{% notel blue 写在前面 %}

本系列笔记源自于阎守胜的固体物理基础一书,如若文中公式无法显示,可以先刷新试一下,如若不行,请参考文末的pdf文档!

{% endnotel %}

金属自由电子气体模型

自由电子气体模型

自由电子气体模型的两个基本假设:

- 1. 凝胶模型(jellium model):将离子实看作体系的均匀正电荷背景,均匀分布使其与电子的相互作用抵消:
- 2. 独立电子近似: 忽略电子间的相互作用。

平衡态的自由电子气体只有电子密度 n一个独立参量:

$$n=N_Arac{Z
ho_m}{A}$$

其中: N_A , Z, ρ_m , A分别为阿伏伽德罗常数、单个原子的电子数、元素的质量密度与相对原子量。 将每个电子所占据的体积等效成球,也常使用球的半径表征电子密度:

$$\frac{1}{n} = \frac{V}{N} = \frac{4}{3}\pi r_s^3$$

$$r_s = (rac{3}{4\pi n})^{1/3}$$

单电子本征态与本征能量

通过独立电子近似可以将多电子体系转化为简单的单电子体系计算,而不考虑其复杂的相互作用。 薛定谔方程:

$$[-rac{\hbar}{2m}
abla^2+V(m{r})]\psi(m{r})=arepsilon\psi(m{r})$$

由凝胶模型: $V(\mathbf{r}) = 0$;

$$-rac{\hbar}{2m}
abla^2\psi(m{r})=arepsilon\psi(m{r})$$

求解可得:

$$\psi(m{r}) = rac{1}{\sqrt{V}} e^{-ik\cdotm{r}}$$

$$arepsilon=rac{\hbar^2k^2}{2m}, p=\hbar k$$

周期性边界条件(periodic boundary condition):

$$\psi(x+L,y,z) = \psi(x,y,z)$$

$$\psi(x,y+L,z) = \psi(x,y,z)$$

$$\psi(x,y,z+L) = \psi(x,y,z)$$

得到:

$$e^{ik_xL}=e^{ik_yL}=e^{ik_zL}=1$$

于是:

$$k_x=rac{2\pi}{L}n_x; k_y=rac{2\pi}{L}n_y; k_z=rac{2\pi}{L}n_z$$

其中 n_x, n_y, n_z 均为整数。

k空间中,将每个可能的k用点表示,k的态密度为:

$$\frac{1}{\Delta \boldsymbol{k}} = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{8\pi^3}$$

基态

T=0时,根据泡利不相容原理,每一个电子态最多只能有一个电子占据。考虑到电子自旋,每一个k矢量对应±;两个自旋,可以容纳两个电子。

基态中,电子从k=0开始按能量从高到低排布,在k空间中,电子填充完成后形成一个球,被称为费米球,其半径被称为费米波矢 k_F ,球的表面被称为费米面。

$$N=rac{2rac{4}{3}\pi k_F^3}{\Lambda k}$$

可以得到费米波矢与电子密度的关系:

$$k_F^3 = 3\pi^2 rac{N}{V} = 3\pi^2 n$$

而且:
$$arepsilon_F=rac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, p_F=\hbar k_F, v_F=rac{\hbar k_F}{m}, T_F=rac{arepsilon_F}{k_B}$$
。

基态能量

考虑单位体积的自由电子气体的基态能量,通过费米球内所有单电子的能量求和得到:

$$rac{\mathscr{E}}{V} = rac{2}{V} \sum_{k < k_F} rac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

将求和转化为积分:

$$rac{\mathscr{E}}{V} = rac{2}{8\pi^3} \int_{k < k_B} rac{\hbar^2 k^2}{2m} dm{k} = rac{2}{8\pi^3} \int_{k < k_B} rac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = rac{1}{\pi^2} rac{\hbar^2 k_F^5}{10m}$$

(已使用k的态密度 $\Delta m{k} = 8\pi^3/V$)

则有:
$$rac{\mathscr{E}}{N}=rac{3}{5}arepsilon_F$$
(利用 $k_F^3=3\pi^2n$)。

方法二:

引入单位体积的态密度 $g(\varepsilon)$: 单位体积、单位能量间隔、包含自旋的电子态数。于是,

$$dN = Vg(\varepsilon)d\varepsilon$$

又有: $dN=2rac{V}{8\pi^3}4\pi k^2dk$

可以得到: $g(arepsilon) = rac{(2m^3arepsilon)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3}$

$$g(arepsilon_F) = rac{3n}{2arepsilon_F} ert arepsilon = rac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2}$$

则 $rac{\mathscr{E}}{N}=\int_0^{arepsilon_F}arepsilon g(arepsilon)darepsilon/\int_0^{arepsilon_F}g(arepsilon)darepsilon$

结果相同。

热性质

 $T \neq 0$ 时, 电子的分布由费米-狄拉克分布函数描述:

$$f_i = rac{1}{e^{(arepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1}
onumber \ N = \sum_i f_i$$

