第五章　固体电子理论基础

- 经典自由电子论的局限性
- Sommerfeld的量子自由电子论
- 用量子电子论处理问题

(电子比热，接触电势差等)

第一节　经典自由电子论

1、概述

- 自由电子论--------金属

- 金属------失去价电子的正离子沉浸在自由电子的海洋中。

- 金属中价电子组成自由电子气体

在量子力学建立之前，人们认为：

金属中的自由电子气体服从经典的

Maxwell-Boltzman统计分布规律

-----Drude模型。

根据Drude模型，由N个价电子组成的

自由电子气的比热理论值为 $\frac{3}{2}Nk_B$ 。

实验值：　　自由电子气的比热只有理

论值的百分之一。

量子理论建立以后，人们认识到：

自由电子气不服从经典的**Maxwell-Boltzman**分布律，而是服从**量子统计的Fermi-Dirac分布**。

Sommerfield在量子统计基础上建立起来了金属的自由电子理论

------**Sommerfield**模型。

Sommerfield模型成功解决了Drude模型的困难-----电子气的比热问题。

Sommerfield模型不能解释物质电导的差异-----导体、绝缘体、半导体电导差异的原因(由能带理论解决)。

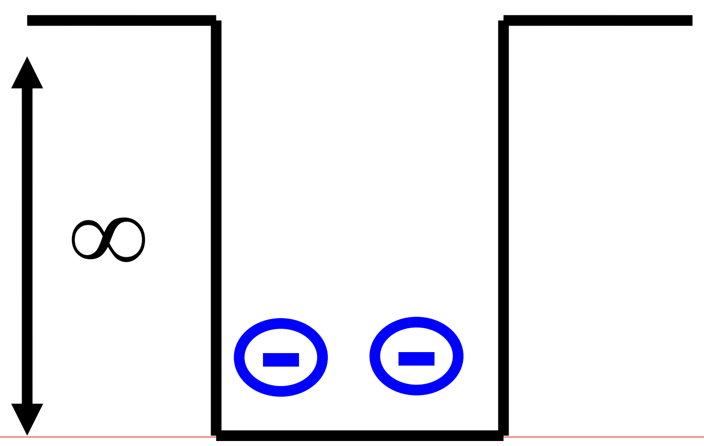
第一节 金属的自由电子理论

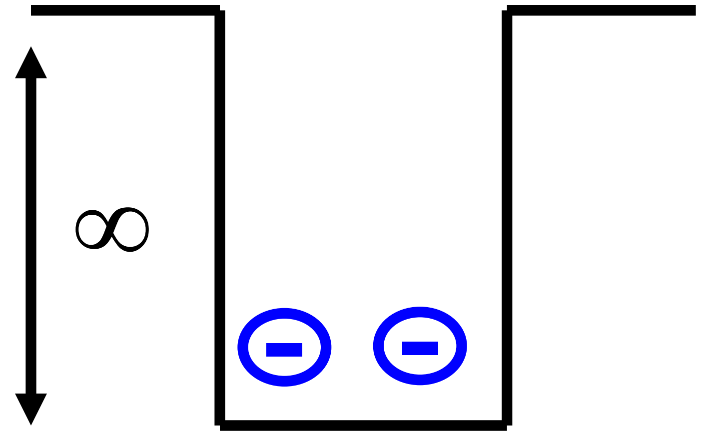
1、金属自由电子理论的基本观点：

金属中的价电子可以被看成是理想气体，电子之间没有相互作用，各自独立地在势能等于平均势能的势场中运动。

2、模型

金属是边长为L的立方体，因电子被限定在金属中，所以，可认为电子在一个无限深方势井中运动





势能函数为:

$$\begin{cases} V(x,y,z)=0 & (0<x,y,z<L) \\ V(x,y,z)=\infty & (x,y,z>L \\ & \quad x,y,z<0) \end{cases}$$

该势井Schrodinger方程的解(波函数):

$$\psi = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z)$$

其中 $$\varphi_1(x) = A_x e^{ik_x x} + B_x e^{-ik_x x}$$

$$\varphi_2(y) = A_y e^{ik_y y} + B_y e^{-ik_y y}$$

$$\varphi_3(z) = A_z e^{ik_z z} + B_z e^{-ik_z z}$$

电子运动的能量:

