第三节、金属中电子气的热容量

设N个电子组成的电子气系统，服从

Fermi-Dirac 分布，每个电子平均能量为:

$$\overline{E} = \frac{\int E dN}{N} = \frac{C}{N} \int f(E) E^{3/2} dE$$

$$\overline{E} = \frac{\int E dN}{N} = \frac{C}{N}\int f(E) E^{3/2} dE$$

$$\Big\downarrow \text{分步 积分}$$

$$\overline{E} = -\frac{2C}{5N}\int_0^{\infty} E^{5/2}\frac{\partial f}{\partial E} dE$$

利用 Fermi 积分:

$$\overline{E} = \frac{2C}{5N}[E_F^{5/2} + \frac{5}{8}\pi^2(k_B T)^2 E_F^{1/2}]$$

$$= \frac{2C}{5N} E_F^{5/2}[1 + \frac{5}{8}\pi^2(\frac{k_B T}{E_F})^2]$$

$$= \frac{2C}{5N} E_F^{5/2}[1 + \frac{5}{8}\pi^2(\frac{k_B T}{E_F^0})^2]$$

利用 $E_F \approx E_F^0\left[1-\frac{\pi^2}{12}(\frac{k_B T}{E_F^0})^2\right]$ 及 $N=\frac{2}{3}CE_F^{0\,3/2}$

考虑到 $k_B T << E_F$ ，

$$\overline{E}=\frac{3}{5}E_F^0[1+\frac{5}{12}\pi^2(\frac{k_B T}{E_F^0})^2]$$

将 $E_F \approx E_F^0\left[1-\frac{\pi^2}{12}(\frac{k_B T}{E_F^0})^2\right]$ 及 $N=\frac{2}{3}CE_F^{0\,3/2}$

代入 $\overline{E}=\frac{2C}{5N}E_F^{5/2}[1+\frac{5}{8}\pi^2(\frac{k_B T}{E_F^0})^2]$

利用 $k_B T << E_F$ ，展开成Tailyer级数:

$$\overline{E}=\frac{3}{5}E_F^0[1+\frac{5}{12}\pi^2(\frac{k_B T}{E_F^0})^2]$$

电子气的比热：

$$C_v = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_v = \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{k_B T}{E_F^0}$$

电子气的 **Mole** 比热：

$$C_v^{Mole} = N_A C_v = \frac{\pi}{2} R \frac{T}{T_F^0}$$

$$C_v^{Mole} = N_A C_v = \frac{\pi}{2} R \frac{T}{T_F^0}$$

电子气的费米温度:

$$T_F^0 = \frac{E_F^0}{k_B} \approx 10^4 \sim 10^5 K,$$

常温下电子气对比热的贡献很小。

物理解释：

虽然，金属中存在大量自由电，但实际上只有费米面附近约 $k_B T$ 能量范围内的电子才会因为热激发而跃迁到较高的能级上去，因此，只有这一部分电子才对系统的能量增加有贡献.

而这一部分电子只占系统总电子数的很少一部分（约1/100），因此，金属中虽然存在大量的自由电子，但电子气对比热的贡献却很小。

假设:

只有能量在 $E_F^0 - \frac{3}{2}k_B T \sim E_F^0$ 之间

的电子才能被热激发，则：可以被热激

发的电子总数为:

$$N^* = \int_{E_F^0-\frac{3}{2}k_BT}^{E_F^0} f(E)dN = C\int_{E_F^0-\frac{3}{2}k_BT}^{E_F^0} f(E)E^{1/2}dE$$

取 $f(E)$ 为其最大值1，简化为：

$$N^* = C\int_{E_F^0-\frac{3}{2}k_BT}^{E_F^0} E^{1/2}dE \approx \frac{9}{4}N\frac{k_BT}{E_F^0}$$

