第6章 金属电子论

本章动机：讨论电子的费米统计规律及电子热容问题

一、理解经典的自由电子气理论.

二、掌握索莫菲自由电子气模型.

三、理解费米面等概念.

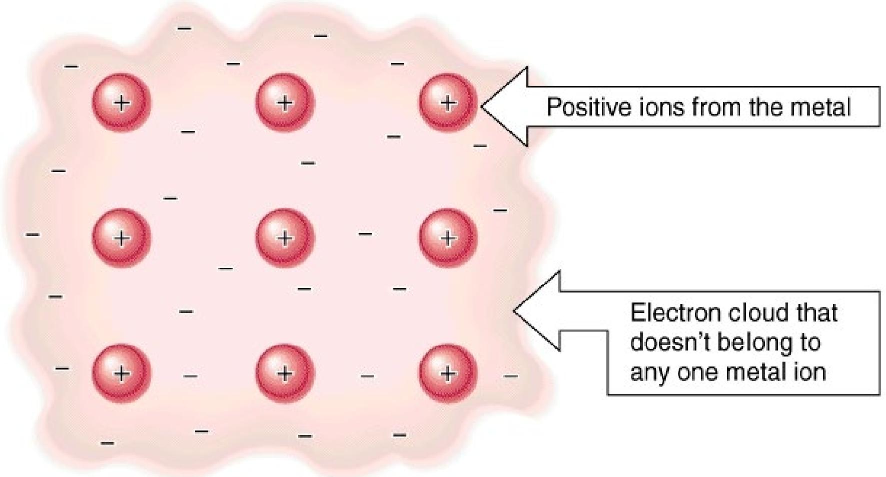
四、了解金属中电子对热容的贡献.

§6.1 费米统计和电子热容量

一、特鲁德模型

■ 特鲁德对金属的结构的描述：

- 原子核+内层电子 = 原子实
- 外层电子 = 价电子
- 价电子可脱离原子实在金属内部自由移动



P. Drude (1867-1906)

与理想气体的差别：

1. 电子气浓度比理想气体大三个数量级。2. 不是电中性的。

一、特鲁德模型

■ 特鲁德模型的基本假设:

- 独立电子假设：自由电子之间不存在库仑作用，也不存在碰撞。
- 自由电子假设：除了在碰撞瞬间，忽略电子与原子实之间的库仑作用。
- 碰撞假设：电子和离子的碰撞瞬时完成。
- 弛豫时间近似：电子在单位时间内受一次碰撞的几率为$1/\tau$。

➔解读“弛豫时间近似”：在dt时间间隔内，一个电子碰撞的次数为dt/τ，每次碰撞时，电子失去它在电场作用下获得的能量。

一、特鲁德模型

■ 特鲁德模型对金属电导率理论解释：

设t时刻电子的平均动量为$p(t)$，经过dt时间没有收到碰撞电子的平均动量为$p(t+dt)$，根据动量定理

$$\vec{p}(t+dt)=\left(1-\frac{dt}{\tau}\right)\left[\vec{p}(t)+\vec{F}dt\right]\approx\vec{p}(t)-\frac{dt}{\tau}\vec{p}(t)+\vec{F}dt$$

整理可得： $\dfrac{d\vec{p}(t)}{dt}=\vec{F}-\dfrac{\vec{p}(t)}{\tau}$

设外场作用下电子的漂移速度为$\vec{v}_d$, 则动量$\vec{p}(t)=m_e\vec{v}_d$

$$m_e\frac{d\vec{v}_d}{dt}=\vec{F}-m_e\frac{\vec{v}_d}{\tau}$$

一、特鲁德模型

对于恒定电场，电子具有恒定的漂移速度$d\vec{v}_d/dt=0$

$$-e\vec{E}-m_e\frac{\vec{v}_d}{\tau}=0\rightarrow\vec{v}_d=-\frac{e\vec{E}\tau}{m_e}$$

