

## Лекция 9

### 9.1. Классификация твердых тел

Металлы - наиболее распространенный класс материалов. Они составляют более 3/4 всех элементов. Отличительные свойства металлов:

- Металлический блеск, и, стало быть, оптические свойства.
- Электрические свойства - большая электропроводность: при комнатной температуре в чистом состоянии  $\rho = \sigma^{-1} = 1.55$  (Cu) мкОм см, в то время как для полупроводников, например,  $\sim 4.6 \cdot 10^3$  (Ge),  $2.3 \cdot 10^5$  (Si) Ом см, кварц  $\sim 1 \cdot 10^{19}$  ом см.
- Температурная зависимость  $\rho(T)$ :  $d\rho/dT > 0$ .
- Пластичность (напомним устройство ВдВ кривой для металлов)

Различие в физических свойствах обусловлено электронным строением (наличие электронов проводимости, образующих “газ” свободных или почти свободных электронов).

В периодической таблице металлические свойства (в среднем) все менее выражены при движении слева направо и снизу вверх. Т.о., металлы располагаются преимущественно в левой нижней части таблицы. Это следствие того, что потенциал ионизации атомов растет в ряду слева направо и отрыв металлического электрона требует большей энергии. С другой стороны, возможность образования металлической связи возрастает с ростом главного квантового числа.

В грубом приближении, сила связи валентного электрона с атомным остовом (для свободного атома) равна  $F = pe^2/r^2$ , где  $p$  - номер группы, а  $r$  - ат. радиус. Т.о., потенциал ионизации падает при продвижении по таблице справа налево и сверху вниз.

Резкую границу между металлами и неметаллами провести невозможно. Если все элементы первых трех групп, за исключением H и B, а также все элементы переходных групп являются металлами, а все галогены и благородные газы - неметаллами, то в IV-VI группах имеются как неметаллические элементы - диэлектрики (C в алмазной модификации, N, P, As, O, S), так и элементы по свойствам промежуточные между металлами и неметаллами (Si, Ge,  $\alpha$ -Sn, Se, Te, Sb, Bi), и, наконец, металлические элементы ( $\beta$ -Sn и Pb). Многие из неметаллических элементов, переходят в металлы при высоком давлении (H).

Структура металлических элементов. Валентные электроны в металле принадлежат всему кристаллу. Это определяет близкую к сферической симметрию силовых полей в металлических кристаллах, высокую симметрию и компактность структур большинства моноатомных металлических элементов. Наиболее распространены среди металлов гпу и гцк решетки с координационным числом  $z = 12$  и оцк решетка с  $z = 8$ .

Периодический закон проявляется и в строении металлов. Все щелочные металлы имеют оцк решетку (в норм. усл.), благородные металлы (Cu, Ag, Au) - гцк. Металлы II группы с достроенными внутренними электронными оболочками (Be, Mg, Zn, Cd) имеют гпу решетку. У Hg, наиболее тяжелого элемента II-й группы с заполненными внутренними оболочками, простая ромбоэдрическая решетка с к.ч. = 6. Два из металлов 2-й группы, у которых внутренняя оболочка не заполнена, - Ca и Sr - имеют гцк решетку, но Ca при  $T = 450^\circ\text{C}$  превращается в  $\beta$ -модификацию с гпу решеткой, а в присутствии некоторых примесей имеет оцк решетку.

Области образования определенных структур расположены в таблице почти вертикально, т.е. определенная кристаллическая структура соответствует примерно одинаковому числу  $s+d$ -электронов/атом. В конце первой переходной группы (Mn, Fe, Co) это правило не соблюдается.

Прочность связи металлических структур. Мерой связи атомов в решетке можно считать упругие константы, теплоту сублимации, температуру плавления. Если рассматривать нормальные металлы, то в пределах одной группы таблицы с увеличением ат. номера все характеристики прочности связи уменьшаются. Но при приближении к переходной группе четкая картина нарушается. В V-й группе и далее все характеристики уже растут с увеличением ат. номера. В группе благородных металлов характеристики практически неизменны, но в группе 2Б (Zn, Cd, Hg)  $\chi$ -ки уменьшаются с ростом ат. радиуса.

