

{% notel blue 写在前面 %}

本系列笔记源自于阎守胜的固体物理基础一书，如若文中公式无法显示，可以先刷新试一下，如若不行，请参考文末的pdf文档！

{% endnotel %}

# 金属自由电子气体模型

## 自由电子气体模型

自由电子气体模型的两个基本假设：

1. 凝胶模型(jellium model)：将离子实看作体系的均匀正电荷背景，均匀分布使其与电子的相互作用抵消；
2. 独立电子近似：忽略电子间的相互作用。

平衡态的自由电子气体只有电子密度 $n$ 一个独立参量：

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

其中： $N_A$ ,  $Z$ ,  $\rho_m$ ,  $A$ 分别为阿伏伽德罗常数、单个原子的电子数、元素的质量密度与相对原子量。

将每个电子所占据的体积等效成球，也常使用球的半径表征电子密度：

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

## 单电子本征态与本征能量

通过独立电子近似可以将多电子体系转化为简单的单电子体系计算，而不考虑其复杂的相互作用。

薛定谔方程：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r})$$

由凝胶模型： $V(\mathbf{r}) = 0$ ;

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

求解可得：

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-ik \cdot \mathbf{r}}$$
$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, p = \hbar k$$

周期性边界条件(periodic boundary condition)：

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

得到：

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

于是：

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x; k_y = \frac{2\pi}{L}n_y; k_z = \frac{2\pi}{L}n_z$$

其中 $n_x, n_y, n_z$ 均为整数。

k空间中，将每个可能的k用点表示，k的态密度为：

$$\frac{1}{\Delta \mathbf{k}} = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{8\pi^3}$$

## 基态

T=0时，根据泡利不相容原理，每一个电子态最多只能有一个电子占据。考虑到电子自旋，每一个k矢量对应 $\pm \frac{1}{2}$ 两个自旋，可以容纳两个电子。

基态中，电子从k=0开始按能量从高到低排布，在k空间中，电子填充完成后形成一个球，被称为费米球，其半径被称为费米波矢 $k_F$ ，球的表面被称为费米面。

$$N = \frac{2 \frac{4}{3} \pi k_F^3}{\Delta k}$$

可以得到费米波矢与电子密度的关系：

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

而且： $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, p_F = \hbar k_F, v_F = \frac{\hbar k_F}{m}, T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$ 。

## 基态能量

考虑单位体积的自由电子气体的基态能量，通过费米球内所有单电子的能量求和得到：

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

将求和转化为积分：

$$\frac{\mathcal{E}}{V} = \frac{2}{8\pi^3} \int_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d\mathbf{k} = \frac{2}{8\pi^3} \int_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m}$$

(已使用k的态密度 $\Delta \mathbf{k} = 8\pi^3/V$ )

则有： $\frac{\mathcal{E}}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$  (利用 $k_F^3 = 3\pi^2 n$ )。

方法二：

引入单位体积的态密度 $g(\varepsilon)$ ：单位体积、单位能量间隔、包含自旋的电子态数。于是，

$$dN = Vg(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$\text{又有: } dN = 2 \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk$$

$$\text{可以得到: } g(\varepsilon) = \frac{(2m^3\varepsilon)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3}$$

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3n}{2\varepsilon_F} \text{ 或 } = \frac{mk_F}{\pi^2\hbar^2}$$

$$\text{则 } \frac{\mathcal{E}}{N} = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon / \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon$$

结果相同。

## 热性质

$T \neq 0$ 时, 电子的分布由费米-狄拉克分布函数描述:

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

$$N = \sum_i f_i$$

其中,  $f_i$ 是电子占据本征态 $\varepsilon_i$ 的概率,  $\mu$ 为化学势。

$$\lim_{T \rightarrow 0} = \begin{cases} 1 & \varepsilon_i < \mu \\ 0 & \varepsilon_i > \mu \end{cases}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \varepsilon_F$$

