

第四章 金属自由电子论

- 4. 1 经典自由电子论 (Drude-Lorentz)
- 4. 2 量子自由电子论 (Sommerfeld)
- 4. 3 金属的热容和顺磁磁化率
- 4. 4 金属的电导率和热导率
- 4. 5 金属的热电子发射和接触电势
- 4. 6 金属的交流电导率和光学性质
- 4. 7 自由电子模型的局限性

参考: 阎守胜书 第一章
黄昆 书 6.1,6.2 p275
Kittel 8版第6章

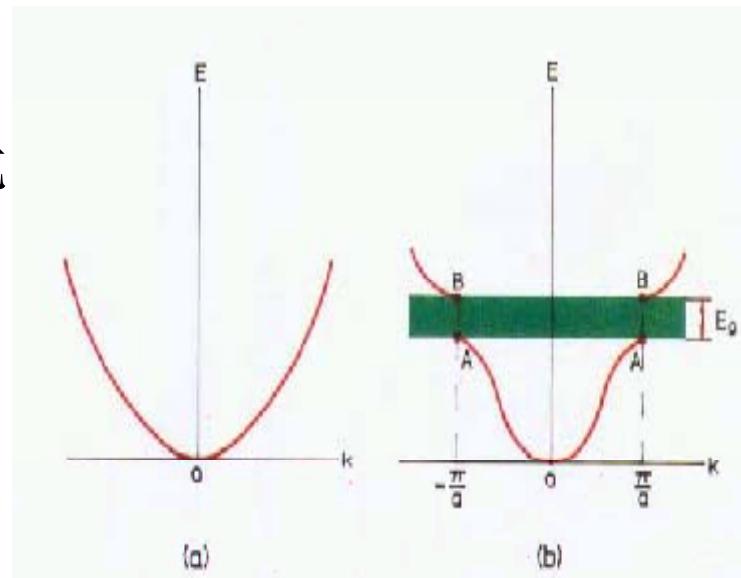
真空中自由电子的色散关系？

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}.$$

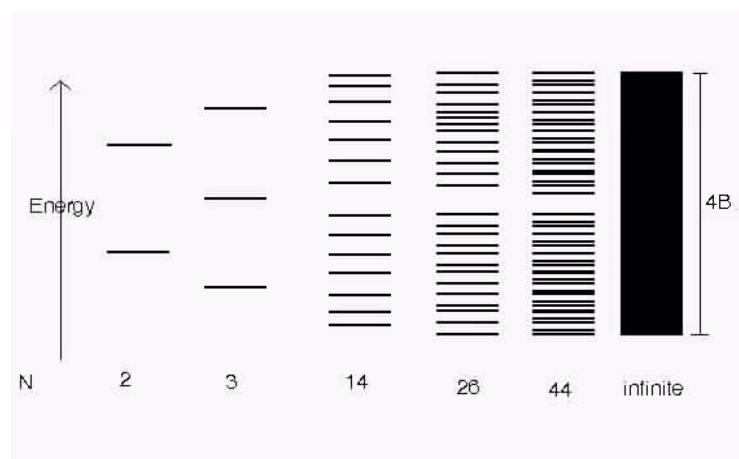
固体物理的核心理论之一：能带论

能带论的两种理解：

1、近自由电子图像 + 周期势的微扰

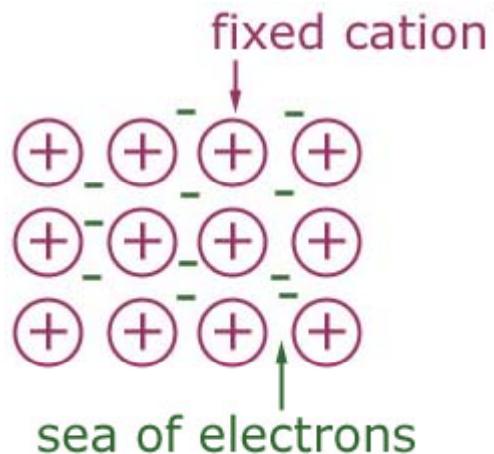


2、紧束缚近似（原子轨道线形叠加）



金属晶体

金属中的价电子离开了原来的原子,变成了在全晶体中运动的自由电子,这些电子也被称为自由电子气。(free electron gas)



对于金属体系而言，原子核对于电子的束缚非常弱，周期性势场可以忽略，金属体系中的电子是最接近自由电子的。

Screening effects (屏蔽作用)：由于电子可以自由运动，因此金属中的静电场变得非常弱

金属的性质：观察和实验得到的认识

1. 高电导率 σ ；在一定温度以上 σ 反比于温度 T 。

$\sigma(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	绝缘体	半导体	金 属
室温下	10^{-16}	$10^{-4} \sim 10^{+5}$	$10^6 \sim 10^8$

2. 等温条件下，服从欧姆定律： $J = \sigma E$

3. 高热导率 κ 。在足够高的温度下热导率与电导率之比等于一个普适常数乘以温度。

$$\text{Wiedemann-Franz 定律 : } LT = \frac{\kappa}{\sigma} \quad \text{或: } L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

4. 载流子浓度与温度无关；

5. 在可见光谱区有几乎不变的强的光学吸收；反射率大或者说有金属光泽。

6. 有良好的延展性，可以进行轧制和锻压。

关于金属的理论必须以全面而自洽地解释上述性质为准。

成功的固体理论都是抓住物理本质的合理近似。自由电子模型是固体理论的最早尝试

1897年Thomson发现电子



1900年Drude将气体分子的经典统计理论运用于金属，提出用自由电子气的模型解释金属导电：**电子在金属中行为类似于理想气体**



Lorentz假设自由电子的运动速度服从Maxwell-Boltzman分布，由此解释了 Wiedemann-Franz 定律. 由 $\kappa/\sigma = LT$

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$



经典模型在解释金属比热、顺磁磁化率等多种金属性质时出现失败



1927年Sommerfeld（索末菲）改用量子理论校正自由电子模型并取得成功

Drude 模型：金属可以看作自由电子组成的理想气体

1、自由电子近似：忽略电子和离子实之间的相互作用，相对于离子实而言，电子是自由的，其运动范围仅因存在表面势垒而限制在样品内部。这相当于将离子实系统看成是保持体系电中性的均匀电荷背景，类似于凝胶，也称为凝胶模型（Jellium model），由于正电荷均匀分布，施加在电子上的电场为零，对电子并无作用。

2、独立电子近似：忽略电子和电子之间的相互作用。

由于金属中的电子具有很大自由度，并具有屏蔽效应，同时由于电子的泡利不相容原理，这两个近似是相对合理的。

- Drude Model 中的唯一的参量：电子密度（浓度）

$$n = N_A \times \frac{Z\rho_m}{A} = 6.022 \times 10^{23} \times \frac{Z\rho_m}{A}$$

其中 N_A 是 Avogadro 常数， Z 是每个原子贡献的价电子数目， ρ_m 是金属的质量密度 (kg/m^3)， A 是元素的原子量。

我们要注意到：对于金属， **n 的典型值为 $10^{29}/\text{m}^3$** 。这个值要比理想气体的**密度高上千倍**。如果将**每个电子平均占据的体积等效成球体**，其**等效球半径**：

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3 \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \sim 10^{-10} \text{ m}$$

补充知识：微观粒子尺寸习惯上常用玻尔半径（Bohr radius）做单位：

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.0529 \text{ nm}$$

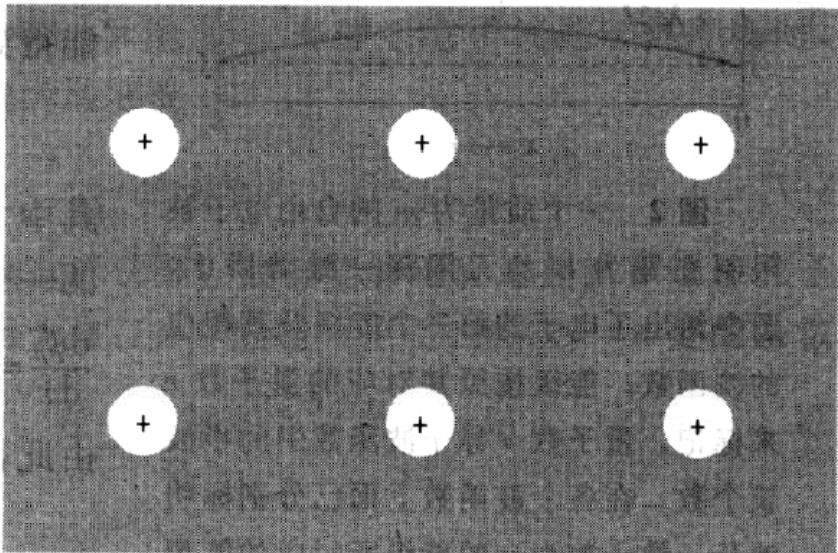
大多数金属自由电子的 r_s / a_0 在 2 和 3 之间，

碱金属自由电子的 r_s / a_0 在 3 到 6 之间。

例如 Cu 的 $n = 8.47 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ $\frac{r_s}{a_0} = 2.67, r_s = 0.141 \text{ nm} \sim 1.4 \text{ \AA}$

注意： r_s 不是电子自身大小！是它在晶体中可以占有的平均空间。那么密集的电子依然有高度的自由，从经典观点看是难以理解的。

简单金属Na的晶体模型图：



金属Na: bcc 点阵 $a = 4.225 \times 10^{-10} \text{m}$,

自由 Na^+ 离子的半径为: $0.98 \times 10^{-10} \text{m}$;