Итак, в пределах группы в таблице прочность связи у нормальных металлов уменьшается с ростом  $Z$  и  $R_{\text{ат}}$ , а у переходных металлов, начиная с V-группы прочность связи возрастает с увеличением  $Z$ , несмотря на увеличение  $R_{\text{ат}}$ . Это связано с участием  $d$ -электронов в межатомном взаимодействии.

## 9.2. Модель свободных электронов (МСЭ)

МСЭ - теория свободных электронов (не взаимодействующих с ионными остатками). Это крайняя идеализация - взаимодействие с ионами всегда присутствует. МСЭ дает удивительно хорошее описание для многих процессов. В модели СЭ считается также, что электроны не взаимодействуют друг с другом. Начала теории МСЭ - Друде и Зоммерфельд.

**Теория металлов Друде (1900г.)** - теория свободных электронов в рамках классической физики. Электроны только испытывают столкновения с ионами.

Основные предположения:

1) Газ независимых электронов. В интервалах между столкновениями не учитывается взаимодействие электронов с другими электронами и ионами. В отсутствие электромагнитных внешних полей электрон движется по прямой с постоянной скоростью до очередного столкновения. В присутствии внешних полей, электрон движется в соответствии с воздействием только этих полей, пренебрегая сложными дополнительными полями, порождаемыми другими электронами и ионами.

2) Столкновения - мгновенные события, внезапно меняющие скорость электронов. Друде предполагал отталкивание от сердцевин непроницаемых ионов.

3) В единицу времени электрон испытывает столкновение с вероятностью  $W \sim 1/\tau$ . За время  $dt$  -  $W \sim dt/\tau$ .

$\tau$ - время релаксации, не зависит от положения электрона и его скорости.

4) Электрон приходит в состояние теплового равновесия со своим окружением благодаря столкновениям. Столкновения поддерживают локальное термодинамическое равновесие: скорость электрона после столкновения не зависит от скорости до того, направлена случайным образом, соответствует температуре в данной локальной области.

Что дает теория Друде?

Энергия связи. Электростатическая энергия.

$$U_{es} = 1/2 Z^{*2} e^2 / r_0 \alpha, \quad (9.1)$$

где  $r_0$  - радиус сферы атомного объема,  $\alpha = -(1.6 - 1.8)$  - постоянная Маделунга.

Для Na и K:  $U_{es} = -6.2$  и  $-5.0$  эВ/атом ( $Z^* = 1$ ,  $r_0(\text{Na}) = 2.08 \text{ \AA}$ ,  $r_0(\text{K}) = 2.57 \text{ \AA}$ ).  
Энергии связи за вычетом энергии ионизации ( $U_{es} - U_1$ ) =  $-1.05$  и  $-0.67$  эВ/ат.

Т.е. для некоторых металлов количественное согласие оценок энергии связи с экспериментальными данными, однако, это количественное согласие не очень надежно, поскольку не учитывается потенциал отталкивания.

Статическая электропроводность металлов. Теория Друде позволяет объяснить закон Ома - пропорциональность тока через проводник и падения напряжения вдоль проводника:  $V = IR$  и оценить величину сопротивления. Удельное сопротивление  $\rho$  (или удельная проводимость  $\sigma = 1/\rho$ ) - коэффициенты пропорциональности между  $\mathbf{E}$  в некоторой точке и плотностью тока  $\mathbf{j}$ . Плотность тока - это к-во заряда в ед. времени через ед. площади. Т.е.  $\mathbf{j} = -nev$ , получаемое электроном ускорение  $dv/dt = -e\mathbf{E}/m$ , средняя скорость  $v_{cp} = -e\mathbf{E}\tau/m$ , плотность электронов  $n$ , следовательно,