## 化学势随温度的变化

$T \neq 0$ 时自由电子单位体积的内能为:

$$u = \frac{2}{V} \sum_k \varepsilon(\mathbf{k}) f_k = \frac{1}{4\pi^3} \int \varepsilon(\mathbf{k}) f_k d\mathbf{k}$$

其中,  $f_k$ 由  $n = \frac{2}{V} \sum_k f_k = \frac{1}{4\pi^3} \int f_k d\mathbf{k}$  决定。

可以通过引入能态密度将以上两式转化为:

$$u = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$n = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

{% notel red 引入 %}

引入费米统计常用到的积分形式:

$$I = \int_0^\infty H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

(对于以上两式, 分别为  $H(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon)$  和  $H(\varepsilon) = g(\varepsilon)$ )

使用分部积分:

$$I = Q(\varepsilon)f(\varepsilon)|_0^\infty + \int_0^\infty Q(\varepsilon)(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon})d\varepsilon$$

其中:  $Q(\varepsilon) \equiv \int_0^\varepsilon H(\varepsilon)d\varepsilon$

右边第一项在积分上下限均为0, 第二项在 $\mu$ 处进行泰勒展开

$$Q(\varepsilon) = Q(\mu) + (\varepsilon - \mu)Q'(\mu) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \mu)^2Q''(\mu) + \dots$$

由此,

$$\begin{aligned} I = & Q(\mu) \int_0^\infty (-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon})d\varepsilon + Q'(\mu) \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon})d\varepsilon \\ & + \frac{1}{2}Q''(\mu) \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)^2(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon})d\varepsilon + \dots \end{aligned}$$

其中, 第二项由于 $(-\partial f/\partial \varepsilon)$ 是 $(\varepsilon - \mu)$ 的偶函数, 积分为0; 第三项的可以计算得到 $\frac{\pi^2}{6}Q''(\mu)(k_B T)^2$ 。所以忽略更高阶的项, 二阶近似的结果为:

$$I = Q(\mu) + \frac{\pi^2}{6}Q''(\mu)(k_B T)^2$$

而 $Q(\mu)$ 可以由在 $\varepsilon_F$ 处的泰勒展开来近似得到, 原因是 $\mu(T)$ 与 $\varepsilon_F$ 实际上很接近:

$$Q(\mu) = Q(\varepsilon_F) + (\mu - \varepsilon_F)Q'(\varepsilon_F)$$

{% endnotel %}

取 $H(\varepsilon) = g(\varepsilon)$ , 可以得到

$$n = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}g'(\varepsilon_F)(k_B T)^2$$

右边第一项为基态电子密度。电子密度与温度无关, 右边第一项即等于左边, 故而得到:

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}(k_B T)^2$$

对于自由电子气体,  $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$ , 所以

$$\mu = \varepsilon_F [1 - \frac{1}{12}(\frac{k_B T}{\varepsilon_F})^2]$$

不过由于 $\mu \sim \varepsilon_F$ , 常把 $\mu$ 认为是费米能量。

## 电子比热

令 $H(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon)$ , 可以得到:

$$u = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon + \varepsilon_F g(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d}{d\varepsilon}(\varepsilon g(\varepsilon_F))_F (k_B T)^2$$

第一项为基态单位体积的内能 $u_0$ ,

$$u - u_0 = \frac{\pi^2}{6}g(\varepsilon_F)(k_B T)^2$$

由于泡利不相容原理,  $T \neq 0$ 的情况下, 仅有费米面附近的电子被激发, 数量约为 $g(\varepsilon_F)k_B T$ , 每个激发的电子平均获得 $k_B T$ 的能量,  $u - u_0 \approx g(\varepsilon_F)(k_B T)^2$ , 与上式相差 $\pi^2/6$ 的因子。

代入 $g(\varepsilon_F)$ ，可以得到：

$$u = u_0[1 + \frac{5}{12}\pi^2(\frac{T}{T_F})^2]$$

于是可以得到比热：

$$c_V = (\frac{\partial u}{\partial T})_n = \frac{\pi^2}{3}k_B^2g(\varepsilon_F)T(=\gamma T) = \frac{\pi^2}{2}nk_B\frac{T}{T_F}$$