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

$\vec{k}$ 为电子波函数的波矢 (模式)

k_x,k_y,k_z 为波矢在x,y,z方向的分量。

$$k_x, k_y, k_z, A_x, B_x, A_y, B_y, A_z, B_z$$

由边界条件和归一化条件决定。

两类常见的边界条件------

驻波边界条件，周期性边界条件

根据周期性边界条件，得：

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

n_x, n_y, n_z 为正、负整数和零

电子能量：

$$E=\frac{h^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

电子波函数：

$$\psi=L^{-\frac{3}{2}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}=L^{-\frac{3}{2}}e^{i(k_x x+k_y y+k_z z)}$$

采用周期性边界条件后，

电子波函数为行进的平面波，

波矢为 $\vec{k}$

电子动量为 $\hbar\vec{k}$

速度为 $\vec{V} = \hbar\vec{k}/m$

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

n_x, n_y, n_z 为正、负整数和零

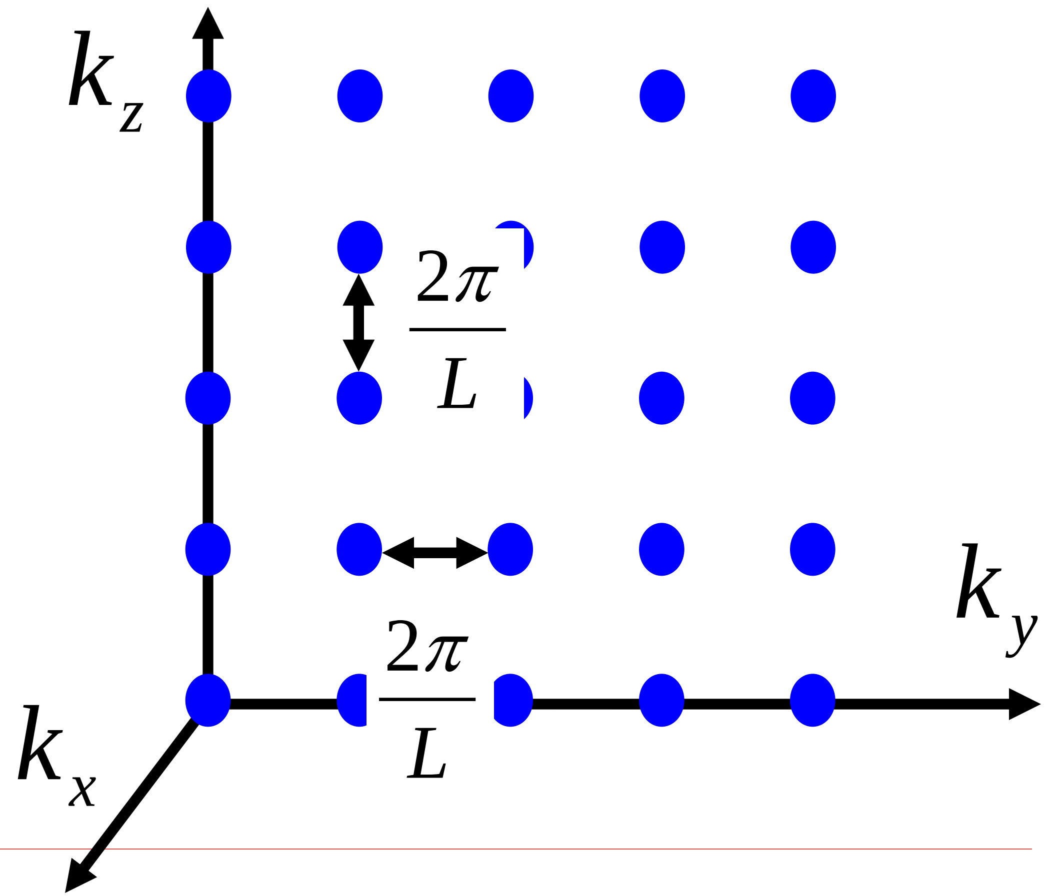
波矢 $\vec{k}$ 可由一组量子数 (n_x, n_y, n_z) 表示

在波矢空间中，每个许可状态可用一个点来表示，这些点的坐标为：

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$

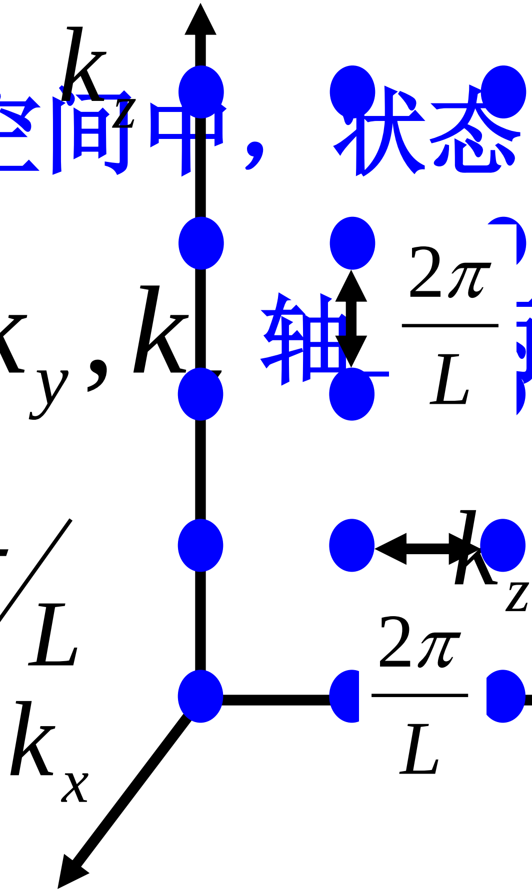
$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$

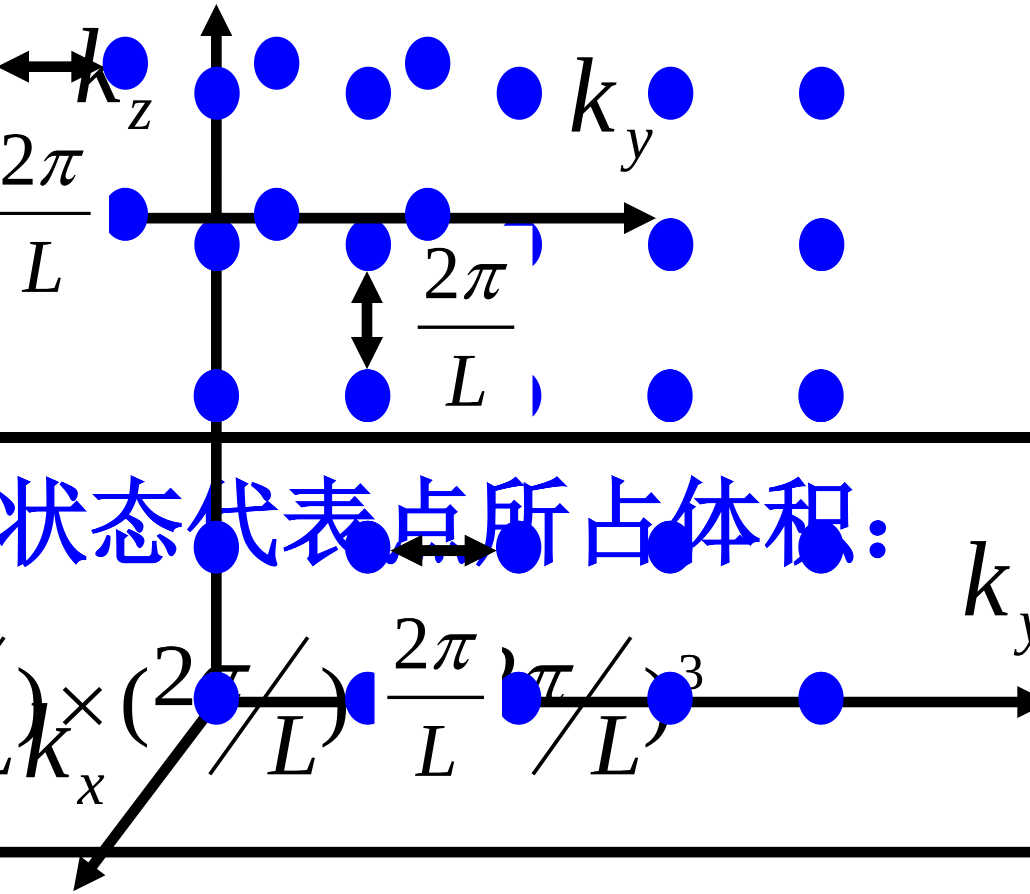
$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$