其中, f_i 是电子占据本征态 ε_i 的概率, μ 为化学势。

$$egin{aligned} \lim_{T o 0} &= egin{cases} 1 & arepsilon_i < \mu \ 0 & arepsilon_i > \mu \end{aligned} \ \lim_{T o 0} \mu = arepsilon_F \end{aligned}$$

化学势随温度的变化

 $T \neq 0$ 时自由电子单位体积的内能为:

$$u=rac{2}{V}\sum_{k}arepsilon(oldsymbol{k})f_{k}=rac{1}{4\pi^{3}}\intarepsilon(oldsymbol{k})f_{k}doldsymbol{k}$$

其中, f_k 由 $n=rac{2}{V}\sum_k f_k=rac{1}{4\pi^3}\int f_k d{m k}$ 决定。

可以通过引入能态密度将以上两式转化为:

$$u=\int_0^\infty arepsilon g(arepsilon)f(arepsilon)darepsilon
onumber$$
 $n=\int_0^\infty g(arepsilon)f(arepsilon)darepsilon$

{% notel red 引入 %}

引入费米统计常用到的积分形式:

$$I=\int_0^\infty H(arepsilon)f(arepsilon)darepsilon$$

(对于以上两式,分别为 $H(\varepsilon)=\varepsilon g(\varepsilon)$ 和 $H(\varepsilon)=g(\varepsilon)$)

使用分部积分:

$$I=Q(arepsilon)f(arepsilon)|_0^\infty+\int_0^\infty Q(arepsilon)(-rac{\partial f}{\partial arepsilon})darepsilon$$

其中: $Q(\varepsilon) \equiv \int_0^\varepsilon H(\varepsilon) d\varepsilon$

右边第一项在积分上下限均为0,第二项在 μ 处进行泰勒展开

$$Q(arepsilon) = Q(\mu) + (arepsilon - \mu)Q'(\mu) + rac{1}{2}(arepsilon - \mu)^2Q''(\mu) + \cdots$$

由此,

$$I = Q(\mu) \int_0^\infty (-\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon}) d\varepsilon + Q'(\mu) \int_0^\infty (\varepsilon - \mu) (-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}) d\varepsilon + \frac{1}{2} Q''(\mu) \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)^2 (-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}) d\varepsilon + \cdots$$

其中,第二项由于 $(-\partial f/\partial \varepsilon)$ 是 $(\varepsilon-\mu)$ 的偶函数,积分为0;第三项的可以计算得到 $\frac{\pi^2}{6}Q''(\mu)(k_BT)^2$ 。所以忽略更高阶的项,二阶近似的结果为:

$$I=Q(\mu)+rac{\pi^2}{6}Q''(\mu)(k_BT)^2$$

而 $Q(\mu)$ 可以由在 ε_F 处的泰勒展开来近似得到,原因是 $\mu(T)$ 与 ε_F 实际上很接近:

$$Q(\mu) = Q(\varepsilon_F) + (\mu - \varepsilon_F)Q'(\varepsilon_F)$$

{% endnotel %}

取 $H(\varepsilon) = g(\varepsilon)$,可以得到

$$n=\int_0^{arepsilon_F}g(arepsilon)darepsilon+(\mu-arepsilon_F)g(arepsilon_F)+rac{\pi^2}{6}g'(arepsilon_F)(k_BT)^2$$

右边第一项为基态电子密度。电子密度与温度无关,右边第一项即等于左边,故而得到:

$$\mu = arepsilon_F - rac{\pi^2}{6} rac{g'(arepsilon_F)}{g(arepsilon_F)} (k_B T)^2$$

对于自由电子气体, $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$, 所以

$$\mu = arepsilon_F [1 - rac{1}{12} (rac{k_B T}{arepsilon_F})^2]$$

不过由于 $\mu \sim \varepsilon_F$, 常把 μ 认为是费米能量。

电子比热

 $\Rightarrow H(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon)$,可以得到:

$$u = \int_0^{arepsilon_F} arepsilon g(arepsilon) darepsilon + arepsilon_F g(arepsilon_F) (\mu - arepsilon_F + rac{\pi^2}{6} rac{d}{darepsilon} (arepsilon g(arepsilon_F))_F (k_B T)^2$$

第一项为基态单位体积的内能 u_0 ,

$$u-u_0=rac{\pi^2}{6}g(arepsilon_F)(k_BT)^2$$

由于泡利不相容原理, $T\neq 0$ 的情况下,仅有费米面附近的电子被激发,数量约为 $g(\varepsilon_F)k_BT$,每个激发的电子平均获得 k_BT 的能量, $u-u_0\approx g(\varepsilon_F)(k_BT)^2$,与上式相差 $\pi^2/6$ 的因子。

代入 $g(\varepsilon_F)$, 可以得到:

$$u=u_0[1+rac{5}{12}\pi^2(rac{T}{T_E})^2]$$

于是可以得到比热:

$$c_V = (rac{\partial u}{\partial T})_n = rac{\pi^2}{3} k_B^2 g(arepsilon_F) T(=\gamma T) = rac{\pi^2}{2} n k_B rac{T}{T_F}$$