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}; \sigma = ne^2\tau/m \quad (9.2)$$

где  $\tau$ - время релаксации. Зная  $\rho$  можно оценить из эксперимента  $\tau$ :

$$\tau = m/\rho ne^2. \quad (9.3)$$

Через длину свободного пробега:  $\lambda = v_{cp}\tau$ ,  $v_{cp} = (3k_B T/m)^{1/2} \sim 10^7$  см/с- в соответствии с законами классической статистики. Тогда:

$$\sigma = \rho^{-1} = ne^2\lambda/(mv_{cp}) = ne^2\lambda/[2(3k_B Tm)^{1/2}].$$

Согласно таким наивным оценкам получаем для длины пробега примерно 10А, в противоречии с экспериментом, в котором длина пробега может достигать мм.

### Закон Видемана-Франца. Теплопроводность металлов.

Наиболее впечатляющим успехом модели Друде явилось объяснение эмпирического закона Видемана и Франца (1853г.). Этот закон утверждает, что отношение теплопроводности к электропроводности,  $\kappa/\sigma$ , для большинства металлов прямо пропорционально температуре, причем коэффициент пропорциональности с достаточной точностью одинаков для всех металлов. Эта закономерность видна из таблицы 1.2, где приведены экспериментальные значения чисел Лоренца  $\kappa/\sigma T$ .

Таблица 9.2. Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности и числа Лоренца

Эл-т	$\kappa$ , Вт/смК, 273К	$\kappa/\sigma T$ , $10^{-8}$ ВтОм/К <sup>2</sup> , 273К	$\kappa$ , Вт/смК, 373К	$\kappa/\sigma T$ , $10^{-8}$ ВтОм/К <sup>2</sup> , 373К
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.1	2.32	3.1	2.36

В модели Друде предполагается, что основная часть теплового потока в металле переносится электронами проводимости (металлы проводят тепло лучше, чем диэлектрики!). Поток тепла пропорционален (и противоположно направлен) градиенту температуры

$$J_q = - \kappa \nabla T. \quad (9.7)$$

Коэффициент пропорциональности  $\kappa$  называют коэффициентом теплопроводности. Рассматривая одномерный случай с уменьшающейся вдоль  $x$  температурой получаем поток тепла

$$J_q = (1/2)nv_x[E(T[x-v\tau]) - E(T[x+v\tau])],$$

где  $E(x)$  - средняя энергия электронов в точке  $x$ .

Если изменение температуры на расстоянии длины свободного пробега  $\lambda = v\tau$  мало, то

$$J_q = nv_x^2 \tau dE/dT [-dT/dx].$$

Поскольку  $\langle v_x^2 \rangle = 1/3 v^2$  и  $ndE/dT = (N/V)dE/dT = (dU/dT)/V = C_v$ , где  $U$  - свободная энергия,  $C_v$  - электронная удельная теплоемкость, то имеем

$$J_q = 1/3 v^2 \tau C_v (-\nabla T) \quad (9.8)$$

или

$$\kappa = 1/3 v^2 \tau C_v = 1/3 \lambda v C_v. \quad (9.9)$$

Поделив на выражение для электропроводности, получаем

$$\kappa/\sigma = 1/3 C_v m v^2 / (n e^2). \quad (9.10)$$

В рамках классического идеального газа Друде полагал  $1/2 m v^2 = 3/2 k_B T$  и  $c_v = 3/2 n k_B$ . Это дает

$$\kappa/\sigma = 3/2 (k_B/e^2)^2 T. \quad (1.11)$$

Т.е.,  $\kappa/\sigma T$  зависит только от фундаментальных постоянных в полном соответствии с законом В-Ф. Величина  $\kappa/(\sigma T) \sim 1 \cdot 10^{-8}$  Вт Ом/К<sup>2</sup> вдвое меньше экспериментальных значений. [В первоначальном варианте Друде ошибся в два раза в электропроводности, поэтому найденное им значение  $\kappa/(\sigma T) \sim 2.22 \cdot 10^{-8}$  Вт Ом/К<sup>2</sup>, казалось в превосходном согласии с экспериментом.]

