

电子态统计性质

终于来到了这一章第六章，我们目的是讨论电子的统计性质，也就是又要用到配分函数，热力学公式等等，从而求热容和热导，以及电导。

不过在这之前，我们需要与第三章的格波进行一个对比。

格波经量子化后，其元激发被定义为声子。声子作为玻色子，遵循**玻色 - 爱因斯坦统计**其平衡分布函数为：

$$f_{\text{玻色}}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1}$$

其中， μ 为化学势。由于声子数不守恒（晶格振动的声子可被激发或湮灭），实际应用中常取 $\mu \approx 0$ ，简化为：

$$f_{\text{玻色}}(E) \approx \frac{1}{e^{E/(k_B T)} - 1}$$

电子作为典型的费米子，受泡利不相容原理严格约束，使电子遵循**费米 - 狄拉克统计**。其平衡分布函数为：

$$f_{\text{费米}}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

其中， E_F 为**费米能级**，需通过“电子数守恒”归一化确定：

$$\sum_i f_{\text{费米}}(E_i) = N$$

（ N 为体系总电子数，通过反解上述方程可得 E_F ，但是注意解会随温度 T 而变化）

费米分布函数的特征： $E < E_F$ 时， $f(E) \approx 1$ （温度极低时，几乎全占据）； $E > E_F$ 时， $f(E) \approx 0$ （温度极低时，几乎不占据）。温度 T 越低，这种“阈值”越陡，越容易非 1 即 0。当温度严格为绝对零度的时候，该分布也趋于极限，凡是高于 E_F 的就是0，凡是低于的就是0

重要差异

现在有一个问题，我们似乎没有考虑简并的问题，之前讨论格波的时候，我们是不用考虑简并问题的，这是因为就算 ω_j 频率的模式有多个，这完全可以在后续能量求和的时候直接累加就好了，即 $\bar{E} = \sum_{j=1}^{3N} \bar{E}_j$ 。因此简并的可能性是放在了配分函数计算完毕之后再讨论的。

可是现在是费米狄拉克分布，这个的分布的简并度，是不可以在讨论完配分函数之后再简单加和的，即简并度是会影响费米子的配分函数的具体形式的!因此我们上面的费米狄拉克分布，要进行态密度的修正

考虑 $f(E)$ 表示“处在能量 E 的电子概率”，不同 E 能量下“态密度”不同（即单位能量内的量子态数不同），计算“电子总数”，需积分：

$$\text{电子总数: } N = \int_0^{\infty} f(E)N(E)dE$$

$$\text{平均能量: } \bar{E} = \int_0^{\infty} f(E)EN(E)dE$$

那么现在我们想要得到费米能级 E_F ，解上面电子总数这个方程，其实是一个很不现实的手段了，因为这里 $N(E)$ 可以长得非常奇形怪状，跟 $f(E)$ 这个分母上有指数函数的东西叠在一块，解析求解是不可能的，就算是数值求解，也很容易搞的精度丢失。因此我们可以稍微绕一下路解决这个问题

求费米能级

我们先讨论绝对零度0K下的“费米能级 E_F^0 是多少：0K 时电子不断填充能级，必定是依次从低能填到高能每个能级 E 填 $N(E)$ 个，从 $E = 0$ 一直填到 $E = E_F^0$ 这个标记能级的时候刚好填满，为什么必定从低到高填充呢，因为这个时候 $f(E)$ 的表达就是一个严格地突变函数，凡是在 E_F^0 以下视为1，凡是以上视为0，因此电子总数的公式就变为了

$$N = \int_0^{E_F^0} N(E)dE$$

由此可解出 E_F^0 ，它代表 0K 下“最高能量电子”的特征能量

当 $T \neq 0K$ （比如常温 T ），在 $E < E_F^0$ 一点点的地方，电子不一定全满（比如原 6 个简并，现在平均填 5.95 个）；在 $E > E_F^0$ 一点点的地方，原严格不填充，现在填 0.05 个。因此一切都是因为现在 $f(E)$ 是一个不那么严格非1即0的函数。那么如何解决这个问题呢，我们有一个“分步积分”处理的思路：