因此离子实仅占晶体体积的10.5%。

这里和Kittel 8版p97计算不同。

$$\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = 10.5\%$$

$$\frac{(0.98)^3}{(1.83)^3} \approx 15\%$$

图1 钠金属晶体模型示意图。原子实为 Na^+ ，它们浸没在传导电子海中。传导电子来源于自由原子中的3s价电子。原子实有10个电子，它们的组态为 $1s^2 2s^2 2p^6$ 。在碱金属中，原子实只占晶体总体积中较小的一部分（约15%）。但在贵金属（Cu、Ag、Au）中原子实相对较大，以至于可能相互接触。在室温下常见的晶体结构：碱金属为体心立方，贵金属为面心立方。

Cu: fcc $a = 3.61$

金属中 $r = 1.28$

离子实占体积的 75%

数据取自Kittel书

哪里有电子的自由？！
所以当时是大胆假设

Wiedemann-Franz 定律的解释:

电磁学中曾给出按Drude自由电子模型导出了电导率表达式，解释了欧姆定律：

$$\sigma = \frac{ne^2 \bar{l}}{2mv}$$
 这里， \bar{l} 是平均自由程，即两次碰撞之间的平均行程， \bar{v} 是平均热运动速度。

按照气体分子运动论，电子对热导率的贡献应为：

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \bar{v} \bar{l}$$
 根据经典理论，有： $E = \frac{1}{2} mv^{-2} = \frac{3}{2} k_B T$
 $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} nk_B$ $v^{-2} = \frac{3k_B T}{m}$ 代入下式

于是：
$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3} \frac{3}{2} nk_B \bar{v} \bar{l}}{\frac{ne^2 \bar{l}}{2mv}} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT \approx \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

$$L = 2.23 \times 10^{-8} \text{ Watt}\cdot\text{ohm}\cdot\text{K}^{-2} \approx \text{实验值 } (\text{volt}/\text{kelvin})^2$$

TABLE 3-1 ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND LORENZ NUMBER FOR SOME METALLIC ELEMENTS*

Metal	T = 100K		T = 273K	
	Electrical Conductivity (ohm ⁻¹ m ⁻¹)	Lorenz Number (volt/kelvin) ²	Electrical Conductivity (ohm ⁻¹ m ⁻¹)	Lorenz Number (volt/kelvin) ²
	σ	$L = (\kappa_e/\sigma T)$	σ	$L = (\kappa_e/\sigma T)$
Copper	2.9×10^8	1.9×10^{-8}	6.5×10^7	2.3×10^{-8}
Gold	1.6×10^8	2.0×10^{-8}	5.0×10^7	2.4×10^{-8}
Zinc	6.2×10^7	1.8×10^{-8}	1.8×10^7	2.3×10^{-8}
Cadmium	4.3×10^7	2.1×10^{-8}	1.5×10^7	2.4×10^{-8}
Aluminum	2.1×10^8	1.5×10^{-8}	4.0×10^7	2.2×10^{-8}
Lead	1.5×10^7	2.0×10^{-8}	5.2×10^6	2.5×10^{-8}
Tungsten	9.8×10^7	2.8×10^{-8}	2.1×10^7	3.0×10^{-8}
Iron	8.0×10^7	3.1×10^{-8}	1.1×10^7	2.8×10^{-8}

* Values for σ are taken from G. T. Meaden, *Electrical Resistance of Metals* (Plenum Press, 1965). Thermal conductivity data from *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, 3rd edition, 1971) then permits calculation of the Lorenz number.

高纯Cu的热导率和电导

率的温度依赖性：

温度 $T \uparrow$

电导率 $\sigma \downarrow$

热导率 $\kappa \downarrow$

Lorentz常数的变化

(在一定温区内是常数)

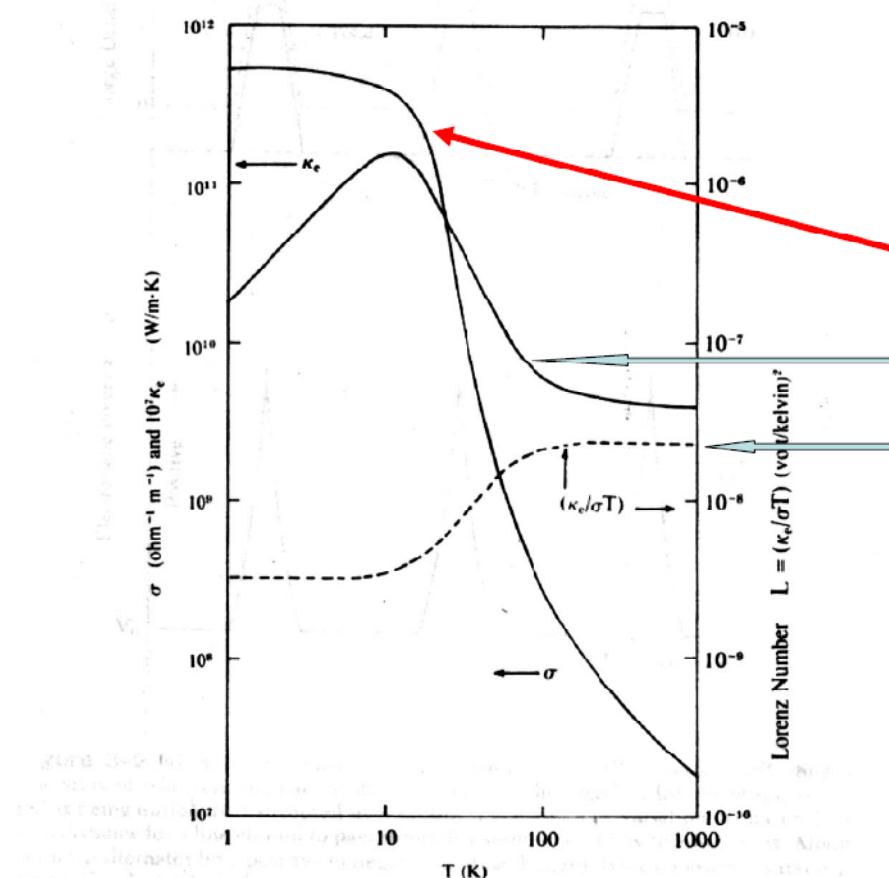


Figure 3-1 Temperature dependence of the electrical conductivity σ and the electronic thermal conductivity κ_e for highly pure copper.

Wiedemann-Franz 定律

$$LT = \frac{K}{\sigma}$$

Lorentz常数

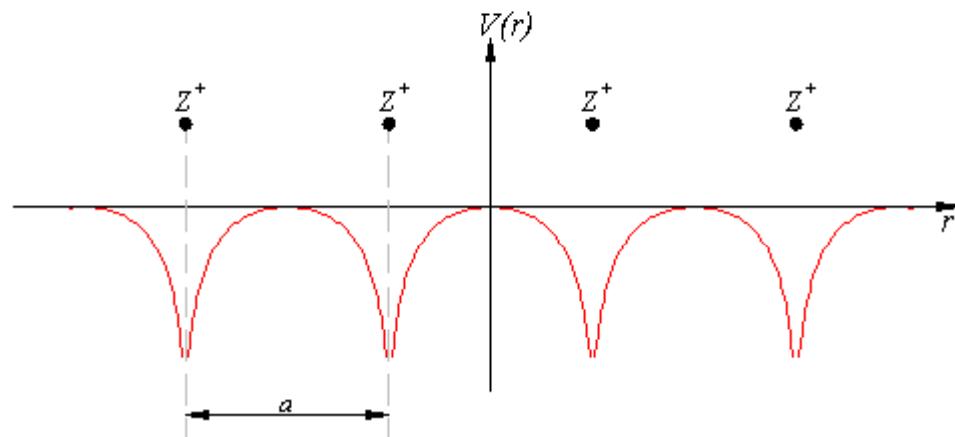
虽然按照经典统计，近似给出了 Lorentz 常数数值，但其中给出的电子热容数值在实验中却观察不到，高温下金属的热容数值只相当于 Dulong-Petit 数值 ($C_V = 3Nk_B$)，即只看到晶格对热容的贡献，却看不到电子应有的贡献， $C_e = \frac{3}{2}nk_B \sim C_V$ 这个矛盾突出暴露了经典理论的不足。即：自由电子对电导贡献是明显的，但却看不到它对热容和磁化率应有的贡献。

但是实验上完全证实了金属中自由电子的存在，Tolman 使一块金属快速的往复运动，可以测到交变电流的产生，这显然是因为运动中电子具有惯性造成的，用这个实验测出的荷质比与阴极射线测出的电子荷质比相当，从而证实了金属中的载流子就是自由移动的电子。

这个无法调和的矛盾在量子力学诞生后才得以正确解决。服从量子规律的自由电子即可以同时和谐的解释上述性质。

经典理论的另一个困难是不能解释平均自由程。按照经典理论分析，电子自由程可以达数百个原子间距，而不同类型的实验结果都表明低温下金属电子的平均自由程可达 10^8 个原子间距，电子沿直线传播可以自由地越过离子实和其他电子而不受碰撞是经典观念难以理解的，只有在量子力学中才可以得到解释：

1、周期势场中的电子可以自由传播，这是引入量子力学处理与周期场理论后得到的结论，我们将在下一章给出具体解决这个问题



2、电子之间的散射并不频繁，这是泡利不相容的原理

金属导电理论研究的发展：

经典自由电子论

1900年 德鲁特

量子力学基础

量子自由电子论
1927年 索末菲

能带论

1928年 Bloch
1931年 Wilson
.....