### Эффект Холла.

К проводнику, расположенному, например, вдоль оси  $x$ , приложено эл. поле  $E_x$ , вызывающее эл. ток  $j_x$ , а вдоль оси  $z$  - магнитное поле  $H$ , отклоняющее электроны в отрицательном направлении  $y$  за счет силы Лоренца  $\mathbf{F}_L = -e/c[\mathbf{v}\mathbf{H}]$ .

Скапливаясь на границе проводника в направлении  $y$  электроны будут создавать электрическое поле, противодействующее накоплению заряда. В равновесии это поле должно скомпенсировать силу Лоренца, поэтому

$$-neE_y = j_x H/c \text{ или } E_y = R_H j_x H, \quad (9.12)$$

где

$$R_H = E_y / H j_x = -1/nec. \quad (9.13)$$

Т.е., коэффициент Холла должен быть отрицательным и не зависеть от каких-либо параметров, за исключением концентрации носителей.

Измерения (чистые вещества, низкие температуры) показали, что найденные из эксперимента величины  $n$  для щелочных (одновалентных) металлов близки к  $n_0$ , соответствующей 1-му электрону на атом; у благородных металлов (также одновалентных) к  $n/n_0 = 1.3-1.5$ ; у двухвалентных Be и Mg - (0.2-0.4) (т.е -  $R_H$  - имеет положительное значение!). Кроме того, измерения выявили для ряда металлов зависимость  $R_H$  от величины магнитного поля.

Например, у трехвалентных Al и In  $R_H$  - меняет знак так, что при достаточно сильных магнитных полях  $n/n_0 = -0.3$ .

Т.о., измерения показали, что модель Друде не объясняет для ряда металлов отличие измеренного значения  $n$  от  $n_0$ , соответствующему валентности, положительного знака  $R_H$  для некоторых металлов (в этой модели положительного знака вообще не может быть!), не согласуется с обнаруженной зависимостью  $R_H$  от  $H$ .

### Теплоемкость в модели Друде

Согласно классической статистике, для газа свободных электронов, на каждую степень свободы должна приходиться энергия  $k_B T/2$ . Это означает, что теплоемкость как производная энергии по температуре, должна быть равна

$$C = \delta U / \delta T = 3/2 k_B . \quad (9.14)$$

Экспериментальные данные существенно расходятся с предсказаниями модели. Теплоемкость электронной подсистемы оказалась зависящей от температуры (пропорционально  $T$ ), причем ее величина, например, при комнатной температуре меньше предсказываемой на два порядка.

### Резюме

Модель свободных электронов Друде, несмотря на явную упрощенность, оказалась в состоянии качественно объяснить некоторые экспериментальные данные по энергии связи, электропроводности (щелочных металлов), теплопроводности, закон Видемана-Франца, и т.д. Однако, при сопоставлении с экспериментальными данными выявились и существенные расхождения: положительный знак коэффициента Холла, зависимость магнитосопротивления от величины магнитного поля, температурные зависимости характеристик и т.д.

## **9.3. Теория металлов Зоммерфельда –**

*квантовая модель газа свободных и независимых электронов со статистикой Ферми.*

Вместо Максвелл-Больцмановского распределения по скоростям электронов

$$f_B(\mathbf{v}) = n(m/2\pi k_B T)^{3/2} \exp(-mv^2/2k_B T) \quad (9.15)$$

используется распределение Ферми-Дирака:

$$f(\mathbf{v}) = (m/\hbar)^2 / (4\pi^3) \{ \exp[(mv^2/2 - k_B T_0)/k_B T] + 1 \}^{-1}. \quad (9.16)$$

