

# 固 体 物 理

## 下 册

全国高师固体物理讲习班

一九八〇年五月扬州师院翻印

# 固体物理基础理论目次

(下册)

## 第五章 固体电子论基础

§5-1	电子气的能量状态	5-2
§5-2	电子气的费米能量	5-7
§5-3	金属中电子气的热容量	5-12
§5-4	功函数和接触电势差	5-15
§5-5	布洛赫波	5-20
§5-6	克龙尼克-潘纳模型	5-25
§5-7	微扰法——自由电子近似	5-30
§5-8	简并微扰法——散射波较强的情况	5-33
§5-9	晶体中电子运动的速度和加速度	5-39
§5-10	金属 半导体和绝缘体 空穴概念	5-41

## 第六章 能带计算方法

§6-1	三维情况的布拉赫定理	6-2
§6-2	布里渊区	6-7
§6-3	平面波方法	6-11
§6-4	紧束缚方法	6-17
§6-5	正交化平面波方法	6-21
§6-6	$\vec{r}$ 、 $\vec{p}$ 微扰法	6-28
§6-7	赝势法	6-35
§6-8	费米面的构造	6-39
§6-9	迪哈斯-范·阿耳芬效应	6-43
§6-10	合金的性质和能带结构——休谟-饶塞里定律	6-50

§ 6-11 计算能带的其他方法

6-56

第七章 金属的导电理论

§ 7-1 玻尔兹曼方程

7-2

§ 7-2 金属的导电率

7-7

§ 7-3 弛豫时间的统计理论

7-11

§ 7-4 电子-晶格相互作用

7-15

§ 7-5 纯金属的电阻率

7-19

§ 7-6 电离杂质的散射

7-26

§ 7-7 不含过渡族元素的金属固溶体的电导

7-31

§ 7-8 过渡金属及其合金的电阻

7-37

§ 7-9 弱磁场下玻尔兹曼方程的解

7-42

§ 7-10 金属的热导率

7-47

## 第五章 固体电子论基础

固体材料中的金属，很早就被人们广泛利用，这是由于它具有优良的电导和热导。本世纪初，特鲁特(1)首先认为金属体中的价电子好比气体分子组成电子气体，它们可以同离子碰撞，在一定温度下达到热平衡。因此电子气体可以用具有确定的平均速度和平均自由时间的电子来代表。在外电场作用下，电子产生漂移运动引起了电流。在温度场中电子气体的流动伴随能量传送，因而金属也有好的热导。由于金属的电导和热导都是由电子气体来担负，两者之间有密切的相关。洛伦兹(2)认为电子气体服从麦克斯韦—玻耳兹曼统计分布规律，使金属的自由电子气体模型提高到能够定量计算的水平。可是，按照经典统计物理的能量均分定理， $N$ 个价电子的电子气体，有 $3N$ 个自由度，它们对热容量的贡献应是 $3Nk/2$ ，但对大多数金属，实验值只有这个理论值的百分之一，这是经典的金属电子理论的困难。

在量子力学建立以后，人们很快认识到必须用薛定谔方程描述电子的运动，还认识到电子气体不服从经典的统计分布规律，而是服从量子的费米—狄拉克分布。奈末菲(3)计算了量子的电子气体的热容量，解决了经典理论的困难。

实际上，晶体中离子是有规则地排列的，由于相互作用，价电子不再专属于某个原子，在晶体中作共有化运动，即电子是在周期场中运动。布洛赫(4)和布里渊(5)等人致力于阐明周期场中运动的电子所具有的基本特征，为固体电子的能带理论确立了基础。如果晶体中电子的势能同系统中电子能量的平均值相比是个小量，就可以在自由电子模型的基础上进行微扰计算。这种描述称为近自由电子模型。根据周期场中电子态的