设金属内电子数密度为n，则

$$\vec{j}=-ne\vec{v}_d=\frac{ne^2\tau}{m_e}\vec{E}$$

根据欧姆定律$\vec{j}=\sigma\vec{E}$，所以电导率为

$$\sigma=\frac{ne^2\tau}{m_e}$$

一、特鲁德模型

■ 特鲁德模型对金属比热的理论解释：

特鲁德模型认为，金属中电子具有经典理想气体分子的运动特征，遵循玻尔兹曼统计规律，每个电子有3个自由度，每个自由度具有$k_B T/2$的平均能量，单位体积电子气系统的内能为

$$U = \frac{3}{2} n k_B T$$

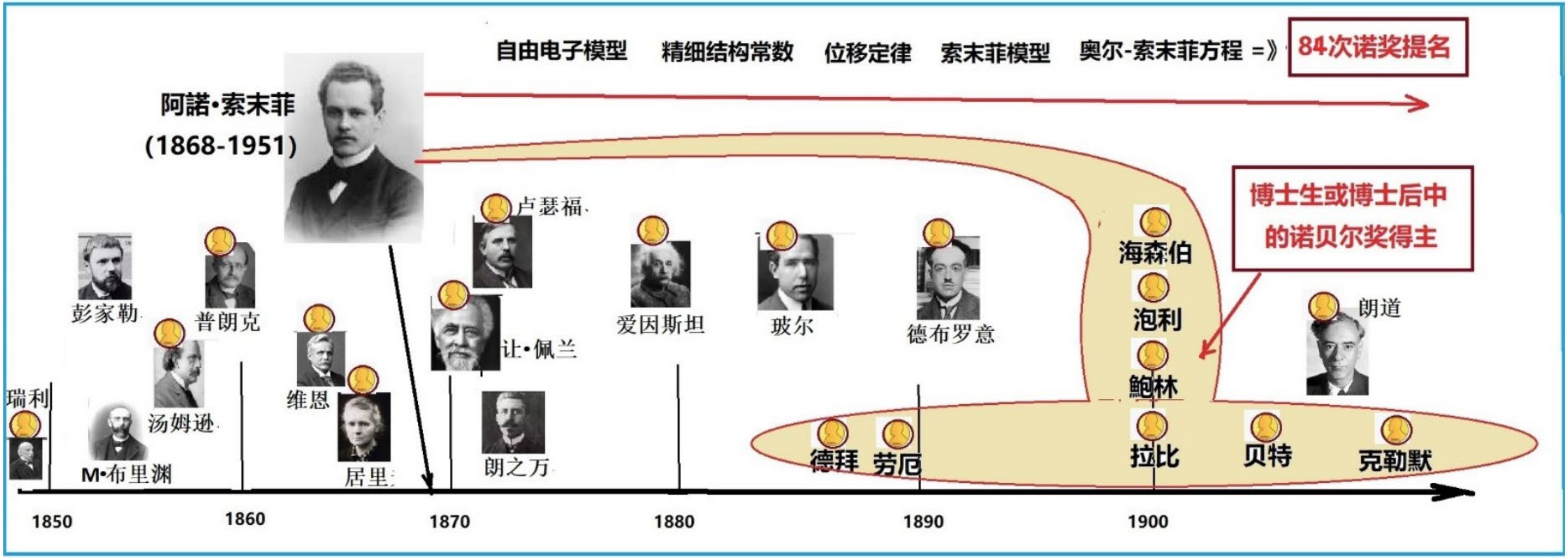
电子气的比热为

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} n k_B$$

理论结果比实验结果大2个数量级！

二、索末菲自由电子气模型

物理学史上最伟大的教师之一：阿诺尔德·索末菲



二、索末菲自由电子气模型

1927年9月索末菲抛弃了特鲁德模型中的玻尔兹曼统计，提出了金属的半经典电子论, 成功地解决了电子比热等问题.

