces u kojem je $T = konst.$ negativna promjena (smanjenje) Helmholtzove energije sustava jednaka je maksmalnom radu kojeg sustav može obaviti, a ako je dodatno i $V = konst.$, Helmholtzova energija se u procesu ne mijenja. Veza Helmholtzove slobodne energije i particijske funkcije Z glasi

$$e^{-F/k_BT} = Z \tag{2.18}$$

Neka promatrani sustav sadrži N čestica i ima slobodnu energiju F_N. Kemijski potencijal definiran je relacijom

$$\mu \equiv F_{N+1} - F_N \tag{2.19}$$

2.7.1 Svojstva kemijskog potencijala u elektronskom plinu

Na apsolutnoj nuli kemijski potencijal podudara se s Fermijevom energijom

$$\lim_{T \to 0} \mu(T) = \mathcal{E}_F \tag{2.20}$$

Za sustave makroskopskog volumena V s velkim brojem čestica N vrijedi

$$F(N,V,T) = Vf(n,T) \tag{2.21}$$

gdje je f gustoća slobodne energije. Tada je

$$\mu = \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_s = -T\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_u \tag{2.22}$$

gdje je $u = U/V$ gustoća unutrašnje energije i $s = S/V$ gustoća entropije.

2.8 Fermi-Diracova razdioba

Fermi-Diracovu raspodjelu f_i interpretiramo kao vjerojatnost zaposjednuća kvatnog stanja i s energijom E_i na temperaturi T. Također, FD raspodjela brojčano daje prosječan broj elektrona u jednoelektronskom stanju i na temperaturi T. Fermi-Diracova razdioba glasi

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i-\mu)}+1} \tag{2.23}$$

gdje je $\beta = 1/k_BT$. U osnovnom stanju, na $T = 0$ sva su stanja ispod Fermijeva nivoa popunjena pa vrijedi

$$\begin{aligned} f_i &= 1\,, \quad \mathcal{E}_i < \mathcal{E}_F \\ &= 0\,, \quad \mathcal{E}_i > \mathcal{E}_F \end{aligned} \tag{2.24}$$

Formula koja se često koristi jer dobro vrijedi i na sobnim temperaturama je

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial f_i}{\partial \mathcal{E}_i} = -\delta(\mathcal{E}_i - \mu) \tag{2.25}$$

2.9 Gustoća stanja

Gustoća stanja $g(\mathcal{E})$ je broj jednoelektronskih stanja u intervalu energija $[\mathcal{E}, \mathcal{E}+d\mathcal{E}]$ po jediničnom volumenu. Drugim riječima, g nam pokazuje kolika je degeneracija energijskog nivoa $\mathcal{E}$. Za slobodni elektronski plin, gustoća stanja dana je formulom

$$\begin{aligned} g(\mathcal{E}) &= \frac{m}{\hbar^2\pi^2}\sqrt{\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2}} = \frac{3}{2}\frac{n}{\mathcal{E}_F}\sqrt{\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_F}}\,, \quad \mathcal{E} > 0 \\ &= 0\,, \quad \mathcal{E} < 0 \end{aligned} \tag{2.26}$$

2.9.1 Gustoća stanja na Fermijevoj razini

$$g(\mathcal{E}_F) = \frac{3}{2}\frac{n}{\mathcal{E}_F} = \frac{mk_F}{\hbar^2\pi^2} \tag{2.27}$$

2.10 Sommerfeldov razvoj

Neka je $H(\mathcal{E})$ analitička funkcija u okolini točke $\mathcal{E} = \mu$ i $f(\mathcal{E})$ FD raspodjela. Može se pokazati da tada vrijedi Sommerfeldov razvoj

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E})\, d\mathcal{E} &= \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E})\, d\mathcal{E} + \sum_{l=0}^{\infty} a_l (k_BT)^{2l} \left.\frac{d^{2l-1}}{d\mathcal{E}^{2l-1}} H(\mathcal{E})\right|_{\mathcal{E}=\mu} \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E})\, d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_BT)^4 H'''(\mu) + O\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^6 \end{aligned} \tag{2.28}$$

gdje su a_l bezdimenzijske konstante reda veličine jedan.

2.11 Toplinska svojstva elektronskog plina

Promatramo slobodni elektronski plin makroskopskog volumena V na temperaturi T. Fermi-Diracova razdioba dana je funkcijom $f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))$.