Здесь  $T_0$  выбирают из условия нормировки  $n = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v})$  и составляет обычно десятки тысяч градусов. В другой записи,

$$f(E) = 1 / \{ \exp[(E - \mu)/k_B T] + 1 \}. \quad (9.17)$$

где  $\mu$  - *химический потенциал*, величина, зависящая от энергии (очень слабо!) и определяется из условия, чтобы полное число частиц =  $N$ . При абсолютном нуле ( $T = 0$ )  $\mu = E_F$  - энергии Ферми, т.е. энергии наиболее высокого заполненного уровня. При всех температурах  $f(E) = 1/2$  при  $E = \mu$ . При  $E - \mu \gg k_B T$  распределение Ферми переходит в больцмановское или максвелловское распределение  $f(E) = \exp[(\mu - E)/k_B T]$ .

Уравнение Шредингера для свободных электронов. Граничное условие Борна-Кармана.

В отсутствие взаимодействия одноэлектронная волновая функция, соответствующая энергии  $E$ , удовлетворяющая уравнению Шредингера

$$-(\hbar^2/2m) \nabla^2 \psi = E \psi(\mathbf{r}) \quad (9.18)$$

и периодическими граничным условиям Борна-Кармана

$$\psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z); \quad \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z); \quad \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z); \quad (9.19)$$

Решение волнового уравнения называют *орбиталями*. Оно имеет вид плоской волны

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (1/V)^{1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}); \quad (9.20)$$

при этом энергия электронов

$$E(\mathbf{k}) = (\hbar\mathbf{k})^2 / 2m, \quad (9.21)$$

где  $\mathbf{k}$  - любой вектор, не зависящий от пространственных координат, так что  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ,  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m = \hbar \mathbf{k}/m$ . Соответственно, энергия электрона может быть записана в привычном классическом виде

$$E = p^2/2m = mv^2/2. \quad (9.22)$$

Величину  $\mathbf{k}$  можно интерпретировать как волновой вектор плоской волны, поскольку плоская волна  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  имеет постоянное значение на любой плоскости переменной  $\mathbf{k}$  и является периодической функцией в направлениях параллельных  $\mathbf{k}$ . Соответствующая  $\lambda = 2\pi/k$  -длина волны де Бройля. Собственные значения  $\mathbf{k}$ :  $k_i = 2\pi n_i/L$ , где  $i = x, y, z$  и  $n_i =$  целые числа. Плотность уровней в  $k$ -пространстве:  $1/(2\pi/L)^2$  или  $V/(2\pi)^3$ . В основном (с  $T = 0$ ) состоянии система из  $N$  электронов заполняет сферу в  $k$ -пространстве радиусом  $k_F$  (сфера Ферми, если не сфера, то - не наименьшее состояние!)

$$4/3 \pi k_F^3 = N/2 (2\pi/L)^3$$

Откуда для волнового вектора Ферми получаем

$$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} = (3\pi^2/\Omega)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (9.23)$$

где  $\Omega = 1/n = L^3/N = V/N$  -объем, приходящийся на один электрон. Нередко этот объем представляют в виде сферы радиуса  $r_s = (3\Omega/(4\pi))^{1/3} = (3/(4\pi n))^{1/3}$  и тогда

$$k_F = (3\pi^2/(4/3\pi r_s^3))^{1/3} = 1/r_s (9\pi/4)^{1/3} = 1.92/r_s = 3.63/(r_s/a_0) 1/\text{А}, \quad (9.24)$$

где  $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529 \cdot 10^{-8}$  см - борковский радиус.

$$v_F = (\hbar k_F/m) = (\hbar/m) (3\pi^2/\Omega)^{1/3} = (\hbar/m)(3\pi^2 n)^{1/3} = 4.20 \cdot 10^8/(r_s/a_0) \text{ см/с}. \quad (9.25)$$

