2019自由电子气热力学

2019年5月14日 星期二　　下午9:55

(1.) 自由电子气的基本概念

① 引出：金属(碱金属，如锂，钠钾等)中的价电子

$\Rightarrow$ 自由传导电子.

② 自由电子实空间密度：

$$\rho = N_A \cdot \frac{Z\rho_m}{A}$$

Z：单原子价电子数目
N_A：阿伏伽德罗常数.
ρ_m：金属质量密度.
A：相对原子质量

③ 自由电子气假设

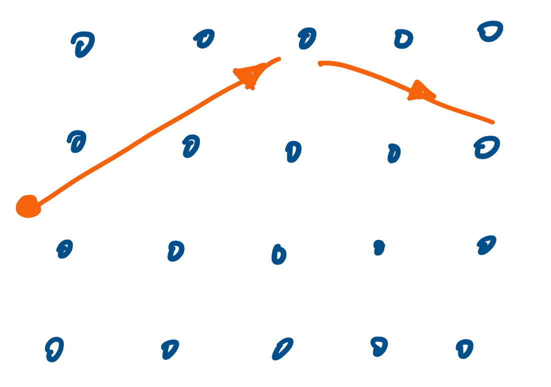
✓ 假设金属中的电子不受约束(金属边界约束除外)的自由在固体中运动，表现为某种理想气体 — 自由电子气。

✓ 忽略：(a) 电子—离子实相互作用. (b) 电子—电子相互作用.

$\Rightarrow$ 仅仅考虑电子运动动能，忽略势能项。

✓ 取得十分值得怀疑的明显成功

④ 基本实验事实



✓ 平均自由程：电子在金属中自由运动不受影响的直线路径平均长度

✓ 金属单晶固体低温下电子平均自由程极长！ 10^8晶格常数(~1cm宏观尺度)

✓ 晶体对电子"透明"的原因：

晶格周期势，电子的费米统计(泡利不相容原理)

(2) 自由电子气的量子力学模型.

① Schrödinger方程与平面波解

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

$$\shortparallel \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z)$$

$\Rightarrow$ 平面波解 $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$，$\vec{k}$ 波矢. $\vec{r}$ 空间坐标

能量本征值 $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2k^2}{2m} = \frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)}{2m}$

② 波矢 $\vec{k}$ 的物理含义

✓ $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ 动量算子.，$\hat{p}\cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \underbrace{\hbar\vec{k}}_{\text{动量}}\cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

$\lambda = 2\pi/k$ 德布罗意波波长

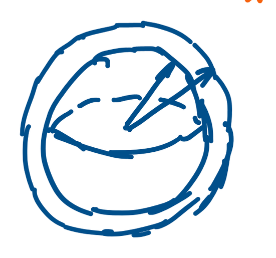
✓ 周期边界条件 $e^{ik_x\cdot L} = e^{ik_y\cdot L} = e^{ik_z\cdot L} = 1$

$\Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{L}\cdot n_x$，$k_y = \frac{2\pi}{L}\cdot n_y$，$k_z = \frac{2\pi}{L}\cdot n_z$，$n$ 整数.

③ k空间及能量空间态密度 (课堂小练习)

✓ k空间：每k点占据$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$的体积元，$k$空间密度为$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \times 2$ 自旋

✓ 能量空间：



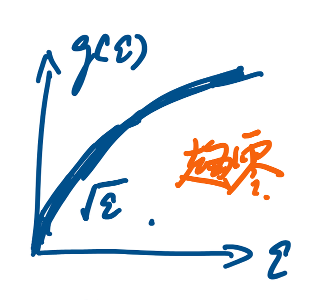
$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\cdot d\vec{k}$$

$$g(\varepsilon)\cdot d\varepsilon = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\cdot 4\pi k^2\cdot dk$$

$$g(\varepsilon) = \frac{L^3}{2\pi^2}\cdot\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{(d\varepsilon/dk)}$$

$$= \frac{V}{2\pi^2}\cdot\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\cdot\frac{m}{\hbar^2}\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\varepsilon}} \times 2$$

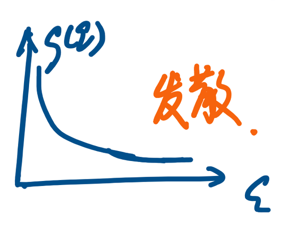
$$\Rightarrow \quad g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\cdot\sqrt{2m^3\varepsilon} \times 2$$



1D case：

$$g(\varepsilon) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)\cdot 2\cdot dk/d\varepsilon$$

$$= \left(\frac{L}{2\pi}\right)\cdot 2\cdot\frac{m}{\hbar^2}\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\varepsilon}} \times 2 \sim \varepsilon^{-1/2}$$