括号内为引入电子比热系数的简化形式。

## 泡利顺磁性

电子的磁矩大小记为一个玻尔磁子：

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \times 10^{-24} A \cdot m^2$$

在外场B的作用下，电子自旋磁矩有与外场B相同或相反两个方向，B会使这两个方向的磁矩变化 $\mu_B B$  (增大或减小依据方向而定)。对于磁矩方向与外场相反的电子，能量较高的电子将磁矩反转，填到磁矩与外场方向相同的空态上，使两种磁矩取向的电子拥有相同的化学势。

发生电子磁矩反转的电子数为：

$$\frac{1}{2}\mu_B B g(\varepsilon_F)$$

每反转一个电子磁矩，沿磁矩方向磁矩改变 $2\mu_B$ ，于是产生的总磁矩变化为：

$$M = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) B$$

对应的磁化率为

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$$

被称为泡利顺磁磁化率。

## 电场中的自由电子

本节考虑在外场下的自由电子的光学性质和输运性质。

### 准经典模型

在假定电子自由、独立的基础上进一步假设：

1. 电子会散射、碰撞。碰撞近似为瞬时发生，在两次碰撞之间电子直线运动，满足牛顿定律；碰撞后电子速度无规取向，与周边环境达热平衡（表征速度大小）。
2. 电子的散射或碰撞简单化为由弛豫时间 $\tau$ 描述。在 $dt$ 时间内，任一电子发生碰撞的概率（全部电子中发生碰撞部分的比率）为 $dt/\tau$ 。

$\tau$ 可以认为是电子两次碰撞间的平均时间。在弛豫时间的基础上，引入电子两次碰撞间走的平均距离 $\lambda = v\tau$ ，称为平均自由程。

准经典模型与经典模型的区别：在经典模型中，电子的速度平均热运动速度 $v_{th}^2 \approx k_B T/m$ ；准经典模型中，考虑费米统计，电子速度变为 $v_F^2 \approx 2\varepsilon_F/m$ ，处理方式不变。

## 电子的动力学方程

$t$ 时刻电子的平均动量为 $\mathbf{p}(t)$ ，经过 $dt$ 时间，电子没有受到碰撞的概率为 $1 - dt/\tau$ ，这部分电子对平均动量的贡献为：

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

对于受到碰撞的电子部分，其概率为 $dt\tau$ ，由于碰撞后电子动量无规取向的假定，动量相互抵消：

$$\mathbf{p}(t + dt) \leq \frac{dt}{\tau} \mathbf{F}(t)dt$$

忽略二阶小量，最终可以得到：

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

或者：

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

即为自由电子在外场作用下的动力学方程。也可以写成：

$$m\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = \mathbf{F}(t) - m\frac{\mathbf{v}(t)}{\tau}$$

就是常见的含速度项阻尼的运动方程。

## 金属的导电率

当电子匀速运动时出现稳恒电流，此时电场的作用力 $\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = m\mathbf{v}(t)/\tau$ ，此时的速度称为漂移速度，记为 $\mathbf{v}_d$ ：

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\tau\mathbf{E}}{m}$$

相应的电流密度：

$$\mathbf{J} = -ne\mathbf{v}_d = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E}$$

电导率 $\sigma$ 即为：

$$\sigma = \mathbf{J}/\mathbf{E} = \frac{ne^2\tau}{m}$$

对于外场为交变电场的情形，

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

相应的速度为：

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t}$$

运动学方程为：

$$-i\omega m\mathbf{v} = -e\mathbf{E} - m\mathbf{v}/\tau$$

漂移速度：

$$\boldsymbol{v}_d = \frac{-e\boldsymbol{E}\tau}{m(1-i\omega\tau)}$$

电导率是复数

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

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = \frac{\sigma_0}{1+(\omega\tau)^2} + i\frac{\sigma_0\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

其中实际部分称为Drude谱，反映了和驱动场同相位，产生电阻，吸收能量、释放焦耳热，虚部是电感性的，反映了相位移动，当 $\omega\tau = 1$ 时，取极大值。