■ 索末菲模型的基本假设:

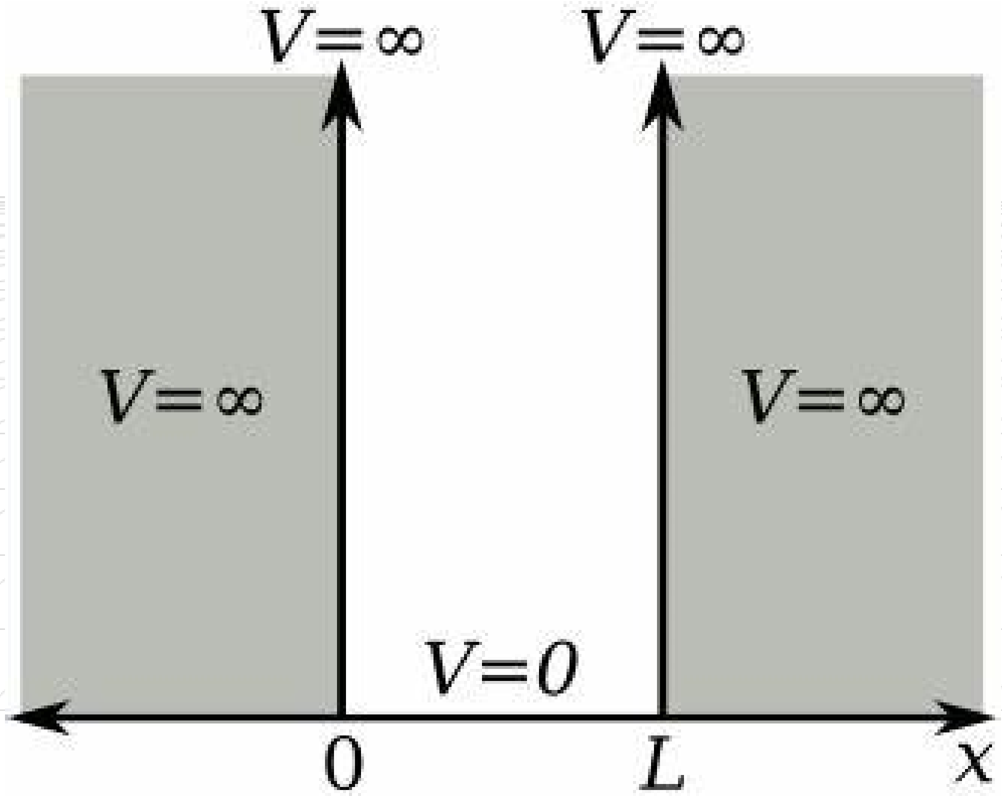
- 自由电子假设: 忽略电子与原子实之间的相互作用.
- 独立电子假设: 忽略电子与电子之间的相互作用.
- 量子统计假设: 电子服从费米—狄拉克统计分布.
- 运动假设: 电子的运动满足薛定谔方程.
- 填充假设: 电子的填充满足泡利不相容原理.

A. 索末菲
(1868-1951)

接下来我们要做什么？求解N个电子在体积V内的基态性质！

二、索末菲自由电子气模型

解决问题的思路：由于电子之间没有相互作用（独立电子近似），因此可以先算一个电子在体积V内的能级，然后由于泡利不相容原理，其他的电子只需要依次把能级填上即可。



二、索末菲自由电子气模型

考虑温度$T = 0\mathrm{K}$，在体积为$V = L^3$的金属中含有N个彼此无相互作用的电子，其位矢为(x, y, z).

■ 电子的运动方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

其中势能函数：$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, & 0 < x,y,z < L \\ \infty, & x,y,z < 0 \ \text{ or } \ x,y,z > L \end{cases}$

引入周期性条件：$\begin{cases} \psi_k(x+L,y,z) = \psi_k(x,y,z) \\ \psi_k(x,y+L,z) = \psi_k(x,y,z) \\ \psi_k(x,y+L,z) = \psi_k(x,y,z) \end{cases}$

二、索末菲自由电子气模型

波函数的解为:

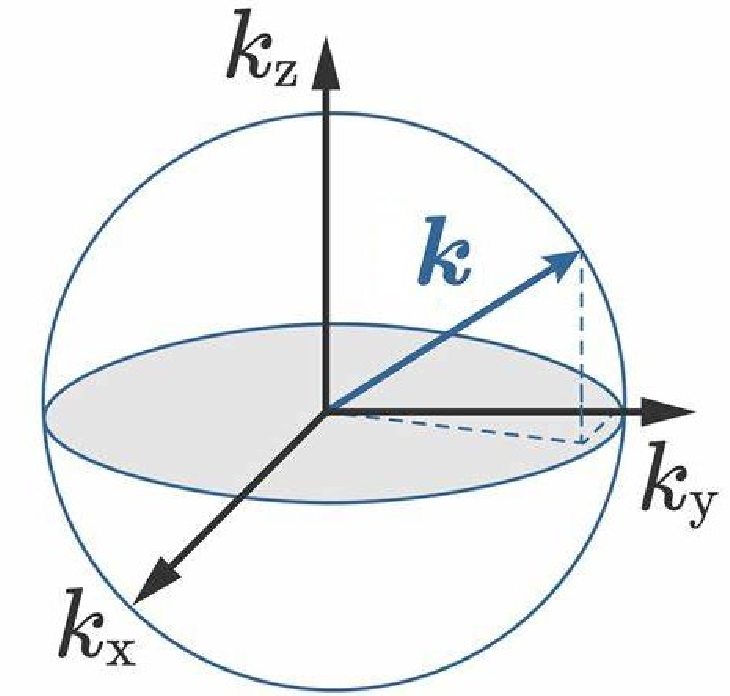
$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

将边界条件公代入上式可得:

$$k_\alpha = \frac{2\pi}{L} n_\alpha, \quad \alpha = x, y, z$$

电子能量E为:

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



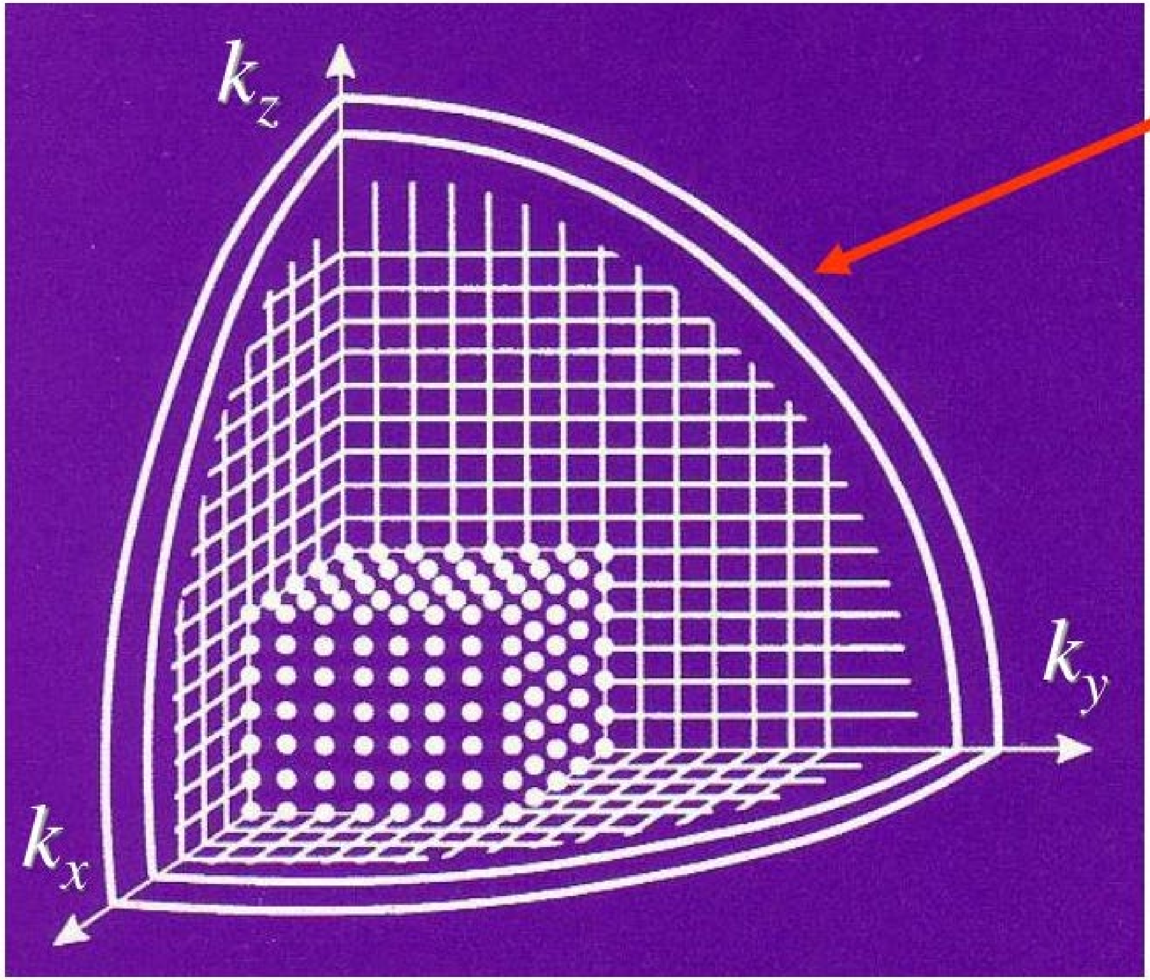
—等能面为球形

N个自由电子的基态：从$k = 0$态开始, 按能量从低到高依次填充得到.

费米面: 电子在$T = 0\text{K}$时所能填充到的最高等能面.

二、索末菲自由电子气模型

若干概念及计算表达式



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

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}$$

$$T_F = \varepsilon_F / k_B$$

$$\bar{U} = \frac{3N\varepsilon_F}{5}$$

$$\bar{u} = \frac{3\varepsilon_F}{5}$$

三、电子的热容量

■ 费米分布函数:

$$f(E)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}$$

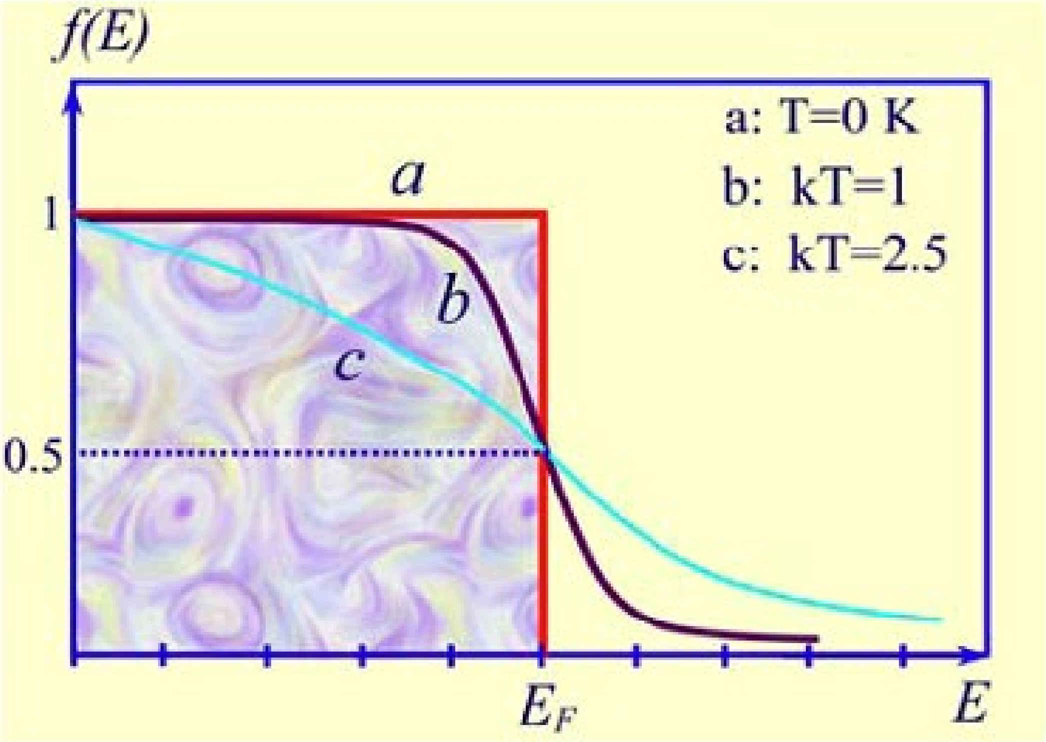
□ 当$T=0K$时, 费米分布函数为:

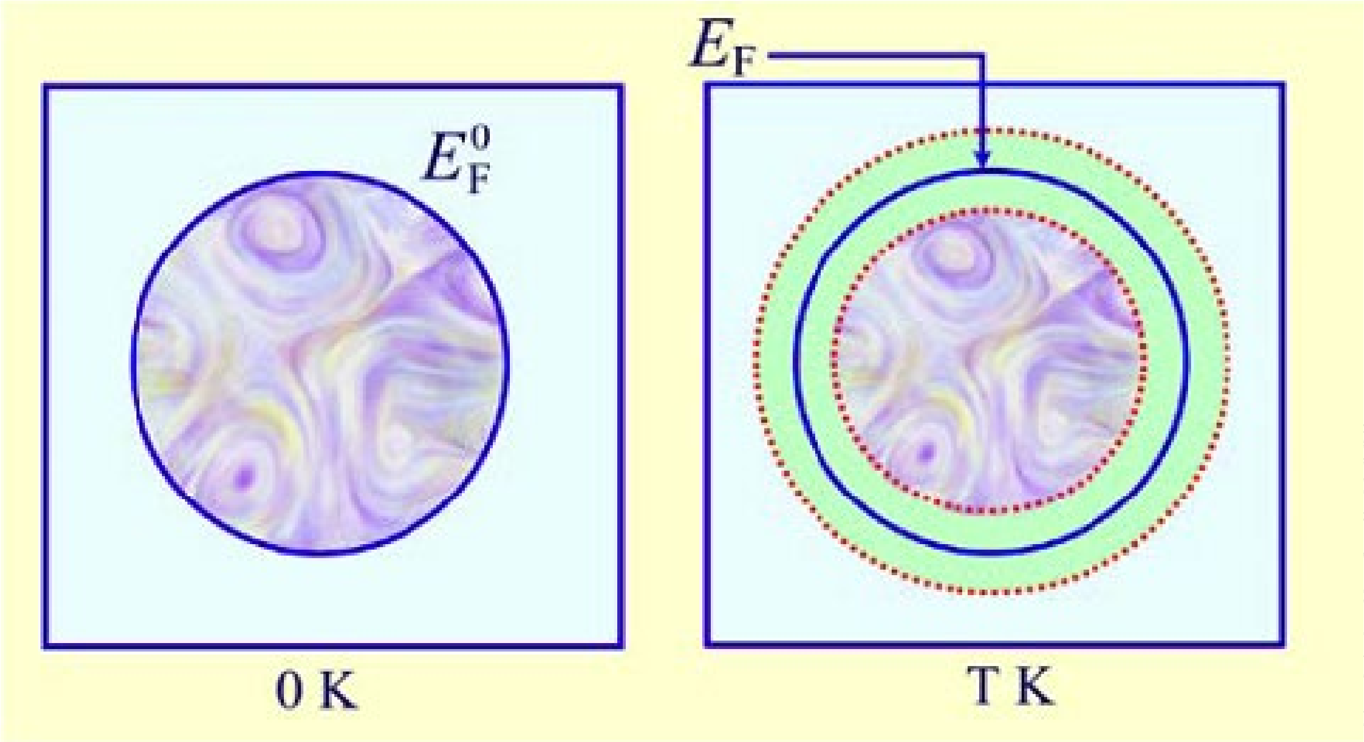
$$f(E)=\begin{cases}1, & E<E_F\\ 0, & E>E_F\end{cases}$$

➔绝对零度时, 能量在E_F以下的状态全部被电子占满, E_F以上的状态为空.