严格解以及近自由电子模型的分析，晶体中电子的许可能量，既不是象孤立原子中分立的电子能级，也不象无限空间中自由电子的连续能谱，而是在一定范围内准连续分布的能级组成的能带。相邻的两个能带间的能量范围称为禁带，完整晶体中的电子不能具有这种能量。大量事实表明，对于简单金属和半导体，能带理论能给出半定量的结果。利用能带的特征，威耳逊 (6) 提出了金属和绝缘体的区别，并预言介于两者之间存在半导体，为后来的半导体的发展提供了理论基础。

本章先叙述金属自由电子的能态以及热平衡条件下电子气的某些物理性质。再介绍固体能带理论的基本内容。包括在一维模型周期性势场运动的粒子的严格解，以及分析近自由电子模型获得的结论和概念。

## § 5-1 电子气的能量状态

索末菲认为金属中的价电子好比理想气体，彼此之间没有相互作用，各自独立地在势能等于零的场中运动（严格说在平均势能的场中运动，取此平均值为能量的零点）。金属的自由电子要逸出体外，必须对它作相当的功，所以每个电子的能量状态就是在一定深度的势阱中运动的粒子的能量。为了计算方便，设金属体是边长为  $L$  的立方体。又设势阱的深度是无限的。这样，金属中自由电子的能态可用势箱中自由粒子的能态来代表。粒子势能

$$\left. \begin{aligned} V(x, y, z) &= 0 \quad \text{当 } 0 < x, y, z < L \\ V(x, y, z) &= \infty \quad \text{当 } x, y, z \leq 0 \text{ 以及 } x, y, z \geq L \end{aligned} \right\} (5-1)$$

在势箱内粒子的能量  $E$  和波函数  $\psi(x, y, z)$  由薛定谔方程 (5-2) 式确定，

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (5-2)$$

用分离变量法解(5-2)式, 令

$$\psi(x, y, z) = \varphi_1(x) \varphi_2(y) \varphi_3(z)$$

式中  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  分别是  $x, y, z$  的函数; 再令

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

这里  $k$  是自由电子波矢的模,  $k_x, k_y, k_z$  是波矢的三个分量, 其数值有待确定。把波函数  $\psi(x, y, z)$  和能量  $E$  的表示式代入(5-2)式, 得到三个方程式

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1''(x) + k_x^2 \varphi_1(x) &= 0 \\ \varphi_2''(y) + k_y^2 \varphi_2(y) &= 0 \\ \varphi_3''(z) + k_z^2 \varphi_3(z) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5-3)$$

它们的解  $\varphi_1(x) = A_x e^{ik_x x} + B_x e^{-ik_x x} \quad (5-4)$

以及指标和变量轮换得到的另二个函数。其中  $A_x, B_x$  等是任意常数。这些  $\varphi$  应适合以下边界条件:

在  $x=0$  以及  $x=L$  处,  $\varphi_1(x) = 0 \quad (5-5)$

以及  $x$  换成  $y$  或  $z$  的相应条件。由此得到下列关系式:

$$\left. \begin{aligned} \sin k_x L &= 0 \\ \sin k_y L &= 0 \\ \sin k_z L &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5-6)$$

所以电子的波矢分量必须等于

$$k_x = n_x \pi / L, \quad k_y = n_y \pi / L, \quad k_z = n_z \pi / L \quad (5-7)$$

这里  $n_x, n_y, n_z$  是任意的正整数。电子的波函数

$$\psi = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \quad (5-8)$$

式中， $A$  是归一化常数。电子能量

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5-9)$$

所以，粒子的能量状态是由一组正整数  $(n_x, n_y, n_z)$  来确定。显然 (5-8) 式的波函数代表驻波，因而边界条件 (5-5) 式称为驻波条件。通常人们更愿意采用周期性边界条件。例如一维情况设想有无限多个线度都是  $L$  的势阱连接起来，在各个势阱的相应的位置上电子波函数相等，即

$$\varphi_1(x+L) = \varphi_1(x) \quad (5-10)$$

由此可求得波矢

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad (5-11)$$

轮换指标可得

$$\left. \begin{aligned} k_y &= \frac{2\pi n_y}{L} \\ k_z &= \frac{2\pi n_z}{L} \end{aligned} \right\} (5-11)$$