2.11.1 Gustoća elektrona

Broj vodljivih elektrona se na mijenja s temperaturom pa uz konstantan volumen vrijedi

$$\begin{aligned} n &= \frac{2}{V}\sum_{\mathbf{k}} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \to \int \frac{d^3k}{4\pi^3} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) = \int_0^{\mathcal{E}_F} d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) \end{aligned} \tag{2.29}$$

2.11.2 Gustoća unutrašnje energije

Prema formuli (2.9) vrijedi

$$\begin{aligned} u &= \frac{2}{V}\sum_{\mathbf{k}} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \mathcal{E}(\mathbf{k}) \to \int \frac{d^3k}{4\pi^3} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \mathcal{E}(\mathbf{k}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) \mathcal{E} \end{aligned} \tag{2.30}$$

gdje je $g(\mathcal{E})$ gustoća stanja. Primijetimo da je formula (2.30) općenitija od Sommerfeldovog modela i vrijedi za elektrone koje razmatramo samo u aproksimaciji neovisnog elektrona.

Upotrijebimo li Sommerfeldov razvoj do članova reda T^2, za unutrašnju energiju u možemo pisati

$$u = \int_0^{\mathcal{E}_F} d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) \mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(\mathcal{E}_F) + O\left(T^4\right) \tag{2.31}$$

gdje je prvi član s desne strane u (2.31) jednak gustoći energije osnovnog stanja u_0. Upotrijebimo li eksplicitni izraz za gustoću stanja (2.27) dobijemo

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{4}\frac{n}{\mathcal{E}_F}(k_B T)^2 \tag{2.32}$$

2.11.3 Specifična toplina

Specifična toplina c_V je toplinski kapacitet po jediničnom volumenu. Iz (2.32) slijedi

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_n = \frac{\pi^2}{3} g(\mathcal{E}_F) k_B^2 T \tag{2.33}$$

odnosno iz (2.27) je

$$c_V = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}\right) n k_B \tag{2.34}$$

2.11.4 Specifična toplina metala na niskim temperaturama

Uz elektronski doprinos $\propto T$, metali imaju i doprinos specifičnoj toplini uslijed titranja kristalne rešetke koji je na niskim temperaturama $\propto T^3$ pa za ukupnu niskotemperaturnu specifičnu toplinu možemo pisati

$$c_V = \gamma T + A T^3 \tag{2.35}$$

Eksperimenti pokazuju da Sommerfeldov model daje dobar red veličine za koeficijent γ koji opisuje elektronski doprinos.

2.11.5 Kemijski potencijal

Kemijski potencijal do drugog reda po temperaturi T glasi

$$\mu = \mathcal{E}_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g'(\mathcal{E}_F)}{g(\mathcal{E}_F)} \tag{2.36}$$

što uz gustoću stanja (2.27) postaje

$$\mu = \mathcal{E}_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2\mathcal{E}_F} \right)^2 \right] \tag{2.37}$$

Iz (2.37) zaključujemo da u gotovo svim slučajevima koje ćemo promatrati i za koje $k_B T \ll \mathcal{E}_F$, možemo uzeti da vrijedi

$$\mu \approx \mathcal{E}_F \tag{2.38}$$

2.12 Sommerfeldova teorija električne i toplinske vodljivosti u metalima

Sommerfeldov model daje mnogo bolje rezultate u odnosu na Drudeov model ako se za opis pojave mora koristiti raspodjela elektrona po brzinama. Drudeov model upotrebljava Maxwell-Boltzmanovu, a Sommerfeldov model FD razdiobu. Na primjer, bolji rezultati se dobivaju za srednji slobodni put koji u Sommerfeldovoj teoriji iznose $l = v_F \tau \sim 100\,\text{Å}$ čak i na sobnoj temperaturi jer smo za brzinu elektrona uzeli Fermijevu brzinu v_F , umjesto brzine izračunate pomoću klasične statističke fizike. Slična poboljšanja dobivamo i za toplinsku vodljivost te Seebackov koeficijent zbog toga što uzimamo specifičnu toplinu (2.34), a ne izraz koji daje klasična statistička fizika. Wiedemann-Franzov zakon ostaje gotovo nepromijenjen u odnosu na Drudeovu teoriju

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \tag{2.39}$$

Rezultati za DC i AC vodljivost, Hall koeficijent i magnetootpornost su identični u oba modela. Naime, klasična fizika je dobra aproksimacija sve dok neoređenosti položaja Δx i impulsa Δp elektrona zadovoljavaju relacije

$$\begin{aligned} \hbar k_F &\gg \Delta p \\ \Delta x &\gg r_s \sim 1\,\text{Å} \end{aligned} \tag{2.40}$$

u skladu s relacijama neodređenosti. Klasičan opis nije moguć ako prilikom računanja moramo znati položaj elektrona točno do na prosječan međuelektronski, odnono, međuatomski razmak. Za elektromagnetske valove valnih duljina vidljive svjetlosti je $\lambda \sim 100\,\text{Å}$. Elektromagnetsko polje sporo se mijenja po duljini r_s , praktično je konstantno pa su uvjeti (2.40) dobro ispunjeni. Naprotiv, za rendgenske zrake $\lambda \sim 1\,\text{Å}$ i uvjeti (2.40) nisu ispunjeni.