□ 当$T>0$时, 电子热运动的能量$\sim k_BT$. 在常温下, 只有$|E-E_F|\sim k_BT$的电子被热激发, 而能量比E_F低几个k_BT的电子分布与$T=0K$时相同. 温度上升, 发生能量变化的范围越宽.

三、电子的热容量





三、电子的热容量

■ $T = 0K$时电子的填充

能量$E \sim E + dE$范围内的量子态数：$dZ = N(E)dE = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}dE$

此能量区间填充的自由电子数

$$dN = f(E)dZ = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}f(E)dE$$

金属内部自由电子总数为

$$N = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty f(E)\sqrt{E}\,dE = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}(E_F^0)^{\frac{3}{2}}$$

三、电子的热容量

$T = 0K$时费米能:

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

费米半径: $k_F^0 = (3n\pi^2)^{\frac{1}{3}}$

电子体系每个电子的平均能量为:

$$\bar{E}(T=0) = \frac{\int EdN}{N} = \frac{V_c}{2\pi^2 N}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{E_F^0} E^{3/2}dE = \frac{3}{5}E_F^0$$

三、电子的热容量

■ $T \neq 0K$时电子的填充

能量$E \sim E + dE$范围内的量子态数：$dZ = N(E)dE = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}dE$

此能量区间填充的自由电子数：

$$dN = f(E)dZ = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}f(E)dE$$

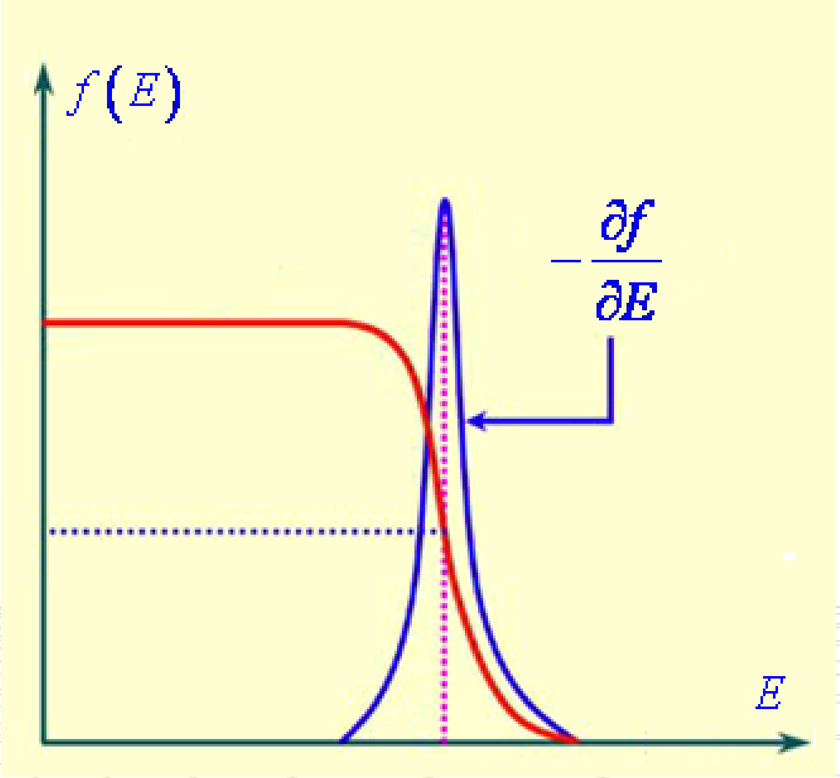
金属内部自由电子总数为

$$N = C\int_0^\infty f(E)\sqrt{E}\,dE = \boxed{\frac{2}{3}Cf(E)E^{\frac{3}{2}}\Big|_0^\infty} + \boxed{\frac{2}{3}C\int_0^\infty E^{\frac{3}{2}}\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE}$$