和

这里， $n_x, n_y, n_z$  是正负整数包括零。电子的波函数

$$\begin{aligned} \psi &= A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \end{aligned} \quad (5-12)$$

式中， $A = 1/L^{3/2}$  是归一化常数。电子能量

$$E = \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5-13)$$

采用了周期性边界条件，电子波函数 (5-12) 式是行进的平面波。在波矢为  $\vec{k}$  的行进波状态，电子有确定的动量  $\hbar\vec{k}$ ，因而有确定的速度  $\vec{v} = \hbar\vec{k}/m$ 。而在 (5-8) 式代表驻波状态，电子的平均动量或平均速度是零。另外，当  $L \rightarrow \infty$  时，行进平面波状态自然地过渡到无限空间中的平面波状态，波矢在  $-\infty$

到 $+\infty$ 区域连续变化，而驻波态(5-8)式在 $L \rightarrow \infty$ 时无法完成这个任务。

平面波状态是用波矢  $\vec{k}$  或由一组量子数  $(n_x, n_y, n_z)$  来确定。在以  $k_x, k_y, k_z$  为坐标轴的空间(称为波矢空间)，每个许可的状态可用一个点代表，代表点的坐标由(5-11)式确定。沿  $k_x$  轴相邻两个代表点之间距为  $2\pi/L$ ，沿  $k_y$  和沿  $k_z$  轴相邻点的间距也是  $2\pi/L$ ，因此在波矢空间每个状态的代表点占有体积

$$\frac{2\pi}{L} \times \frac{2\pi}{L} \times \frac{2\pi}{L} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

在  $\vec{k}$  空间中状态的代表点是均匀分布的， $\vec{k}$  空间单位体积中含有的代表点数目等于

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \quad (5-14)$$

所以在  $\vec{k}$  到  $\vec{k} + d\vec{k}$  的体积元  $d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$  之中含有状态数目是

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

每个波矢状态可容纳自旋相反的两个电子，因此计入自旋，在体积元  $d\vec{k}$  之中的状态数应等于

$$dZ = 2 \times \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d\vec{k} = \frac{V}{4\pi^3} d\vec{k}$$

这里  $V = L^3$  是晶体体积。图 5-1 画的是  $k_x - k_y$  二维波矢空间，每个小方格的边长是  $2\pi/L$ ，小方格的角顶就是代表点，一个小方格有四个角顶，每个角顶为四个小方格共有，所以每个代表点占据一个小方格。每个代表点可容纳自旋相反的两个电子。