$$\frac{N^*}{N} \approx \frac{9}{4}\frac{T}{T_F^0}$$

$$T \sim 10^2 \sim 10^3 K$$

$$T_F^0 \sim 10^4 \sim 10^5 K$$

即：对系统能量增加有贡献的电子数仅占总电子数的很小一部分，所以，在通常温度下，电子对金属比热的贡献很小。

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的比热。

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的比热。

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的比热。

电子运动的能量：

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

$\vec{k}$ 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：

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

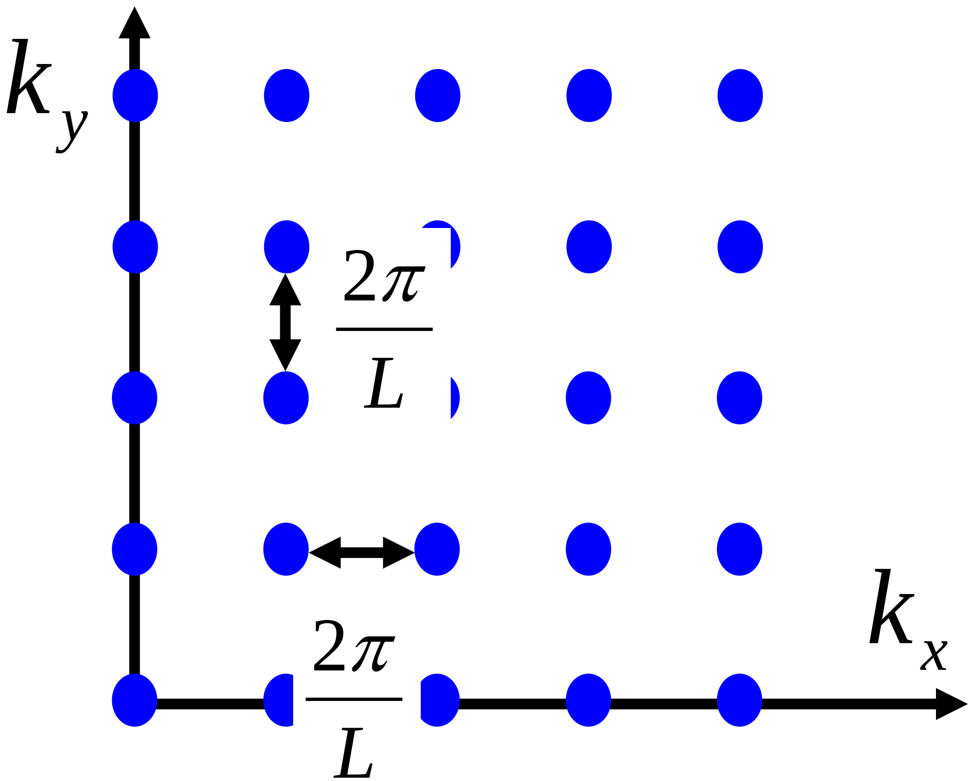
$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$

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：

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

$\vec{k}$ **空间中单位面积内代表点数(状态密度)：**

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

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

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

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： $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

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：

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

$$E_{total} = \int_0^{\infty} Ef(E)dZ = \int_0^{\infty} \frac{mS_C}{\pi\hbar^2} EfdE = \frac{mS_C}{\pi\hbar^2} \int_0^{\infty} EfdE$$

$$= \frac{mS_C}{2\pi\hbar^2} \int_0^{\infty} fdE^2 = \frac{mS_C}{2\pi\hbar^2} \left[E^2 f \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} E^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE \right]$$

$$= -\frac{mS_C}{2\pi\hbar^2} \int_0^{\infty} E^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

直接引用下述积分表达式:

$$I = -\int_0^{\infty} g(E)\frac{\partial f(E)}{\partial E}dE = g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g''(E_F) + \ldots$$

$$E_{total} = -\frac{mS_C}{2\pi\hbar^2}\int_0^{\infty} E^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

$$\rightarrow \quad E_{total} = \frac{mS_C}{2\pi\hbar^2}\left[E_F^{\ 2} + \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 \right]$$

$$E_{total} = \frac{mS_C}{2\pi\hbar^2}\left[E_F{}^2 + \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2\right]$$

。。。。。。。。。。。。

$$C_V = \frac{\partial E_{total}}{\partial T} = cT$$

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的比热。

电子运动的能量：

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

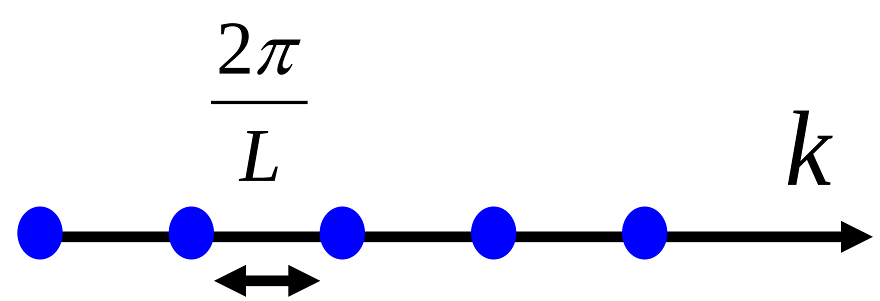
$\vec{k}$ 为电子波函数的波矢 $\vec{k} = k_x \hat{i}$

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：

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

$$E_{total} = \int_0^\infty Ef(E)dZ = \int_0^\infty \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E^{1/2} f dE$$

$$= \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \int_0^\infty E^{1/2} f dE$$

$$= \frac{2L\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}\int_0^\infty f\,dE^{3/2}$$

$$= \frac{2L\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}\left[E^{3/2} f\Big|_0^\infty - \int_0^\infty E^{3/2}\frac{\partial f}{\partial E}dE\right]$$

$$= -\frac{2L\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}\int_0^\infty E^{3/2}\frac{\partial f}{\partial E}dE$$

直接引用下述积分表达式：

$$I = -\int_0^\infty g(E)\frac{\partial f(E)}{\partial E}dE = g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g''(E_F) + \ldots$$

$$E_{total} = -\frac{2L\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}\int_0^\infty E^{3/2}\frac{\partial f}{\partial E}dE$$

$$\Downarrow$$

$$E_{total} = \frac{2L\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}\left[E_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}(k_B T)^2 E_F^{-1/2}\right]$$

。。。。。。。。。。。。

$$C_V = \frac{\partial E_{total}}{\partial T} = cT$$