保持自由电子观点，
用量子行为约束。

简单直观，
使用方便。

彻底改变观念，放弃自由假定，
建立了固体理论新模式。

理论复杂数十年发展方才完善。

4.2 量子自由电子论（Sommerfeld）：

- 一. 金属中自由电子的运动状态
- 二. 能态密度
- 三. 基态能量
- 四. $T > 0K$ 时电子的分布和能量

既然Drude 模型在定性方面是正确的，那么问题的来源就是不能把电子气看作是经典粒子，不应服从 Maxwell-Boltzman 经典统计规律，而应该服从量子统计规律。1927年，Sommerfeld 应用量子力学重新建立了自由电子论，正确地解释了金属的大多数性质，**使自由电子论成为解释金属物理性质的一个方便而直观的模型**。虽然以后能带论以更加严格的数学处理得到了更加完美的理论结果，**但在很多情形下，我们仍然乐于方便地使用自由电子论来讨论金属问题。**

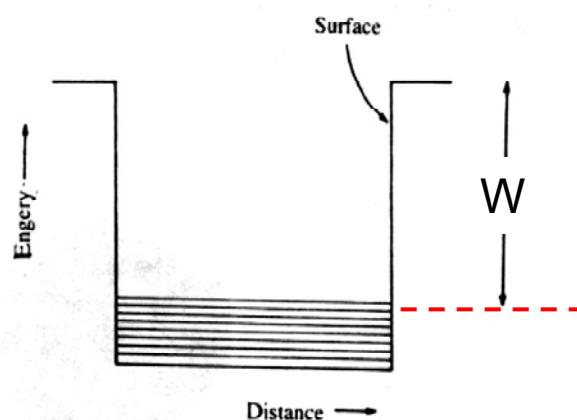
一. 金属中自由电子的运动状态:

1、自由电子近似：忽略电子和离子实之间的相互作用，相对于离子实而言，电子是自由的，其运动范围仅因存在表面势垒而限制在样品内部。这相当于将离子实系统看成是保持体系电中性的均匀电荷背景，类似于凝胶，也成为凝胶模型 (Jellium model)，由于正电荷均匀分布，施加在电子上的电场为零，对电子并无作用。

2、独立电子近似：忽略电子和电子之间的相互作用。

Sommerfeld认为，电子气应该服从量子力学规律，在保留以上两个近似的基础上，通过求解薛定谔方程给出电子的本征态和本征能量，解释金属性质。

在自由电子近似和独立电子近似下，可以将多电子问题化为单电子问题。**单电子近似**是固体物理学电子学部分的基础。



$$\text{其单电子的运动方程为: } \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \varphi(r) = E \varphi(r)$$

其中, $V(r)$ 为电子在金属中的势能, ε 为本征能量, 采用自由电子近似, 忽略电子—离子实相互作用, $V(r)$ 可取为 0。

$$\text{方程简化为: } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(r) = E \varphi(r)$$

和电子在自由空间的情形一样, 其解为平面波:

$$\varphi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

其中用以标记波函数的 k 是波矢, 它的方向为平面波的传播方向。将上式代入方程后, 得到的电子相应能量为:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

由于 $\varphi_k(r)$ 同时也是动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ 的本征态：

$$-i\hbar\nabla\varphi_k(r) = \hbar k\varphi_k(r)$$

因而处于 $\varphi_k(r)$ 态的电子具有确定的动量：

$$p = \hbar k$$

相应的速度： $v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m}$

由此，本征能量也可以写成熟悉经典形式：

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2$$

应用周期性边界条件 - **Born-Karman**边界条件

$$\psi(x + L_1, y, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y + L_2, z) = \psi(x, y, z) \quad \text{三维周期性条件}$$

$$\psi(x, y, z + L_3) = \psi(x, y, z)$$

L_1 、 L_2 、 L_3 为三个方向晶体尺度，如果认为晶体各向同性， $L_1=L_2=L_3=L$

$$e^{ikL} = 1$$

\vec{k} 取值量子化

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad n_x, n_y, n_z \text{为整数}$$

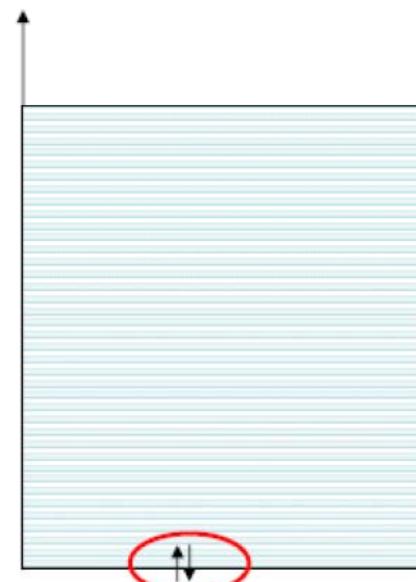
单电子本征态能量量子化

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{2\pi}{L} n_x \right)^2 + \left(\frac{2\pi}{L} n_y \right)^2 + \left(\frac{2\pi}{L} n_z \right)^2 \right]$$

根据量子力学原理，电子在分立能级上的分布规则：

- 电子在能级上的填充遵守泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle)
- $T=0K$, 电子从最低能级开始填充 (能量最低原则)，每个能级可以填 2个电子 (自旋参量)
- 能量相同的电子态数目称为简并度
- 电子填充的最高能级称为费米能级 (Fermi Energy, E_F)

能级填充到 $N/2$



每个能级可以填
2个电子

二. 能态密度:

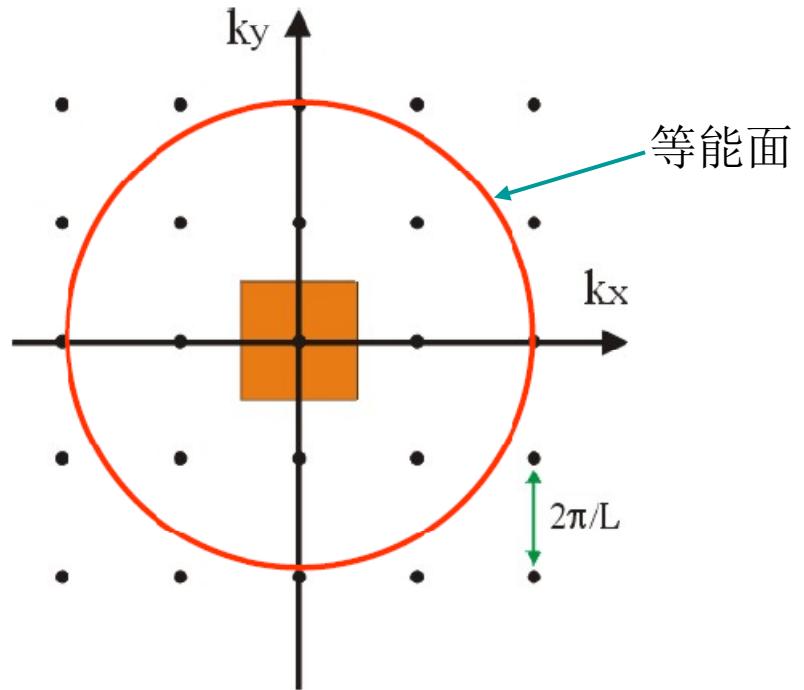
我们把波矢看作是空间矢量，相应的空间称为 k 空间（k-space），k 空间中许可的取值用分立点表示，每个点在 k 空间占据的体积相等。

$$\Delta \vec{k} = \left(\frac{2\pi}{L} \right) \cdot \left(\frac{2\pi}{L} \right) \cdot \left(\frac{2\pi}{L} \right) = \frac{8\pi^3}{V}$$