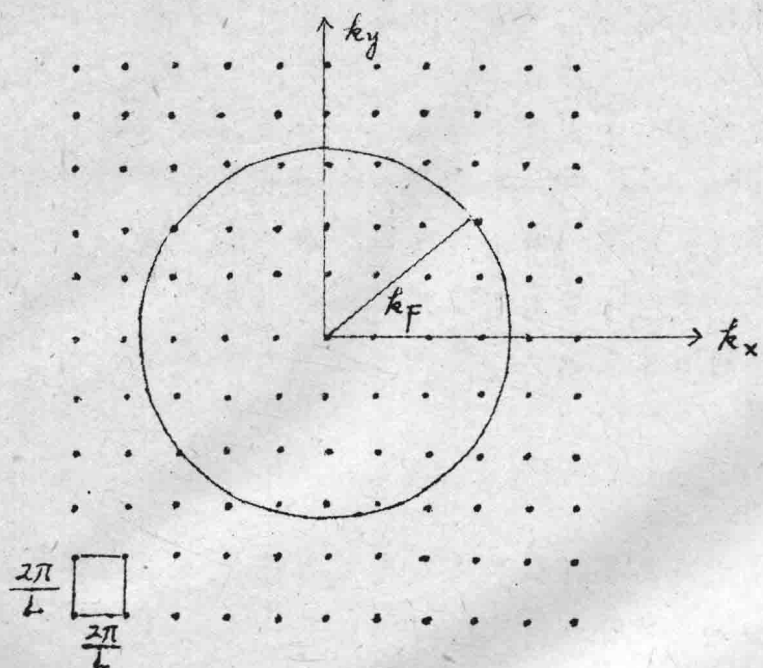


图 5-1 在  $k_x - k_y$  空间中状态代表点的分布

自由电子的能量  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

在  $k$  空间，自由电子能量等于某个数值的曲面是一个球面，其半径是  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ 。图 5-1 中画出  $k = k_F$  的球面同  $k_x - k_y$  平面交割的图。

在能量  $E$  到  $E + dE$  之间的区域是半径为  $k$  和  $k + dk$  两个球面之间的球壳层，它的体积是

$$4\pi k^2 dk$$

其中的状态数目为

$$dZ = \frac{V}{4\pi^3} \cdot 4\pi k^2 dk$$

利用关系式  $dk = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{dE}{E}$

上式又可写成

$$dZ = 4\pi V \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (5-15)$$

能级密度

$$\begin{aligned}\frac{dZ}{dE} &= 4\pi V \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \\ &= C\sqrt{E}\end{aligned}\quad (5-16)$$

式中

$$C = 4\pi V \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (5-17)$$

图 5-2 是自由电子气的能级密度  $dZ/dE$  随能量  $E$  的变化关系，显然这是一条抛物线， $E$  越大， $dZ/dE$  也越大。

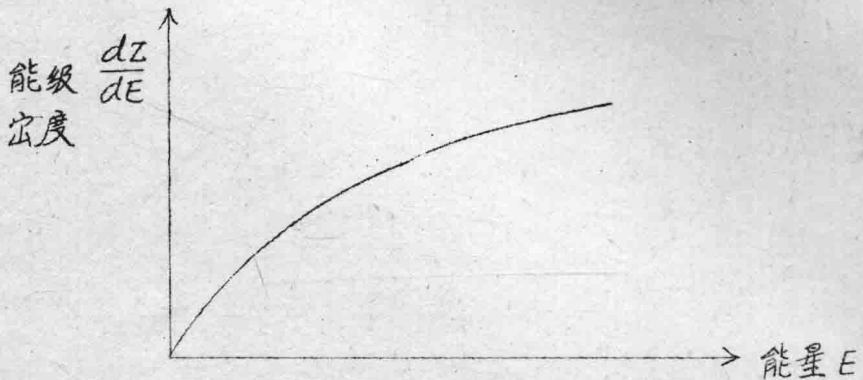


图 5-2 自由电子气的能级密度随能量的变化关系

## § 5-2 电子气的费米能量

电子气体中的粒子满足泡利不相容原理，它们服从费米—狄拉克统计分布规律，即在热平衡时，电子处在能量  $E$  的状态的几率是

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) + 1} \quad (5-18)$$

式中  $E_F$  是系统的费米能级或化学势，它的意义是在体积不变的条件下，系统增加一个电子所需的自由能。 $E_F$  是温度  $T$  和电子数  $N$ 、晶体体积  $V$  的函数，当  $T \neq 0$  时，在  $E = E_F$  能级， $f(E_F) = \frac{1}{2}$ ，表示在费米能级  $E_F$ ，被电子充填的几率和不被

充填的几率是相等的。(5-18)式中的 $k$ 是玻耳兹曼常数,不要同波矢 $k$ 的模混淆。

图5-3是费米分布函数 $f(E)$ 的图象,图中横坐标是 $(E - E_F)$ ,纵坐标是 $f(E)$ ,图中画了三种情况,a)  $T=0$ , b)  $T=T_b$ , c)  $T=T_c$ 且 $T_c > T_b$ 。我们看到,在绝对零度