在 $\vec{k}$ 空间中，状态的代表点均匀分布，

在 k_x, k_y, k_z 轴上相邻代表点间的距离为 $2\pi/L$





波矢空间中每个状态代表点所占体积：

$$(2\pi/L)\times(2\pi/L)\times(2\pi/L)=(2\pi/L)^3$$

$\vec{k}$ 空间中单位体积内代表点数(状态密度):

$$(L/2\pi)^3$$

$\vec{k}$ 空间中，在 $\vec{k} \to \vec{k} + d\vec{k}$ 体积元

$d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$ 中所包含状态数为:

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d\vec{k}$$

每个状态可容纳2个自旋方向相反的电子，体积元 $d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$ 中所包含的电子数为 $dZ = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d\vec{k} = \frac{V_C}{4\pi^3} d\vec{k}$

电子能量为 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)$

$\vec{k}$ 空间，自由电子能量等于某一定值的曲面为一球面，球的半径为 $k=\dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

能量介于**E ~ E+dE** 的区域对应于半径为 **k ~ k+dk** 的球壳，其体积为 $4\pi k^2 dk$

半径为 k ~ k+dk 球壳内的电子数为:

$$dZ = \frac{V_C}{4\pi^3} \cdot 4\pi k^2 dk$$

利用 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，得:

$$dk = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \frac{dE}{2\sqrt{E}}$$

单位能量间隔内所能容纳的电子数为：

$$dZ = 4\pi V_C (\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2} E^{1/2} dE$$

能级密度为：

$$\frac{dZ}{dE} = 4\pi V_C (\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2} E^{1/2} = CE^{1/2}$$

$$C = 4\pi V_C (2m/\hbar^2)^{3/2}$$

课堂练习

1. 某边长L的矩形金属包含N个自由电子，求该二维自由电子气能级密度。

2. 某长L的一维金属线包含N个自由电子，求该一维自由电子气能级密度。

1. 某边长L的矩形金属包含N个自由电子，求该二维自由电子气能级密度。

电子运动的能量：

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

$\vec{k}$ 为电子波函数的波矢 (模式)

k_x, k_y 为波矢在x,y方向的分量。

根据周期性边界条件，得：

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$

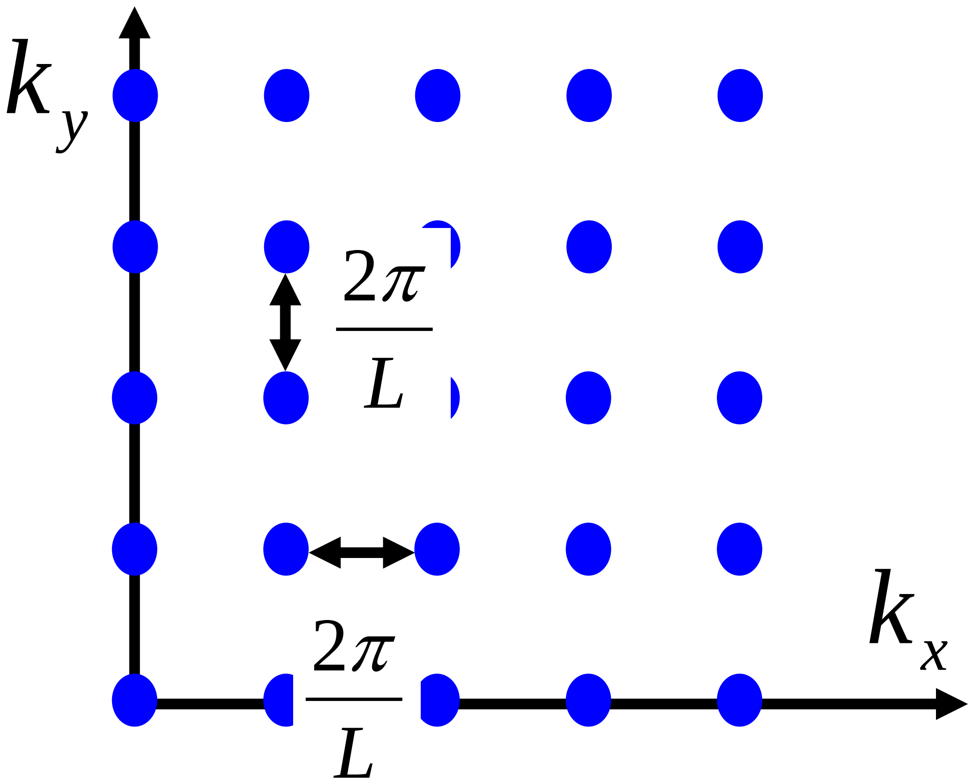
$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$

n_x, n_y 为正、负整数和零

在波矢空间中，每个许可状态可用一个点来表示，这些点的坐标为：

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$



波矢空间中每个状态代表点所占面积：

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)\times\left(\frac{2\pi}{L}\right)=\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$$