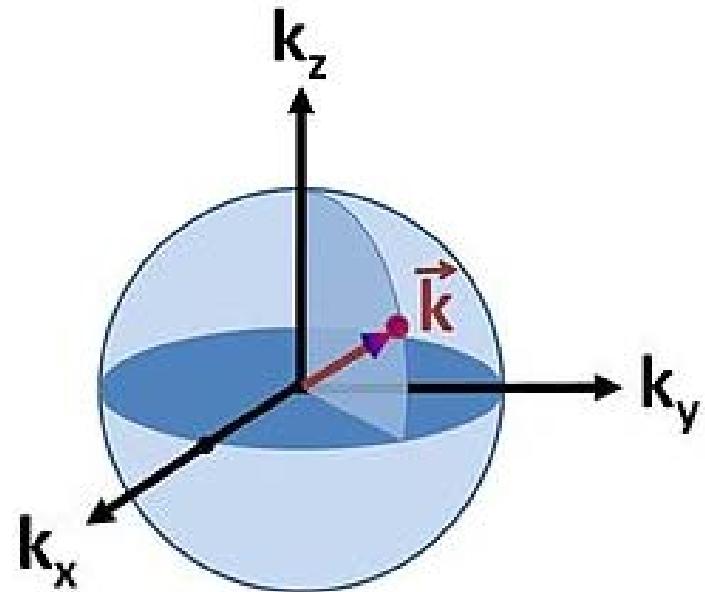
k 空间单位体积内许可态的数目，即 k 空间态密度为常数：

$$\rho(k) = \frac{1}{\Delta \vec{k}} = \frac{V}{8\pi^3}$$

二维情况



每个点对应一个电子态，每个态占据 \boldsymbol{k} 空间 $(2\pi/L)^2$ 的的面积



三维情况， \boldsymbol{k} 空间中电子态所对应的等能面为球形。

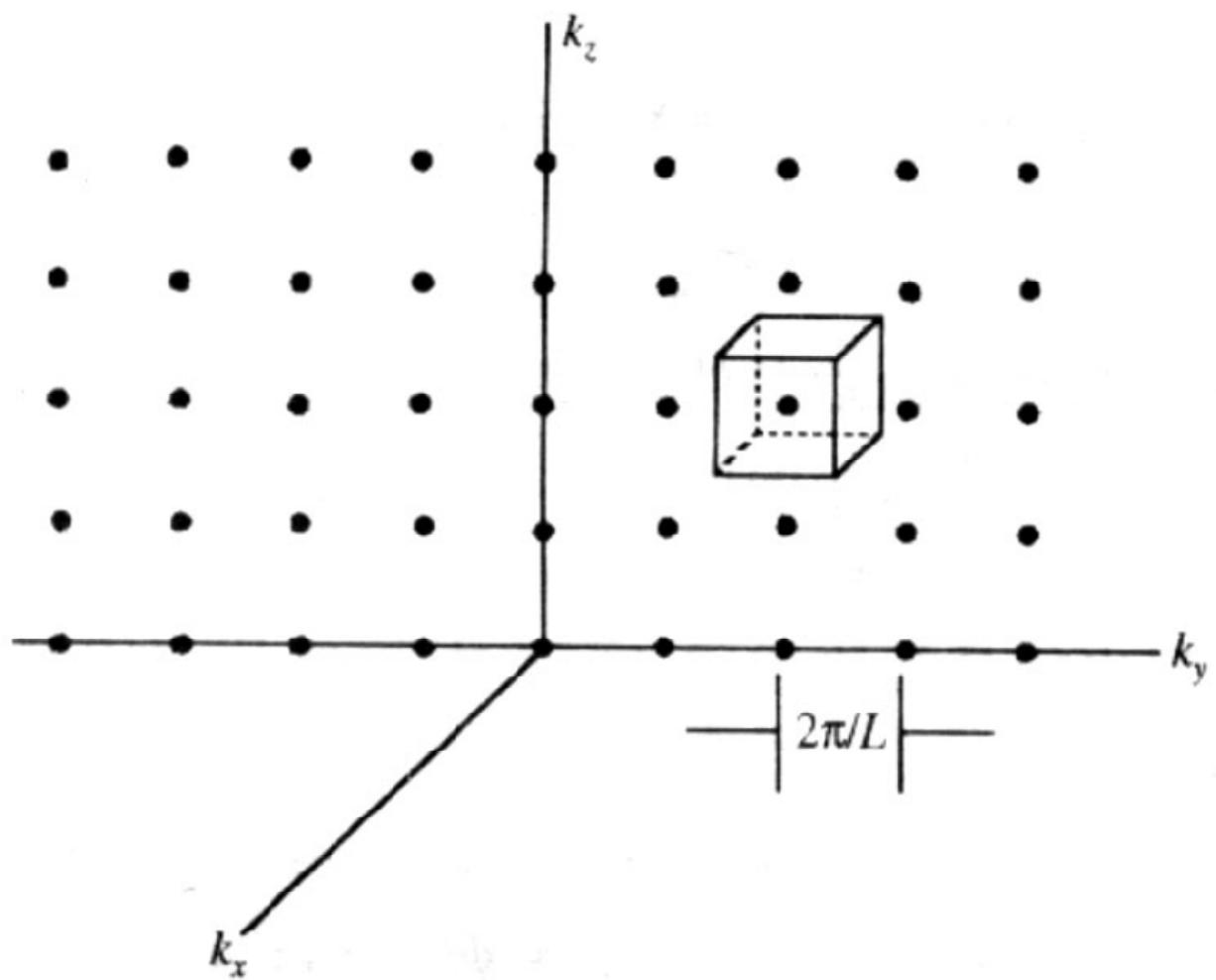


图 1.1 k 空间中的单电子许可态. 图中仅画出 k_yk_z 平面上的一部分, 每个点占据的体积为 $(2\pi/L)^3$

能级填充满足

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

在 \mathbf{k} 空间中，**自由电子的等能面为球面**，在半径为 k 的球体中，波矢 \mathbf{k} 的取值总数为

$$\rho(k) \cdot \frac{4}{3}\pi k^3$$

$$\rho(k) = \frac{1}{\Delta k} = \frac{V}{8\pi^3}$$

每一个 \mathbf{k} 的取值确定一个电子能级，若考虑电子自旋，根据 Pauli 原理每一个能级可以填充自旋方向相反的两个电子。如将每一个自旋态看作一个能态，那么这个球体中电子能态总数应为：

$$Z(E) = 2 \cdot \rho(k) \cdot \frac{4}{3} \pi k^3 = 2 \cdot \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \cdot E^{\frac{3}{2}}$$

$$= \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3} \cdot E^{\frac{3}{2}} = N$$

和一些书定义有别！

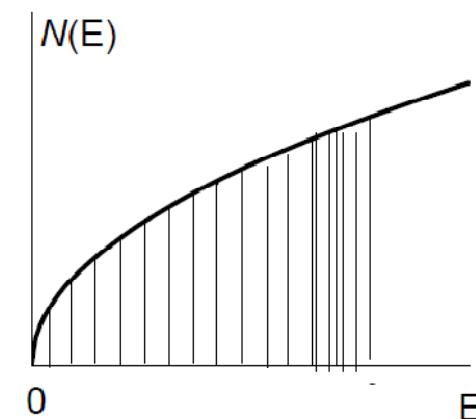
定义：能态密度(能量态密度，在单位体积、单位能量间隔内允许存在的量子态数目)

$$N(E) = \frac{dZ(E)}{dE} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot E^{\frac{1}{2}} = CE^{\frac{1}{2}}$$

其中：

$$C = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

由此可见，电子的能态密度并不是均匀分布的，电子能量越高，能态密度就越大。



k 空间态密度： k 空间单位体积内许可态的数目

$$\rho(k) = \frac{1}{\Delta k} = \frac{V}{8\pi^3}$$

单位体积 $k - k + dk$ 范围内态密度

$$g(k)dk = \rho(k)dV_{k-(k+dk)}/V = \frac{1}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$g(k) = \frac{1}{2\pi^2} k^2$$

单位体积 $E - E + dE$ 范围内态密度：能态密度
表征了某个能量处电子占据的可能性大小

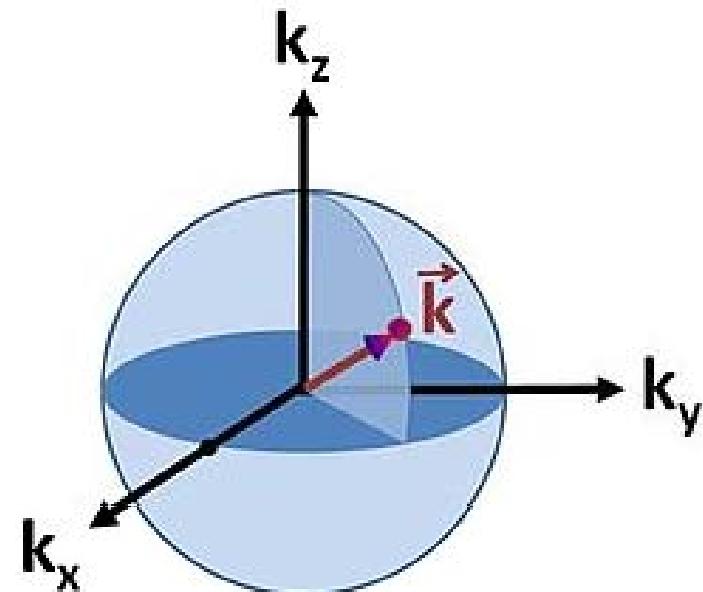
$$N(E) = \frac{d\frac{Z(E)}{V}}{dE} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot E^{\frac{1}{2}} = CE^{\frac{1}{2}}$$

三. 基态能量:

T=0K时，Pauli不相容原理使得电子只能填充到N/2个能级，电子填充的最高能级称为费米能级。

在k空间中，某一个k值对应一个能量，等能面为球面，电子填充部分为球体，称为Fermi球(Fermi sphere)。

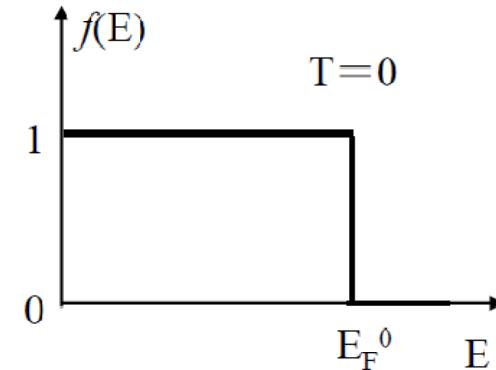
Fermi球的表面称为Fermi 面 (Fermi surface)； Fermi面所对应的能量称为 Fermi 能 (Fermi energy, E_F^0)。



可得电子的分布函数：

$$f(E) = \begin{cases} 1 & E \leq E_F^0 \\ 0 & E > E_F^0 \end{cases}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$
 —— 费米能
Fermi energy



$$k_F = \sqrt{\frac{2mE_F^0}{\hbar^2}}$$
 —— 费米半径
Fermi wave vector $P_F = \hbar k_F$ —— 费米动量
Fermi momentum

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$$
 —— 费米速度
Fermi velocity

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}$$
 —— 费米温度
(Fermi temperature)

$$N(E_F^0) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F^0}$$
 —— 费米面的态密度