定义“态数函数” $Q(E) = \int_0^E N(\varepsilon)d\varepsilon$ ，表示能量 $\leq E$ 的“总态数”，则

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} f(E)N(E)dE \\ &= \int_0^{\infty} f(E)d \left[\int_0^E N(\varepsilon)d\varepsilon \right] \\ &= \int_0^{\infty} f(E)dQ(E) \\ &= f(E)Q(E)|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} Q(E) \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \end{aligned}$$

由于 $E \rightarrow 0$ 时 $f(E) \rightarrow 1$ （但 $Q(0)=0$ ）， $E \rightarrow \infty$ 时 $f(E) \rightarrow 0$ （ $Q(\infty)$ 有限，毕竟至多为 N ），故第一项为 0，只剩第二项：

$$N = - \int_0^\infty Q(E) \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$

而 $\frac{\partial f}{\partial E}$ 的形式是：

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

我们发现这是一个“尖峰型”高斯函数，仅在 $E = E_F$ 附近极小区域内“显著不为零”，因此这其实近似为一个 δ 函数， $\delta(E - E_F)$

因此，将 $Q(E)$ 在 $E = E_F$ 处泰勒展开：

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

代入积分：

$$\begin{aligned} N = & Q(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE + Q'(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \\ & + \frac{1}{2}Q''(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE + \dots \end{aligned}$$

- **第一项：**利用分布函数性质， $\int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE = f(-\infty) - f(\infty) = 1$ 。
- **第二项：**因 $-\frac{\partial f}{\partial E}$ 是 $(E - E_F)$ 的偶函数，积分区间对称，结果为0。
- **第三项：**引入变量替换 $\xi = \frac{E - E_F}{k_B T}$ ，化简后积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE = (k_B T)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{(e^\xi + 1)(e^{-\xi} + 1)}$$

$$\text{其中定积分 } \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{(e^\xi + 1)(e^{-\xi} + 1)} = \frac{\pi^2}{3}$$

整理后得到电子数 N 的表达式：

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

当 $T \rightarrow 0$ 时，上面第二项消失，于是方程变为 $N \approx Q(E_F)$ ，这个方程左边是总电子数量 N ，因此右边可以解得 $E_F = E_F^0$ ，这就是回到 0K 极限

但只验证 0K 极限是正确的，还不够，因为我们在一般温度 T 下，上面第二项并不会消失，无法直接通过上述积分解出 E_F ，这太困难了

因此考虑将 $Q(E)$ 对 E_F^0 展开，代入 N 的式子并利用 $\delta(E - E_F)$ 近似，有：

$$N = Q(E_F^0) + Q'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F^0)(k_B T)^2$$

又因为当 $T \rightarrow 0$ 时, $N = Q(E_F^0)$ (书上说过, 这是来源于之前泰勒展开的式子, 会有一些误差, 大概是 T^4 次方量级), 式子左右消掉这一项。

$$0 = Q'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F^0)(k_B T)^2$$

移项解得:

$$E_F = E_F^0 - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{Q''(E_F^0)}{Q'(E_F^0)} (k_B T)^2$$

由于 $Q(E)$ 是 $N(\varepsilon)$ 的积分, 因此根据定义就有 $Q'(E) = N(E)$, $Q''(E) = \frac{dN(E)}{dE}$, 可进一步改写为:

$$E_F = E_F^0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{6 E_F^0} \left[\frac{d}{dE} \ln N(E) \right]_{E_F^0} (k_B T)^2 \right\}$$

这样, 我们就完成了任务, 拿到了一个普适的结论, 体系在非0K下的费米能级的表达式。

以“三维自由电子”为例, $N(E) \propto E^{1/2}$, 则 $\left[\frac{d}{dE} \ln N(E) \right]_{E_F^0} = \frac{1}{2 E_F^0}$, 代入得:

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

内能统计

接下来讨论“内能”的期望值 $U = \int_0^\infty E f(E) N(E) dE$, 类似地思路我们引入辅助函数 $R(E) = \int_0^E \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon$ (表示能量 $\leq E$ 的电子总能量), 基本过程与之前一样, 对 E_F^0 进行展开

$$U = R(E_F^0) + R'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} R''(E_F^0)(k_B T)^2$$

将之前的得到的 E_F 的表达式代入, 得到:

$$\begin{aligned}
U &= R(E_F^0) + R'(E_F^0) \left(-\frac{\pi^2}{6} \left(\frac{Q''}{Q'} \right)_{E_F^0} E_F^0 (k_B T)^2 \right) + \frac{\pi^2}{6} R''(E_F^0) (k_B T)^2 \\
&= R(E_F^0) + R'(E_F^0) (k_B T)^2 \left(-\frac{\pi^2}{6} \frac{d}{dE} \ln N(E) \Big|_{E_F^0} \right) + \frac{\pi^2}{6} R''(E_F^0) (k_B T)^2 \\
&= R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 R'(E_F^0) \left[-\frac{d}{dE} \ln N(E) \Big|_{E_F^0} + \frac{R''(E_F^0)}{R'(E_F^0)} \right] \\
&= R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 R'(E_F^0) \left[-\frac{d}{dE} \ln N(E) \Big|_{E_F^0} + \frac{d}{dE} \ln R'(E) \Big|_{E_F^0} \right]
\end{aligned}$$

由于 $R'(E) = EN(E)$ ，代入对数导数并化简（利用对数求导法则 $\frac{d}{dE} \ln R'(E) = \frac{R''(E)}{R'(E)}$ 以及 $R''(E) = N(E) + EN'(E)$ ），最终其中各项抵消，可得：

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

当 $T \rightarrow 0$ 时，第一项 $R(E_F^0)$ 是 0K 电子总能量；那么显然温度不为零地时候，第二项地含义就是热激发能

由此，电子热容 $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ ，计算得：

$$C_V \approx \frac{\pi^2}{3} N(E_F^0) k_B \cdot k_B T$$

即 $C_V \sim T$ （电子热容与温度一次方成正比）

对比“晶格热容” $C_V^{\text{晶格}} \sim T^3$ （德拜定律），两者温度依赖不同，体现电子与晶格振动的本质差异

以三维自由电子为例， $N(E) = 4\pi V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$ ，代入可得具体的 C_V 表达式，可以进一步验证 $C_V \sim T$ 的规律，过程如下

在绝对零度时，电子填充至费米能级 E_F^0 ，总电子数 N 为：

$$N = \int_0^{E_F^0} N(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F^0} E^{1/2} dE$$

计算积分：

$$\int_0^{E_F^0} E^{1/2} dE = \frac{2}{3} (E_F^0)^{3/2}$$

因此：

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^0)^{3/2}$$

从这个表达式可以解出关系式：

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{3\pi^2 N}{V(E_F^0)^{3/2}}$$

将 $N(E)$ 在 $E = E_F^0$ 处取值：

$$N(E_F^0) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^0)^{1/2}$$

利用上面关系式，消去 $(2m/\hbar^2)^{3/2}$ ：

$$N(E_F^0) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{3\pi^2 N}{V(E_F^0)^{3/2}} \cdot (E_F^0)^{1/2} = \frac{3N}{2E_F^0}$$

由于电子热容的一般表达式为：

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} N(E_F^0) k_B^2 T$$

将 $N(E_F^0) = \frac{3N_0}{2E_F^0}$ 代入：

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{3N_0}{2E_F^0} \cdot k_B^2 T = \frac{\pi^2 N_0}{2} (k_B)^2 T \frac{1}{E_F^0}$$

定义电子热容系数 γ ：

$$\gamma = \frac{\pi^2 N_0 k_B^2}{2E_F^0}$$

则：

$$C_V = \gamma T$$

这是线性关系，结束。