$= \mathbf{0}$　　很复杂，只能近似求解！

三、电子的热容量

费米分布函数： $f(E)=\dfrac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}$



对其求导可得：

$$-\frac{\partial f(E)}{\partial E}=\frac{1}{k_BT}\frac{e^{(E-E_F)/k_BT}}{[e^{(E-E_F)/k_BT}+1]^2}$$

$$=\frac{1}{k_BT}\frac{1}{[e^{(E-E_F)/k_BT}+1][e^{-(E-E_F)/k_BT}+1]}$$

$$-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\to 0,\quad\begin{cases}当E\ll E_F时\\ 当E\gg E_F时\end{cases}$$

特征：a) 偶函数

b) 与$\delta(E-E_F)$函数类似

三、电子的热容量

讨论积分:

$$I=\int_0^{\infty} g(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE=\int_{-\infty}^{\infty} g(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE$$

将$g(E)$在E_F附近展开:

$$g(E)=g(E_F)+g'(E_F)(E-E_F)+\frac{1}{2}g''(E_F)(E-E_F)^2+\ldots$$

所以:

$$I=I_0+I_1+I_2$$

$$I_0=g(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(-\partial f/\partial E)dE \qquad (1)$$

$$I_1=g'(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)(-\partial f/\partial E)dE \qquad (2)$$

$$I_2=\frac{1}{2}g''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)^2(-\partial f/\partial E)dE \qquad (3)$$

三、电子的热容量

积分(1)式 $I_0 = g(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(-\partial f/\partial E)dE = -g(E_F)f(E)\Big|_{-\infty}^{\infty} = g(E_F)$

积分(2)式 $I_1 = g'(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)(-\partial f/\partial E)dE = 0$

积分(3)式

$$I_2 = \frac{1}{2}g''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)^2(-\partial f/\partial E)dE = \frac{\pi^2}{6}g''(E_F)(k_BT)^2$$

综上

$$I = \int_0^{\infty} g(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE = g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}g''(E_F)(k_BT)^2$$

三、电子的热容量

令 $g(E)=\frac{2}{3}CE^{3/2}$

$$N=\frac{2}{3}CE_F^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right]$$

$$\approx\frac{2}{3}C(E_F^0)^{3/2}+C(E_F^0)^{1/2}(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{12}C(E_F^0)^{-1/2}(k_BT)^2$$

利用 $N=\frac{2}{3}C(E_F^0)^{3/2}$

可以得到 $E_F=E_F^0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)^2\right]$ 温度升高，费米能级E_F下降.

三、电子的热容量

■ 电子的热容：设金属中有N个电子, 每个电子的平均能量为

$$\bar{E}=\frac{\int E dN}{N}=\frac{C}{N}\int_0^\infty f(E)E^{3/2}dE=\frac{2}{5}\frac{C}{N}\int_0^\infty\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)E^{5/2}dE$$

利用：$I=\int_0^\infty g(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE=g(E_F)+\frac{\pi^2}{6}g''(E_F)(k_BT)^2$

得到

$$\bar{E}=\frac{2}{5}\frac{C}{N}E_F^{5/2}+\frac{\pi^2}{4}\frac{C}{N}(k_BT)^2E_F^{1/2}$$
$$\approx\frac{2}{5}\frac{C}{N}(E_F^0)^{5/2}+\frac{C}{N}(E_F^0)^{3/2}(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{4}\frac{C}{N}(k_BT)^2(E_F^0)^{1/2}$$

二、索末菲自由电子气模型

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

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

$$\bar{E} = \frac{3}{5}E_F^0 + \frac{\pi^2}{4}E_F^0\left(\frac{k_B T}{E_F^0}\right)^2 = \frac{3}{5}E_F^0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F^0}\right)^2\right]$$

平均一个电子对比热容的贡献为

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}k_B\left(\frac{T}{T_F^0}\right)$$

The End!