T = 0K时费米能计算，方法一：

$$2 \cdot \left(\frac{4\pi k_F^3}{3} \right) \cdot \left(\frac{V}{8\pi^3} \right) = N$$

自旋因子 k空间费米球体积 k空间态密度 电子数

电荷密度

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

$$k_F = \left(3\pi^2 n \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n \right)^{\frac{2}{3}}$$

T = 0K时费米能计算：方法二 从 $g(k)$ 出发

半径为 k 的球体内的状态总数： $\frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi k^3$

单位体积 $k \rightarrow k+dk$ 球壳内的状态数： $g(k) = \frac{1}{2\pi^2} k^2$

因此有：

$$\int_0^{k_F} g(k) dk = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{1}{6\pi^2} k_F^3 = \frac{n}{2}$$

$$\therefore k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

二维情形：半径为 k 的圆环内的状态数： $\frac{S}{(2\pi)^2} \pi k^2$

单位面积圆壳内的状态数： $g(k) = \frac{k dk}{2\pi}$

$$\int_0^{k_F} g(k) dk = \frac{k_F^2}{4\pi} = \frac{n}{2} \quad \longrightarrow \quad k_F = (2\pi n)^{\frac{1}{2}}$$

T = 0K时费米能计算：方法三：从N(E)出发

在E-E+dE中的电子数为： $dn = f(E)N(E)dE$

系统单位体积的自由电子总数为

$$\begin{aligned} n &= \int_0^{\infty} f(E)N(E)dE \\ &\stackrel{T=0}{=} \int_0^{E_F^0} N(E)dE = \int_0^{E_F^0} CE^{\frac{1}{2}}dE = \frac{2}{3}C(E_F^0)^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3}(E_F^0)^{\frac{3}{2}} \\ \therefore E_F^0 &= \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2n)^{\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

费米面处态密度的推导：

$$\begin{aligned} N(E_F^0) &= C\sqrt{E_F^0} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_F^0)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\hbar k_F}{\sqrt{2m}} \\ &= \frac{1}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} k_F = \frac{1}{\cancel{\pi^2}} \frac{m}{\hbar^2} k_F \frac{n}{\frac{k_F^3}{3\cancel{\pi^2}}} = \frac{3}{2} \frac{n}{\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}} \quad \longleftrightarrow \quad k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \end{aligned}$$

$$\therefore N(E_F^0) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F^0}$$

这也是一个十分有用的、应当记忆的参数。

重要数值: $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \frac{3.63}{r_s/a_0} \text{ \AA}^{-1}$

$$v_F = \left(\frac{\hbar}{m}\right) \cdot k_F = \frac{4.20}{r_s/a_0} \times 10^8 \text{ cm/s}$$

当 $r_s/a_0=1$ 时, $v_F=4.2 \times 10^8 \text{ cm/s}$ 。但是, 在室温下 (300K), 电子热运动速度为 $8.3 \times 10^6 \text{ cm/s}$ 。费米速度不同于热运动速度

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50.1 \text{ eV}}{(r_s/a_0)^2}$$

对于金属: $n: 10^{22} \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, 所以 $E_F^0 \sim \text{几个 eV}$

$$T_F = \frac{E_F^0}{k_B} = \frac{58.2}{(r_s/a_0)^2} \times 10^4 \text{ K}$$

一般情形下, 金属的费米温度为几万度以上。

**表 1.1 一些金属元素的自由电子密度 n , 相关的 $r_s, r_s/a_0$, 费米波矢 k_F ,
费米能量 ϵ_F , 费米速度 v_F 和费米温度 T_F**

元素	Z	n $/10^{22} \text{ cm}^{-3}$	r_s $/10^{-1} \text{ nm}$	r_s/a_0	k_F $/10^8 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_F $/\text{eV}$	v_F $(10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$	T_F $/10^4 \text{ K}$
Li	1	4.70	1.72	3.25	1.12	4.74	1.29	5.51
Na	1	2.65	2.08	3.93	0.92	3.24	1.07	3.77
K	1	1.40	2.57	4.86	0.75	2.12	0.86	2.46
Rb	1	1.15	2.75	5.20	0.70	1.85	0.81	2.15
Cs	1	0.91	2.98	5.62	0.65	1.59	0.75	1.84
Cu	1	8.47	1.41	2.67	1.36	7.00	1.57	8.16
Ag	1	5.86	1.60	3.02	1.20	5.49	1.39	6.38
Au	1	5.90	1.59	3.01	1.21	5.53	1.40	6.42
Be	2	24.7	0.99	1.87	1.94	14.3	2.25	16.6
Mg	2	8.61	1.41	2.66	1.36	7.08	1.58	8.23
Ca	2	4.61	1.73	3.27	1.11	4.69	1.28	5.44
Zn	2	13.2	1.22	2.30	1.58	9.47	1.83	11.0
Al	3	18.1	1.10	2.07	1.75	11.7	2.03	13.6
In	3	11.5	1.27	2.41	1.51	8.63	1.74	10.0
Sn	4	14.8	1.17	2.22	1.64	10.2	1.90	11.8
Pb	4	13.2	1.22	2.30	1.58	9.47	1.83	11.0
Bi	5	14.1	1.19	2.25	1.61	9.90	1.87	11.5

取自 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics" (Holt, Rinehart and Winston, 1976)

0 K时系统单位体积的总能量:

$$U_0 = \int_0^{E_F^0} EN(E) dE = C \int_0^{E_F^0} E^{\frac{3}{2}} dE = C \frac{2}{5} (E_F^0)^{\frac{5}{2}}$$

代入费米能表达式后，有：

$$U_0 = \frac{3}{5} n E_F^0$$

每个电子的平均能量是：

$$u_0 = \frac{3}{5} E_F^0$$

显然，即使在绝对零度，电子仍有相当大的平均能量（平均动能），这与经典结果是截然不同的。根据经典理论，电子的平均动能为： $3k_B T / 2$ ，当温度 $T \rightarrow 0K$ 时，应为零。而根据量子理论，电子分布必须服从泡利原理，即使在绝对零度也不可能所有电子都处于最低能量状态，计算表明， **$T \rightarrow 0K$ 时电子仍有惊人的平均速度**，

$$v \sim 10^6 \text{ m/s}$$

附录： Fermi—Dirac统计

经典的Boltzmann统计： $f(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$

量子统计： Fermi—Dirac统计和Bose—Einstein统计

费米子：自旋为半整数（n+1/2）的粒子（如：电子、质子、中子等），费米子遵从Fermi—Dirac统计。

玻色子：自旋为整数n的粒子（如：光子、声子等），玻色子遵从Bose—Einstein统计规律。

现在我们知道，电子服从Fermi-Dirac分布。

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

当温度很高时，电子服从经典统计还是量子统计，即服从Boltzmann分布还服从Fermi-Dirac分布，区别不大。但是在低温区，两者差别非常大。而我们通常所关注的温度恰恰处于低温区。