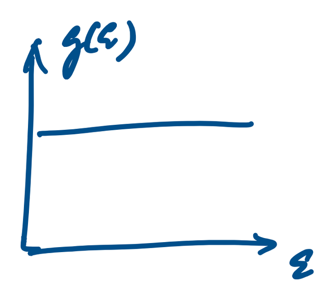


2D case：

$$g(\varepsilon) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2\cdot 2\pi k\cdot(dk/d\varepsilon)$$

$$= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2\cdot 2\pi\cdot\cancel{\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}}\cdot\frac{m}{\hbar^2}\cancel{\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\varepsilon}}} \times 2$$

$$= \frac{L^2m}{2\pi\hbar^2} \times 2 \qquad \text{常数}$$

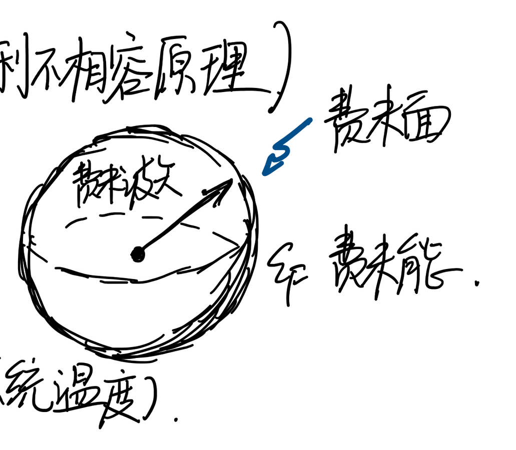


(3) 自由电子气的基态能量.

✓ 量子费米气，基态能量($T=0$)不为零($\Rightarrow$泡利不相容原理)

动量空间费米球，半径费米波矢k_F.

费米能 $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2k_F^2}{2m}$，费米速度 $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$.



费米温度 $T_F = \varepsilon_F/k_B$. (特征温标，非系统温度).

[小练习] k_F与电子密度n关系

$$N = 2\cdot\frac{4}{3}\pi\cdot k_F^3\cdot\frac{V}{(2\pi)^3} \Rightarrow k_F^3 = \frac{N}{V}\cdot 3\pi^2$$

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

[小练习] 费米面处态密度 $g(\varepsilon_F)$

$$N(\varepsilon) = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{V}{(2\pi)^3} \Rightarrow g(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{3}{2}\frac{N(\varepsilon)}{\varepsilon}.$$

$$\Rightarrow g(\varepsilon_F) = \frac{3}{2}\cdot N/\varepsilon_F$$

[小练习] 自由电子气基态能量 $\bar{\varepsilon}$ (已知电子密度n)

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon\, g(\varepsilon)d\varepsilon \Big/ \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon.$$

$$= \int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon\cdot\cancel{\frac{V}{\pi^2\hbar^3}}\cdot\cancel{\sqrt{2m^3}}\,\varepsilon^{1/2}d\varepsilon \Big/ \int_0^{\varepsilon_F}\cancel{\frac{V}{\pi^2\hbar^3}}\cdot\cancel{\sqrt{2m^3}}\,\varepsilon^{1/2}d\varepsilon.$$

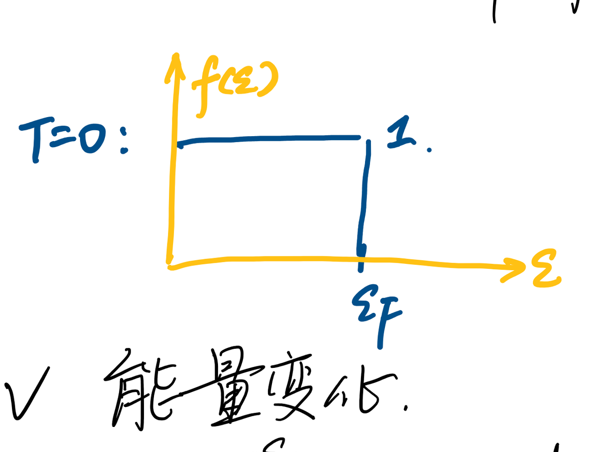
$$= \frac{2}{5}\varepsilon_F^{5/2} \Big/ \frac{2}{3}\cdot\varepsilon_F^{3/2} = \frac{3}{5}\varepsilon_F.$$