Учитывая, что  $a_0 = \hbar^2/me^2$ , энергию Ферми часто записывают в виде

$$E_F = (\hbar k_F)^2/2m = (e^2/2a_0) (k_F a_0)^2 = R_\Psi (k_F a_0)^2, \quad (9.26)$$

где  $R_\Psi = e^2/2a_0 = 13.6$  эВ - постоянная Ридберга, представляет собой энергию связи основного состояния атома водорода. Поскольку  $k_F a_0 \sim$  единицы, то энергия Ферми по порядку величины соответствует энергии связи в атоме. Для практических оценок:

$$E_F = 50.1 \text{ эВ}/(r_s/a_0)^2. \quad (9.27)$$

Поскольку  $E_F = (\hbar^2/2m) (3\pi^2 N/V)^{2/3}$  то полное число орбиталей с энергиями  $< E$ :

$$N = (V/3\pi^2) (2m\varepsilon/\hbar^2)^{3/2}. \quad (9.28)$$

Отсюда плотность состояний ( число одноэлектронных орбиталей на единичный интервал энергии в единице объема):

$$g(E) = dn/dE = (1/2\pi^2) (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}. \quad (9.29)$$

Или по другому,

$$\ln(n=N/V) = 3/2 \ln E + \text{const}; \quad dN/N = 3/2 dE/E.$$

Следовательно,

$$g(E) = dn/dE = 3/2 n/E. \quad (9.30)$$

Чаще всего интересует плотность уровней на границе Ферми, как и другие характеристики электронов в этой области. Из предыдущего видно, что в пределах фактора порядка единицы, плотность орбиталей в области энергии Ферми = полному числу фермиевских электронов, деленному на энергию Ферми.

Чтобы рассчитать энергию, приходящуюся на один фермиевский электрон, для полной энергии ф. электронов в некотором объеме  $V$  запишем

$$U = 2 \sum_{k < k_F} (\hbar^2/2m) k^2. \quad (9.31)$$

Поскольку объем  $k$ -пространства, приходящийся на одно разрешенное значение  $\mathbf{k}$ ,  $\Delta\mathbf{k} = 8\pi^3/V$ , то умножая обе части ур-я на  $\Delta\mathbf{k}$  и переходя к интегрированию, получаем

$$U 8\pi^3/V = 2\hbar^2/2m \int_{k < k_F} d\mathbf{k} k^2 = 8\pi \hbar^2/2m k_F^5/5, \quad (9.32)$$

т.е.  $U/V = (1/\pi^2) \hbar^2 k_F^5/10m$ . Чтобы найти  $U/N$ , т.е. энергию основного состояния в расчете на один электрон, необходимо поделить на  $N/V = k_F^3/3\pi^2$ , что дает

$$U/N = 3/10 \hbar^2 k_F^2 / m = 3/5 E_F. \quad (9.33)$$

Этот результат можно записать как

$$U/N = 3/5 k_B T_F, \quad (9.34)$$

где  $T_F$  - температура Ферми определяется соотношением

$$T_F = E_F / k_B = 58.2 / (r_s / a_0)^2 \cdot 10^4 \text{ К}. \quad (9.35)$$

Т.о., температура основного состояния  $\sim 10^4 - 10^5$  К, а не нуль как это следовало бы из теории классического газа!!!

### Характеристики фермиевских электронов для стандартного металла Пиппарда.

Стандартный металл Пиппарда - одновалентный металл с плотностью электронов  $6.0 \cdot 10^{22}$  в  $1 \text{ см}^3$ . Отсюда,