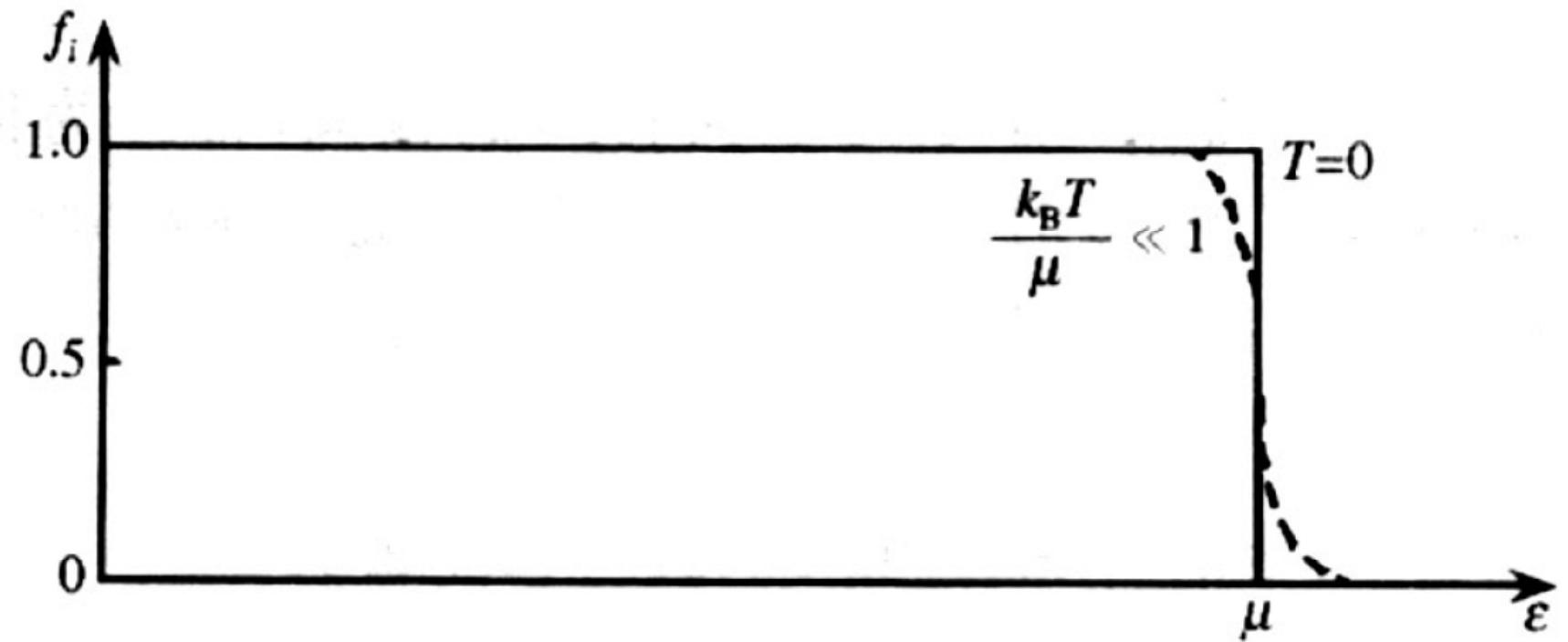
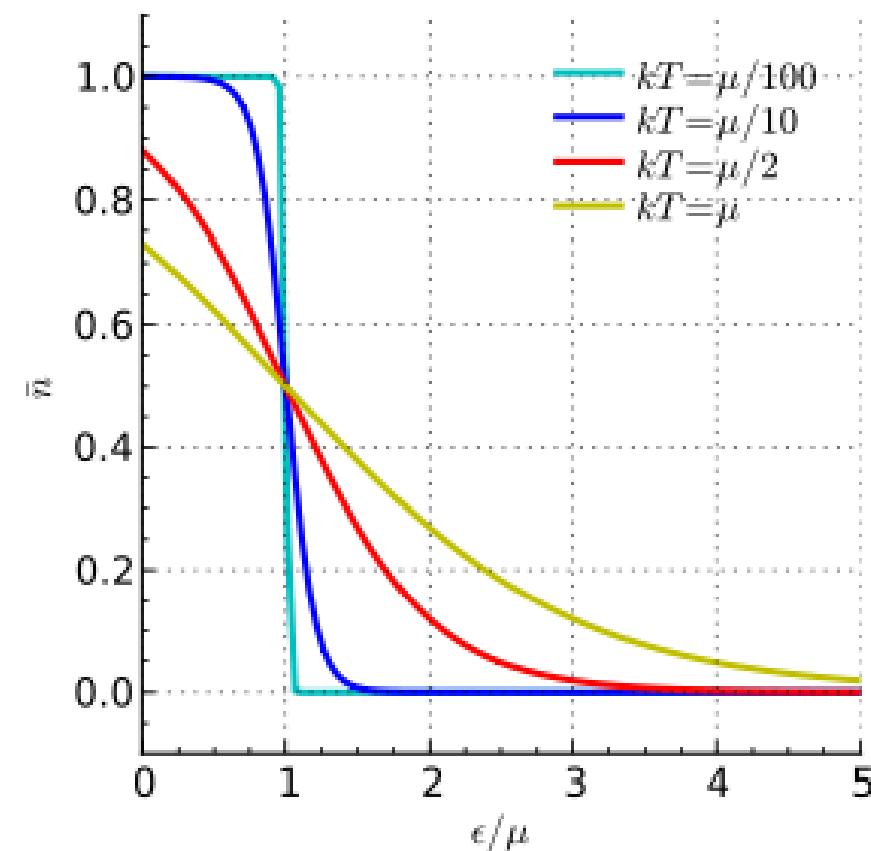


图 1.3 $T=0$ 和低温下的费米-狄拉克分布函数



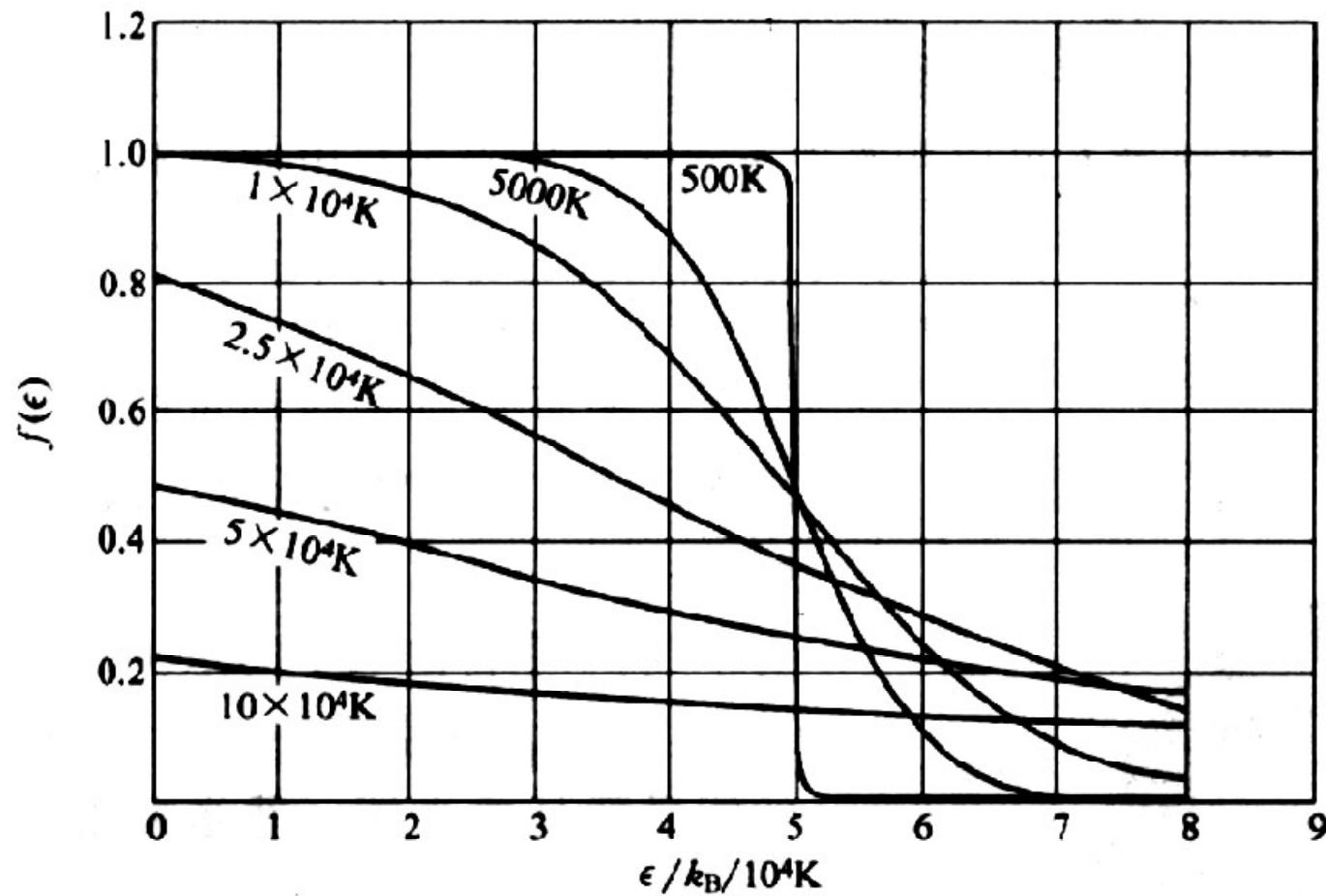
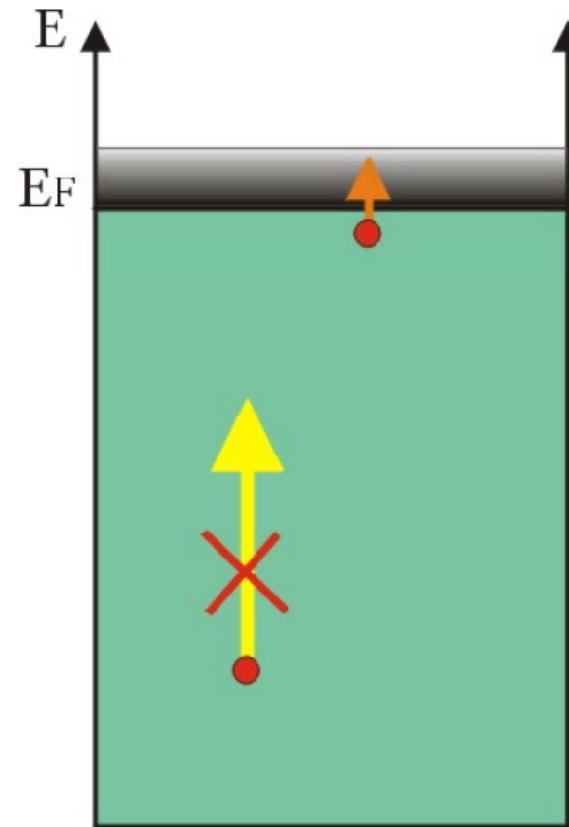


图 3 在不同温度下的费米-狄拉克分布函数, $T_F = \epsilon_F / k_B = 50000\text{K}$ 。这些结果也可用于三维情况下的电子气。粒子总数为恒值, 与温度无关。在每个温度下, 取 $f=0.5$, 由此对应的能量即为相应的化学势。