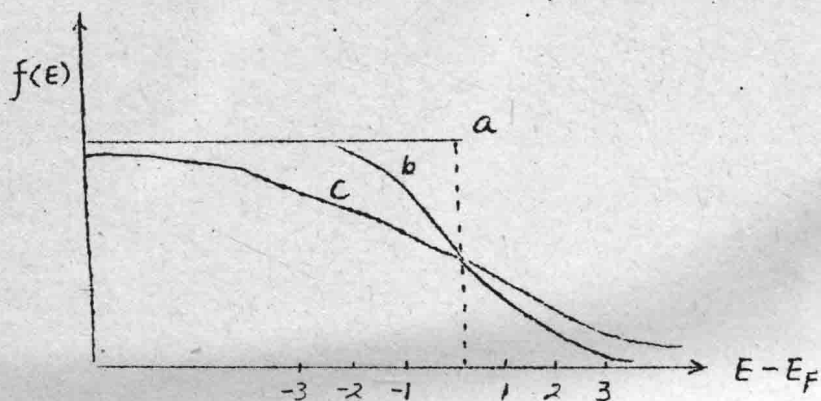


图5-3 不同温度的费米分布

(a)  $k_B T=0$ , (b)  $k_B T=1$ , (c)  $k_B T=2.5$

时,  $E < E_F$ ,  $f(E)=1$ ;而对于 $E > E_F$ ,  $f(E)=0$ ,在 $E = E_F$ ,  $f(E)$ 发生陡直的改变。如果温度很低,  $f(E)$ 从 $E \ll E_F$ 时接近1的数值,下降到 $E \gg E_F$ 时接近零的数值。温度上升,函数 $f(E)$ 大变化发生在能量 $E_F$ 附近约 $\pm k_B T$ 的范围。

下面我们求 $E_F$ 的表示式。由(5-15)和(5-18)式,系统中能量为 $E$ 和 $E + dE$ 之间的电子数

$$dN = C \sqrt{E} f(E) dE \quad (5-19)$$

其中  $C = 4\pi V (2m/\hbar^2)^{3/2}$

在绝对零度,  $f(E) = 1$  当  $E < E_F$

$f(E) = 0$  当  $E > E_F$

于是对于 $E < E_F$ 的能量,

$$dN = C \sqrt{E} dE$$

系统的总电子数

$$N = C \int_0^{E_F^0} \sqrt{E} dE = \frac{2}{3} C (E_F^0)^{3/2} \quad (5-20)$$

式中，积分上限  $E_F^0$  代表绝对零度时系统的费米能量。令  $n = N/V$  代表系统的电子浓度，则有

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{2/3} \quad (5-21)$$

设  $n \sim 10^{28}/\text{m}^3$ ， $m = 9 \times 10^{-31}$  千克，则  $E_F^0$  的数量级是几个电子伏特。电子气系统每个电子的平均能量（即平均动能）是

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \int E dN / N = \frac{C}{N} \int_0^{E_F^0} E^{3/2} dE \\ &= \frac{3}{5} E_F^0 \end{aligned} \quad (5-22)$$

由 (5-22) 式可知，即使在绝对零度，电子仍有相当大的平均动能，而照经典统计理论此平均能量等<sup>F</sup>零。这是由于电子必须满足泡利不相容原理，每个状态只许可容纳两个自旋方向相反的电子，因此在绝对零度，不可能所有的电子都填在最低的能级状态。

再讨论温度  $T \neq 0$  但  $kT \ll E_F$  的情况。如图 (5-3) 的曲线 b 所示，此时能量  $E$  大于  $E_F$  的能级可能有电子，能量  $E$  小于  $E_F$  的能级可能是空的，系统的总电子数  $N$  等于能量从零到无限大范围各个能级上电子数之总和，即

$$N = \int_0^{\infty} C f(E) E^{1/2} dE \quad (5-23)$$

经过  $\overline{P}$  分积分后，得到

$$N = \frac{2}{3} C f(E) E^{3/2} \Big|_0^{\infty} - \frac{2}{3} C \int_0^{\infty} E^{3/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