$$\begin{aligned} k_F &= (3 \pi^2 / \Omega)^{1/3} = (3 \pi^2 n)^{1/3} = 1.21 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}, \\ v_F &= (\hbar k_F / m) = (\hbar / m) k_F = (\hbar c^2 / m c^2) (3 \pi^2 n)^{1/3} = [6.6 \cdot 10^{-16} \text{ эВ с} \\ &\quad (3 \cdot 10^{10} \text{ см/с})^2 / 0.511 \cdot 10^6 \text{ эВ}] k_F = \\ &= 1.16 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} k_F = 1.40 \cdot 10^8 \text{ см/с}, \text{ (заметим, что } v_F > 0.1 c \text{ при } T=0 \text{ !)}, \\ p_F &= \hbar k_F = 12.75 \cdot 10^{-20} \text{ дин с}, \\ E_F &= (\hbar k_F)^2 / 2m = (\hbar^2 / 2m) k_F^2 = (\hbar c)^2 / (2m c^2) k_F^2 = \\ &= [(6.6 \cdot 10^{-16} \text{ эВ с } 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с})^2 / (2 \cdot 0.511 \cdot 10^6 \text{ эВ})] k_F^2 = 3.836 \cdot 10^{-16} \text{ эВ см}^2 k_F^2 = \\ &\quad 5.62 \text{ эВ}, \end{aligned}$$

Температура Ферми

$$T_F = E_F / k_B = 64 \cdot 700 \text{ К}.$$

### Что дала теория Зоммерфельда?

Использование статистики Ферми-Дирака влияет лишь на те предсказания модели Друде, для получения которых необходимо знать распределение электронов по скоростям.

### -Термодинамические свойства электронного газа.

В частности, теория Зоммерфельда дает линейную зависимость теплоемкости от температуры (вклад электронной подсистемы)

$$C_v = (\partial u / \partial T)_n = \pi^2 / 3 k_B^2 T g(E_F), \quad (9.36)$$

где  $g(E_F) = 3/2 n/E_F$  - плотность состояний на уровне Ферми.  
 Это соответствует экспериментальной зависимости

$$C_v = \gamma T + AT^3 \quad (9.37)$$

в области низких температур. Теория Зоммерфельда позволяет оценить величину  $\gamma$

$$\gamma = 1/2 \pi^2 R Z^* / T_F = 0.169 Z(r_s/a_0)^2 10^{-4} \text{ кал моль}^{-1} \text{ К}^{-2}. \quad (9.38)$$

Оценка хороша для щелочных и благородных металлов, для остальных - большой разброс отклонений.

-Средняя длина пробега.

Величина  $1/\tau$ , частота столкновений электрона, не зависит от энергии, но длина свободного пробега

$$\lambda = v_F \tau = (r_s/a_0)^2 / \rho \sim 92 \text{ \AA}, \quad (9.39)$$

где  $v_F = 4.2 \cdot 10^8 / (r_s/a_0) \text{ см/с}$ ,  $\tau = (0.22/\rho, \text{ мкОм см})(r_s/a_0)^3 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\rho$ , мкОм см.  
 Поскольку  $\rho$  от 1 до 100 мкОм см,  $r_s/a_0$  от 2 до 6, то даже при комнатной температуре длина свободного пробега может быть порядка сотни ангстрем.

Теплопроводность. Для оценки теплопроводности воспользуемся классической оценкой

$$\kappa = 1/3 v^2 \tau C_v, \quad (9.40)$$

взяв, вместо среднего квадрата классической тепловой скорости  $\sim k_B T$ , значение  $v_F^2 = 2E_F/m$ . Получаем

$$\kappa / \sigma T = \pi^2 / 3 (k_B/e)^2 = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт Ом/К}^2. \quad (9.42)$$

Это соотношение оказывается довольно точным.

### Недостатки модели свободных электронов

Помимо того, что МСЭ не объясняет положительного знака коэффициента Холла, зависимости характеристик от температуры, зависимости величин, частности,  $R_H$  от величин магнитных и электрических полей и от ориентации образцов, она не объясняет: оптических свойств (цвет металлов), величину кубического члена в теплоемкости. Имеется и ряд принципиальных трудностей: чем определяется число электронов проводимости? Почему некоторые элементы не являются металлами?