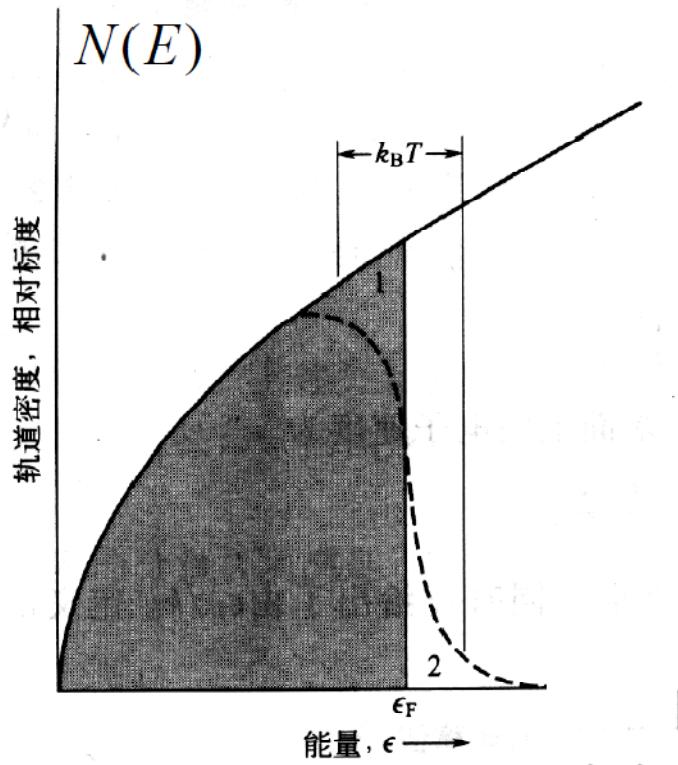
四. $T > 0K$ 时电子的分布及激发态能量:

当 $T > 0$ 时，电子热运动的能量 $\sim k_B T$ ，在常温下 $k_B T \ll E_F^0$ 。

因此，只有费米面附近的电子才能被激发到高能态，即只有 $|E - E_F^0| \sim k_B T$ 的电子才能被热激发，而能量比 E_F^0 低几个 $k_B T$ 的电子则仍被 Pauli 原理所束缚，其分布与 $T = 0K$ 时相同。



右图说明：处于费米海深处的电子在热激发下得不到足够的能量跃迁到空态，因此不受热激发的影响。



该图取自Kittel书p102，它大大夸大了 $k_B T$ 的范围，只是为了显示出如何变化。

图5 三维情况下自由电子气的单粒子态密度对能量的函数关系。虚线表示在有限温度下($k_B T$ 与 ϵ_F 相比较小时)被充满轨道的密度 $f(\epsilon, T)N(E)$ ，阴影区表示在绝对零度下被充满的轨道。当温度由0升高到 T 时，平均能量增加，因为电子由区域1被热激发至区域2。

此时，一定能级被电子占据的几率服从Fermi—Dirac分布函数

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

μ 是电子的化学势，其物理意义是在体积不变的情况下，系统增加一个电子所需的自由能。从分布几率看，当 $E = \mu$ 时， $f(\mu) = 0.5$ ，代表填充几率为1/2的能态。当 $E - \mu >$ 几个 $k_B T$ 时， $\exp[(E - \mu)/k_B T] \gg 1$ ，有，

$$f(E) \approx \exp\left[-\frac{(E - \mu)}{k_B T}\right] = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

这时，Fermi—Dirac分布过渡到经典的Boltzmann分布。且 $f(E)$ 随 E 的增大而迅速趋于零。这表明， $E - \mu >$ 几个 $k_B T$ 的能态是没有电子占据的空态。

当 $\mu - E >$ 几个 $k_B T$ 时， $\exp[(E - \mu)/k_B T] \ll 1$ ， $f(E) \approx 1$ ，这表明， $\mu - E >$ 几个 $k_B T$ 的能态基本上是满态。

在强简并情况下， $\mu \approx E_F$ （ E_F 是 $T > 0$ 时的费米能）。这里需要指出的是，金属自由电子气的简并性与量子力学中能量的简并性是不同的。**金属自由电子气的简并性指的是统计的简并性，而不是能量的简并性，即指金属自由电子气与理想气体遵从不同的统计规律。我们将金属自由电子气与理想气体性质之间的差异称为简并性。**

对金属而言，其熔点均低于 T_F ，因此，在熔点以下， $T \ll T_F$ 总是满足的。所以，我们将金属自由电子气称为强简并的费米气体。

而对于半导体， $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，其 $T_F \sim 10^2 \text{ K}$ 。当 $T \sim T_F$ 时，其分布已经很接近于经典分布了。

统计物理中，体系对经典行为的偏离称为简并性（degeneracy）

电子数目不会发生变化，因而有：

$$n = \int_0^\infty f(E)N(E)dE = \int_0^\infty C\sqrt{E}f(E)dE = \int_0^\infty \left(\frac{2}{3}CE^{\frac{3}{2}} \right)' f(E)dE$$

利用分布积分公式： $\int uv' dx = uv - \int vu' dx$

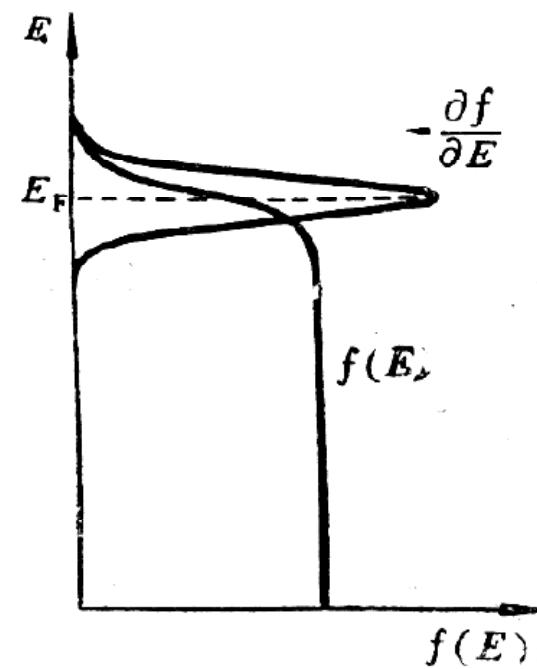
上式等于：

$$n = \frac{2}{3}CE^{\frac{3}{2}}f(E) \Big|_0^\infty - \frac{2}{3}C \int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE$$

因为 $E=0$ 时第一项为零； $E=\infty$ 时， $f(E)=0$ 第一项也为零。
故删掉第一项后，有：

$$n = -\frac{2}{3}C \int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE = \frac{2}{3}C \int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE$$

这个积分求解仍然困难，但我们可以利用其特点进行简化，因为函数 $\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$ 具有 δ 函数的性质，只在 E_F 附近有较大数值，所以被积函数也只在 E_F 附近取有限数值，远离 E_F 点，被积函数趋于零，因此我们可以在 E_F 点附近做泰勒展开，近似给出



$$E_F = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

由此明显看出：温度升高，费米面只有极微小的下降，但就是这微小的下降往往对金属性质起着决定性作用。

费米能随温度变化的定性说明（见黄昆书 p282）

假定 E_F 不随温度变化，保持在 E_F^0 处。

因为温度变化会导致电子分布的变化，既 $f(E)$ 改变，要保持费米能不变，必须要求电子分布的变化相对 E_F^0 对称。

但是， $N(E)$ 并不是相对于 E_F^0 对称的，它随 E 增大而增大，这样热激发的电子就不是从 E_F^0 一边对称地被激发到另一边，而是部分电子被从远离 E_F^0 的地方被激发而离 E_F^0 更近地分布，这样就导致费米能级向低能方向移动。

结论：

对于金属而言，由于 $T \ll T_F$ 总是成立的，因此，只有费米面附近的一小部分电子可以被激发到高能态，而离费米面较远的电子则仍保持原来 ($T=0$) 的状态，我们称这部分电子被“冷冻”起来。因此，虽然金属中存在着大量的自由电子，但是，决定金属许多性质的并不是其全部的自由电子，而只是在费米面附近的那一小部分电子。正因为这样，对金属费米面的了解就显得尤为重要。

这个结论完全推翻了经典电子论的观点，我们必须理解和认同，因为在金属性质的研究中，这是最基本、最重要的出发点。

习题

1、黄昆书6.1

He^3 的自旋为 $1/2$, 是费米子, 液体 He^3 在绝对零度附近的密度为 0.081gcm^{-3} , 计算费米能 E_F 和费米温度 T_F

2、Kittel书6.2:

电子气的压力和体弹性模量。**(a)**试推导在 0K 下联系电子气的压力和体积的关系式。提示: 利用 $U_0=3/5NE_F$ 以及 E_F 和电子浓度的关系, 结果可写成 $p=2/3(U_0/V)$ 。**(b)**证明电子气的体积弹性模量 $B=-V/(\partial p/\partial V)$, 在 0K 下为 $B=5p/3=10U_0/9V$ 。

补充：4.2节中详细计算：仅供参考

Sommerfeld展开式

设函数 $Q(E)$ 在 $(-\infty, +\infty)$ 上连续可微， $Q(0)=0$ ，并且满足条件 $\lim_{E \rightarrow \infty} e^{-\alpha E} Q(E) = 0$ ，其中 α 为大于0的常数。在 $k_B T \ll E_F$ 的情况下，有

$$I = \int_0^{\infty} f(E) Q'(E) dE \approx Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 Q''(E_F)$$

其中 $f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$ 为F-D分布函数

证明：

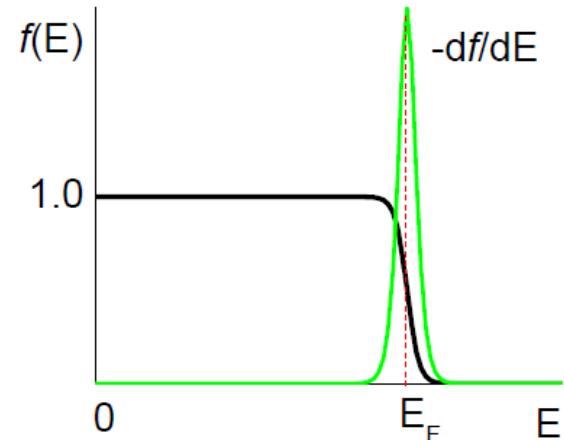
$$I = \int_0^{\infty} f(E) Q'(E) dE$$

$$\xrightarrow{\text{分部积分}} = \int_0^{\infty} Q(E) \left(-\frac{df}{dE} \right) dE$$