代进积分上下限，上式第一项等于零，所以

$$N = -\frac{2}{3} C \int_0^{\infty} E^{3/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad (5-24)$$

现在计算下列积分

$$I = - \int_0^{\infty} g(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (5-25)$$

由于  $kT \ll E_F$ ,  $\frac{\partial f}{\partial E}$  只有在  $E_F$  附近有较大的值。所以可将  $g(E)$  在  $E = E_F$  附近用泰勒级数展开, 积分  $I$  写成

$$I = I_0 g(E_F) + I_1 g'(E_F) + I_2 g''(E_F) + \dots \quad (5-26)$$

这里

$$\left. \begin{aligned} I_0 &= - \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} dE \\ I_1 &= - \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial E} dE \\ I_2 &= - \frac{1}{2!} \int_0^{\infty} (E - E_F)^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (5-27)$$

容易计算

$$I_1 = 0$$

如令  $(E - E_F)/kT = \eta$  得

$$I_1 = -kT \int_{-E_F/kT}^{\infty} \eta \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta \approx -kT \int_{-\infty}^{\infty} \eta \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta$$

由于  $\frac{\partial f}{\partial \eta} = -\frac{e^{-\eta}}{(e^{-\eta} + 1)^2}$ , 对于  $\eta$  来说它是偶函数, 而  $\eta \frac{\partial f}{\partial \eta}$  是奇函数, 所以  $I_1 = 0$ .

而积分:

$$\frac{(kT)^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\eta}}{(1+e^{-\eta})^2} \eta^2 d\eta$$

$$= (kT)^2 \int_0^{\infty} \frac{e^{-\eta}}{(1+e^{-\eta})^2} \eta^2 d\eta = (kT)^2 \int_0^{\infty} \eta^2 \left( \frac{e^{-\eta}}{1+e^{-\eta}} \right)^2 d\eta$$

$$= (kT)^2 \left( 2 \left( 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \dots \right) \right) = \frac{\pi^2}{6} (kT)^2$$

所以

$$I = g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g''(E_F) + \dots \quad (5-28)$$

取

$$g(E) = \frac{2}{3} C E^{3/2}$$

得到

$$N = \frac{2}{3} C E_F^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 \right) \quad (5-29)$$

由于系统电子数  $N = \frac{2}{3} C (E_F^0)^{3/2}$ , 因而有

$$(E_F^0)^{3/2} = E_F^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{(kT)^2}{E_F^2} \right)$$

利用  $kT \ll E_F$ , 最后得

$$E_F = E_F^0 \left( 1 - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{12 (E_F^0)^2} \right) \quad (5-30)$$

由此可以看出, 当温度升高时,  $E_F$  比  $E_F^0$  小。对于金属而言, 费米能级  $E_F$  是几个到十几个电子伏特, 相应的费米温度  $T_F = E_F/k$  约在  $10^4$  到  $10^5$  度, 所以在一般温度下,  $kT \ll E_F^0$  的条件总是能够满足的, 因此  $E_F$  和  $E_F^0$  的数值是相近的。

对于自由电子等能面是球面, 特别有意义的  $E = E_F$  的等能面称为费米面, 它也是  $k$  空间的球面, 其半径  $k_F = \sqrt{2mE_F}/\hbar$ , 如图 (5-4)