$\vec{k}$ **空间中单位面积内代表点数(状态密度)：**

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2$$

$\vec{k}$ 空间中，在 $\vec{k} \to \vec{k} + d\vec{k}$ 面积元

$d\vec{k} = dk_x dk_y$ 中所包含状态数为：

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 d\vec{k}$$

每个状态可容纳2个自旋方向相反的

电子，面积元 $d\vec{k} = dk_x dk_y$ 中所包含

的电子数为 $dZ = 2(\frac{L}{2\pi})^2 d\vec{k} = \frac{S_C}{2\pi^2} d\vec{k}$

电子能量为 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2\right)$

$\vec{k}$ 空间，自由电子能量等于某一定值的曲面为一圆，圆的半径为： $k=\dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

能量介于**E～E+dE** 的区域对应于半径为 **k～k+dk** 的弧，其面积为 $2\pi k dk$

半径为 k ~ k+dk 圆弧内的电子数为:

$$dZ = \frac{S_C}{2\pi^2} \cdot 2\pi k dk$$

利用 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，得:

$$dk = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \frac{dE}{2\sqrt{E}}$$

单位能量间隔内所能容纳的电子数为：

$$dZ = \frac{mS_C}{\pi\hbar^2} dE$$

能级密度为：

$$\frac{dZ}{dE} = \frac{mS_C}{\pi\hbar^2} = C$$

2. 某长L的一维金属线包含N个自由电子，求该一维自由电子气能级密度。

电子运动的能量：

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

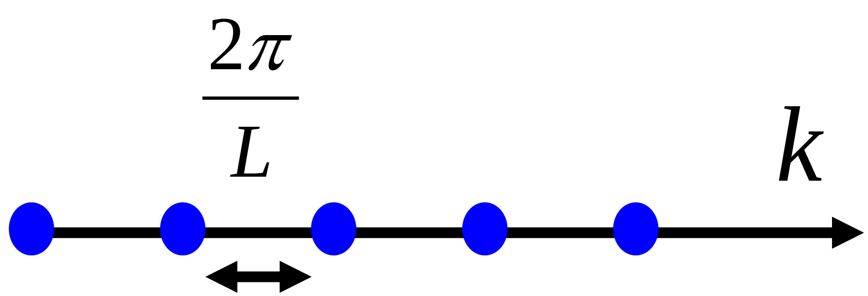
$\vec{k}$ 为电子波函数的波矢 $\vec{k}=k_x\hat{i}$

根据周期性边界条件，得： $k=\dfrac{2\pi}{L}n$

------- n 为正、负整数和零

在波矢空间中，每个许可状态可用一个点来表示，这些点的坐标为：

$$k=\frac{2\pi}{L}n$$



波矢空间中每个状态代表点所占长度:

$$2\pi/L$$

$\vec{k}$ **空间中单位长度内代表点数(状态密度):**

$$L/2\pi$$

$\vec{k}$ 空间中，在 $\vec{k} \to \vec{k} + d\vec{k}$ 线元

$d\vec{k}$ 中所包含状态数为：

$$\frac{L}{2\pi} d\vec{k}$$

每个状态可容纳2个自旋方向相反的电子，线元 $d\vec{k}$ 中所包含电子数为

$$dZ = 2\frac{L}{2\pi}d\vec{k} = \frac{L}{\pi}d\vec{k}$$

电子能量为

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

而 $d\vec{k} = 2d\left|\vec{k}\right| = 2dk$

k ~ k+dk 内的电子数为：

$$dZ = \frac{L}{\pi} \cdot 2dk$$

利用 $k = \dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，得 $dk = \dfrac{\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \dfrac{dE}{2\sqrt{E}}$

单位能量间隔内所能容纳的电子数为：

$$dZ = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E^{-1/2} dE$$

能级密度为：

$$\frac{dZ}{dE} = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E^{-1/2}$$