括号内为引入电子比热系数的简化形式。

泡利顺磁性

电子的磁矩大小记为一个玻尔磁子:

$$\mu_B = rac{e\hbar}{2m} = 9.27 imes 10^{-24} A \cdot m^2$$

在外场B的作用下,电子自旋磁矩有与外场B相同或相反两个方向,B会使这两个方向的磁矩变化 $\mu_B B$ (增大或减小依据方向而定)。对于磁矩方向与外场相反的电子,能量较高的电子将磁矩反转,填到磁矩与外场方向相同的空态上,使两种磁矩取向的电子拥有相同的化学势。

发生电子磁矩反转的电子数为:

$$\frac{1}{2}\mu_B Bg(\varepsilon_F)$$

每反转一个电子磁矩,沿磁矩方向磁矩改变 $2\mu_{B}$,于是产生的总磁矩变化为:

$$M = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) B$$

对应的磁化率为

$$\chi = rac{\mu_0 M}{B} = \mu_0 \mu_B^2 g(arepsilon_F)$$

被称为泡利顺磁磁化率。

电场中的自由电子

本节考虑在外场下的自由电子的光学性质和输运性质。

准经典模型

在假定电子自由、独立的基础上进一步假设:

- 1. 电子会散射、碰撞。碰撞近似为瞬时发生,在两次碰撞之间电子直线运动,满足牛顿定律;碰撞后电子速度无规取向,与周边环境达热平衡(表征速度大小)。
- 2. 电子的散射或碰撞简单化为由弛豫时间au描述。在dt时间内,任一电子发生碰撞的概率(全部电子中发生碰撞部分的比率)为dt/ au。

au可以认为是电子两次碰撞间的平均时间。在弛豫时间的基础上,引入电子两次碰撞间走的平均距离 $\lambda=v au$,称为平均自由程。

准经典模型与经典模型的区别:在经典模型中,电子的速度平均热运动速度 $v_{th}^2 \approx k_B T/m$;准经典模型中,考虑费米统计,电子速度变为 $v_F^2 \approx 2 \varepsilon_F/m$,处理方式不变。

电子的动力学方程

t时刻电子的平均动量为p(t),经过dt时间,电子没有受到碰撞的概率为1-dt/ au,这部分电子对平均动量的贡献为:

$$oldsymbol{p}(t+dt) = (1-rac{dt}{ au})[oldsymbol{p}(t)+oldsymbol{F}(t)dt]$$

对于受到碰撞的电子部分,其概率为 $dt\tau$,由于碰撞后电子动量无规取向的假定,动量相互抵消:

$$oldsymbol{p}(t+dt) \leq rac{dt}{ au} oldsymbol{F}(t) dt$$

忽略二阶小量,最终可以得到:

$$oldsymbol{p}(t+dt)-oldsymbol{p}(t)=oldsymbol{F}(t)dt-oldsymbol{p}(t)rac{dt}{ au}$$

或者:

$$rac{doldsymbol{p}(t)}{dt} = oldsymbol{F}(t) - rac{oldsymbol{p}(t)}{ au}$$

即为自由电子在外场作用下的动力学方程。也可以写成:

$$mrac{doldsymbol{v}(t)}{dt} = oldsymbol{F}(t) - mrac{oldsymbol{v}(t)}{ au}$$

就是常见的含速度项阻尼的运动方程。

金属的导电率

当电子匀速运动时出现稳恒电流,此时电场的作用力 $m{F}=-em{E}=mm{v}(t)/ au$,此时的速度称为漂移速度,记为 $m{v}_d$:

$$oldsymbol{v}_d = -rac{e au oldsymbol{E}}{m}$$

相应的电流密度:

$$oldsymbol{J} = -neoldsymbol{v}_d = rac{ne^2 au}{m}oldsymbol{E}$$

电导率 σ 即为:

$$\sigma = oldsymbol{J}/oldsymbol{E} = rac{ne^2 au}{m}$$

对于外场为交变电场的情形,

$$oldsymbol{E} = oldsymbol{E}_0 e^{-i\omega t}$$

相应的速度为:

$$oldsymbol{v} = oldsymbol{v}_0 e^{-i\omega t}$$

运动学方程为:

$$-i\omega moldsymbol{v}=-eoldsymbol{E}-moldsymbol{v}/ au$$

漂移速度:

$$oldsymbol{v}_d = rac{-e oldsymbol{E} au}{m(1-i\omega t)}$$

电导率是复数

$$egin{split} \sigma(\omega) &= rac{ne^2 au}{m}rac{1}{1-i\omega t} = rac{\sigma_0}{1-i\omega t} \ \sigma &= \sigma_1 + i\sigma_2 = rac{\sigma_0}{1+(\omega au)^2} + irac{\sigma_0\omega au}{1+(\omega au)^2} \end{split}$$

其中实际部分称为Drude谱,反映了和驱动场同相位,产生电阻,吸收能量、释放焦耳热,虚部是电感性的,反映了相位移动,当 $\omega au=1$ 时,取极大值。