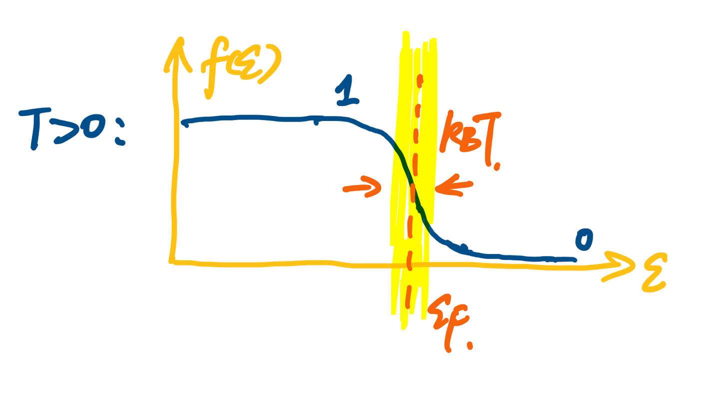
$\Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{3}{10}\hbar^2(3\pi^2n)^{2/3}$.　　零温下具有非零动能.

(4) 自由电子气的热力学性质.

$C \sim T/T_F$.　线性比热

✓ 费米－狄拉克统计 $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$，$\beta = 1/k_BT$.





✓ 能量变化.

$$\begin{cases} U_0 = \int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon\cdot g(\varepsilon)\cdot d\varepsilon \\ U(T) = \int_0^{\infty}\varepsilon\cdot g(\varepsilon)\cdot f(\varepsilon)\cdot d\varepsilon \end{cases}$$

注意. $N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$

构造 $\Delta U(T) = \int_0^{\infty}(\varepsilon-\varepsilon_F)g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$

比热 $C_{el}(T) = \frac{\partial\Delta U(T)}{\partial T} = \int_0^{\infty}(\varepsilon-\varepsilon_F)g(\varepsilon)\cdot\frac{df}{dT}d\varepsilon$.

$g(\varepsilon_F)$，费米面附近电子. 贡献最大

$$\Rightarrow C_{el}(T) = g(\varepsilon_F)\int_0^{\infty}\frac{(\varepsilon-\varepsilon_F)^2}{k_BT^2}\frac{e^{\beta(\varepsilon-\varepsilon_F)}}{[e^{\beta(\varepsilon-\varepsilon_F)}+1]^2}d\varepsilon$$

定义 $\beta(\varepsilon-\varepsilon_F) = x$，则

$$C_{el}(T) = g(\varepsilon_F)\left[\int_{-\varepsilon_F/k_BT}^{+\infty}x^2\frac{e^x}{(e^x+1)^2}\cdot dx\right]\cdot k_B^2\cdot T$$

$$= \frac{3}{2}\frac{N}{\varepsilon_F}\cdot k_B^2\cdot T\cdot\left(\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty}x^2\frac{e^x}{(e^x+1)^2}dx}_{}\right) \quad \frac{\pi^2}{3}$$

$$= \frac{\pi^2}{2}\cdot N\cdot k_B\cdot T/T_F \qquad (T_F = \varepsilon_F/k_B)$$

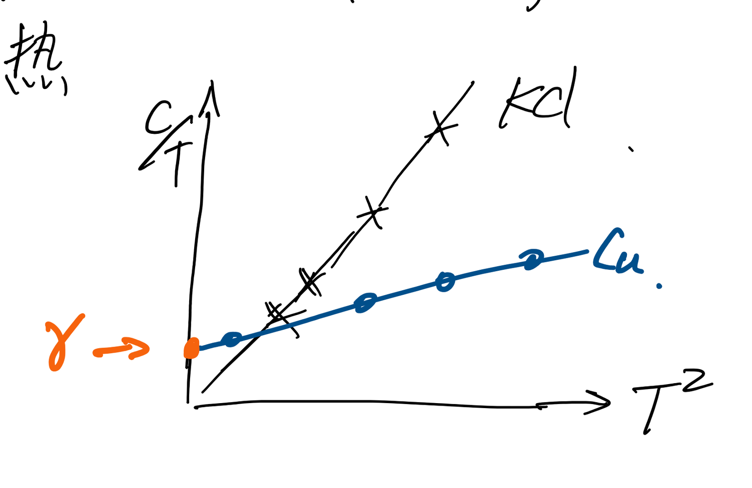
✓ $T_F \simeq 10^4$K. 低温下，电子气比热贡献较小(可忽略)。

T/T_F 属于量子修正. 只有ε_F附近的一部分电子参与热激发。

✓ 综合考虑电子与晶格比热

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

$$\Rightarrow C/T = \gamma + \beta T^2$$



✓ 热质量，定义 m_{th}

$$m_{th}/m = \gamma/\gamma_0(\text{free})$$

m_{th}修正项是由于：晶格周期势，电子—声子作用，电子—电子作用

$m_{th} \gg m$ 重费米子. ($m_{th}/m \sim 10^{2\sim3}$)