分部积分

考察：

$$\begin{aligned} \left(-\frac{df}{dE} \right) &= \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)+1\right]^2} \\ &= \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)+1\right] \left[\exp\left(-\frac{E-E_F}{k_B T}\right)+1\right]} \end{aligned}$$



函数 $\left(-\frac{df}{dE}\right)$ 的特点：

- ◆ $(-df/dE)$ 是 $(E-E_F)$ 的偶函数；
- ◆ $(-df/dE)$ 的值集中在 $|E-E_F| \sim k_B T$ 的一小范围内，当 $|E-E_F| >$ 几个 $k_B T$ 时，函数的值迅速趋于0，具有类似于 δ 函数的性质。

因此，积分的贡献主要来自 $E \sim E_F$ 附近的区域，由于 $E_F \gg k_B T$ ，所以，我们可以将积分的下限由0改为 $-\infty$ ，而并不会影响积分值。

$$\therefore I = \int_{-\infty}^{\infty} Q(E) \left(-\frac{df}{dE} \right) dE$$

由于 $(-\frac{df}{dE})$ 的值集中在 $E=E_F$ 附近，因此，可将 $Q(E)$ 在 $E=E_F$ 附近展开成Taylor级数。

$$Q(E) = Q(E_F) + Q'(E_F)(E - E_F) + \frac{1}{2!}Q''(E_F)(E - E_F)^2 + \dots$$

$$\therefore I = \int_{-\infty}^{\infty} Q(E_F) \left(-\frac{df}{dE} \right) dE + \int_{-\infty}^{\infty} Q'(E_F)(E - E_F) \left(-\frac{df}{dE} \right) dE$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} Q''(E_F)(E - E_F)^2 \left(-\frac{df}{dE} \right) dE + \dots$$

其中 $I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} Q(E_F) \left(-\frac{df}{dE} \right) dE = Q(E_F)$

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} Q'(E_F)(E - E_F) \left(-\frac{df}{dE} \right) dE \quad \left(\text{令 } x = \frac{E - E_F}{k_B T} \right)$$

$$= Q'(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} (k_B T) \cdot \frac{x dx}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} = 0$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} Q''(E_F)(E - E_F)^2 \left(-\frac{df}{dE} \right) dE$$

$$= \frac{1}{2} Q''(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} (k_B T)^2 \cdot \frac{x^2 dx}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)}$$

$$= (k_B T)^2 Q''(E_F) \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^{-x} dx}{(e^{-x} + 1)^2}$$

利用Taylor展开式：

$$(1 + \xi)^{-n} = 1 + (-n)\xi + \frac{(-n)(-n-1)}{2!}\xi^2 + \frac{(-n)(-n-1)(-n-2)}{3!}\xi^3 + \dots$$

$$\therefore I_2 = (k_B T)^2 Q''(E_F) \int_0^\infty x^2 e^{-x} [1 - 2e^{-x} + 3e^{-2x} - 4e^{-3x} + \dots] dx$$

$$= (k_B T)^2 Q''(E_F) \left[2! \left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \right) \right]$$

$$= \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 Q''(E_F) \quad 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots = \frac{\pi^2}{12}$$

$$\left| \int_0^{\infty} f(E) Q'(E) dE \approx Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 Q''(E_F) \right|$$

Sommerfeld展开式的应用

1. E_F 的确定

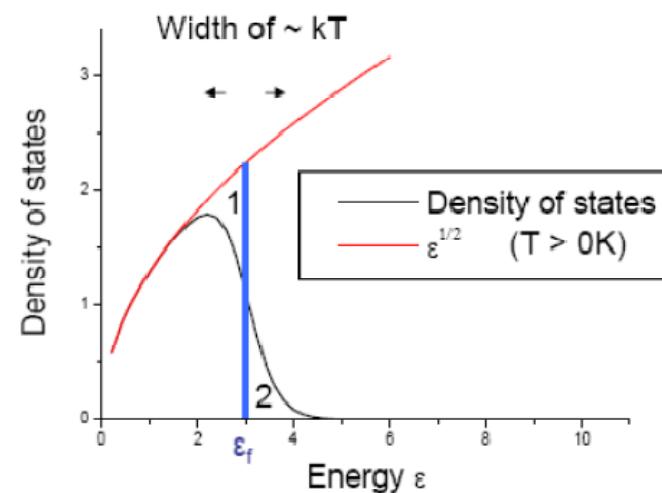
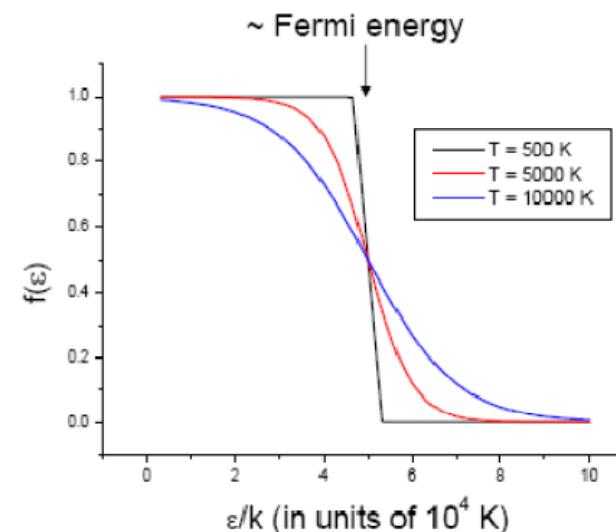
$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} f(E) N(E) dE & Q'(E) &= N(E) \\ &= \int_0^{E_F} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F) & N(E) &= CE^{\frac{1}{2}} \\ &= \int_0^{E_F^0} N(E) dE + \int_{E_F^0}^{E_F} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{1}{2} C E_F^{-\frac{1}{2}} \right) \end{aligned}$$

$$N \approx N + N(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \frac{N(E_F^0)}{E_F^0}$$

$$\therefore E_F = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

对于金属，由于 $T_F \gg T$ ，所以 $E_F \approx E_F^0$ 。我们可以定性地分析为什么 E_F 会略低于 E_F^0 。当 $T > 0$ 时，由于 $T_F \gg T$ ，所以电子的分布函数只在费米能附近几个 $k_B T$ 的范围内有变化，而离费米能较远处电子的分布于 $T=0$ 时相同。在有限温度下， E_F^0 以下能态的占有几率减小，而 E_F^0 以上能态的占有几率增大，可以认为， E_F^0 上下电子占有几率的增大和减小

关于 E_F^0 是对称的。但是，由于电子的能态密度 $N(E)$ 随 E 的增加而增大，即 E_F^0 以上的 $N(E)$ 大于以下的 $N(E)$ ，因此，若 E_F^0 上、下电子能态占有率的增加、减少相同，则 E_F^0 以上要多填一些电子。因此，若保持 $E_F = E_F^0$ ，那么系统的电子数就要增加，但实际上系统的电子数是一定的，因此， E_F 必须略低于 E_F^0 。



2. $T > 0$ K时自由电子系统的总能量的计算：

$$U = \int_0^{\infty} Ef(E)N(E)dE \quad Q'(E) = EN(E)$$

$$= \int_0^{E_F} EN(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{d}{dE} [EN(E)]_{E_F}$$

$$= \int_0^{E_F^0} EN(E)dE + \int_{E_F^0}^{E_F} EN(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \cdot \frac{3}{2} \left(C E_F^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$\approx U_0 + E_F^0 N(E_F^0) (E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 N(E_F^0)$$

$$U = U_0 + N(E_F^0) \left[-\frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \right] + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 N(E_F^0)$$

$$= U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N(E_F^0)$$

$$N(E_F^0) = \frac{3N}{2E_F^0}$$

$$= U_0 + \frac{\pi^2}{4} \cdot N \frac{(k_B T)^2}{E_F^0}$$

这里 $U_0 = \int_0^{E_F^0} EN(E) dE$ 为T=0时自由电子系统的总能量

第二项为T>0时，由于热激发自由电子系统从外界所获得的能量。

附录： $T > 0$ 时，系统能量的计算，方法二：（共2页）

$$U = \int_0^\infty EN(E)f(E)dE = C \int_0^\infty \frac{E^{\frac{3}{2}}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} dE$$

$$\because F_j(y_0) = \int_0^\infty \frac{y^j dy}{1 + \exp(y - y_0)} \quad (-y_0) > 2$$

$$F_j(y_0) \approx \Gamma(j+1) \exp(y_0)$$

$$F_j(y_0) \approx \frac{y_0^{j+1}}{(j+1)} \left[1 + \frac{\pi^2 j(j+1)}{6 y_0^2} + \dots \right] \quad y_0 \gg 1$$

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{\frac{3}{2}E^{\frac{3}{2}}}{1+\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} dE &\approx \frac{2E_F^{\frac{5}{2}}}{5} \left[1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad E_F \gg k_B T \\
&\approx \frac{2(E_F^0)^{\frac{5}{2}}}{5} \left[1 - \frac{5}{24} \left(\frac{\pi k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \\
&\approx \frac{2(E_F^0)^{\frac{5}{2}}}{5} \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \\
U &\approx \frac{(E_F^0)^{\frac{5}{2}}}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \\
&= \left[U_0 + \frac{n\pi^2 k_B^2 T^2}{4E_F^0} \right] \quad T \ll E_F^0 / k_B
\end{aligned}$$