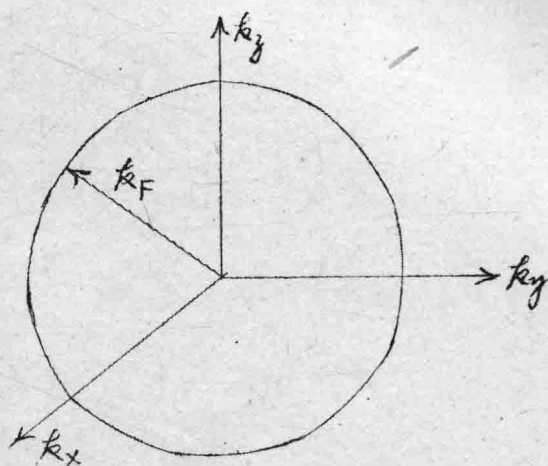


图 5-4 自由电子气的费米面

所示。在绝对零度时, 费米球面  $E_F^0$  以内的状态都被电子占据, 球外的状态没有电子。根据上面计算, 在  $T \neq 0$  时, 费米球面的半径  $k_F$  比绝对零度时费米面半径  $k_F^0$  小, 此时费米面以内能级离  $E_F$  约  $kT$  范围的能级上的电子被激发到  $E_F$  之上约  $kT$  范围的能级。下面将看到这些电子对金属的物理特性起至大的作用。

### § 5-3 金属中电子气的热容量

洛伦兹把金属中的自由电子看作是理想气体，服从经典的统计规律。按能量均分定理， $N$ 个自由电子有 $3N$ 个自由度，它们对热容量的贡献是 $3Nk/2$ ，同晶格振动的贡献相比是同数量级的。可是实验上金属的电子比热只有这个数值的百分之一左右。这个困难是索末菲解决的，困难的根源是自由电子不服从经典的麦克斯韦—玻耳兹曼分布，而是服从用费米—狄拉克分布。

若电子气有 $N$ 个自由电子，每个电子的平均能量

$$\bar{E} = \int E dN / N$$

利用(5-18)式

$$\bar{E} = \frac{C}{N} \int f(E) E^{3/2} dE \quad (5-31)$$

经过分部积分写成

$$\bar{E} = -\frac{2}{5} \frac{C}{N} \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} \cdot E^{5/2} dE \quad (5-32)$$

利用(5-28)式得

$$\bar{E} = \frac{2}{5} \frac{C}{N} \left\{ E_F^{5/2} + \frac{5}{8} \pi^2 (kT)^2 E_F^{1/2} \right\}$$

注意到  $kT \ll E_F$ ，最后得

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{3}{5} E_F^0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \\ &= \bar{E}_0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5-33)$$

其中  $\bar{E}_0 = \frac{3}{5} E_F^0$  是在绝对零度时，电子气中每个电子的平均能量，所以电子气中每个电子对热容量的贡献为

$$\begin{aligned} C_v &= \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{5}{8} E_0 \pi^2 \frac{kT}{(E_F^0)^2} \\ &= \frac{\pi^2}{2} k \cdot \frac{kT}{E_F^0} \end{aligned} \quad (5-34)$$

电子气的费米温度  $T_F^{\circ} = E_F^{\circ}/k$ ，约在  $10^4 - 10^5$  度。因此电子气对热容量的贡献甚小。这说明金属中虽然有大量的自由电子，但只有费米面附近的  $kT$  范围的电子因受热激发跃迁到较高的能级。所以电子的热容量很小。基于这种模型进行计算，能获得同 (5-34) 式相近的结果。依照此模型，只有能量在  $E_F^{\circ} - \frac{3}{2}kT$  到  $E_F^{\circ}$  之间的电子能被激发，这些电子数  $N'$  等于

$$N' = C \int_{E_F^{\circ} - \frac{3}{2}kT}^{E_F^{\circ}} E^{\frac{1}{2}} dE \approx \frac{9}{4} N \frac{kT}{E_F^{\circ}}$$

每个电子具有热能  $3kT/2$ ，系统中每个电子的平均热能是

$$\bar{E} = (N' \cdot \frac{3}{2}kT) / N = \frac{27}{8} \frac{k^2 T^2}{E_F^{\circ}}$$

平均每个电子对热容量的贡献为

$$C_{v,e} = \frac{27}{4} \frac{k^2 T}{E_F^{\circ}}$$

在通常温度， $kT \ll E_F^{\circ}$ ， $N'/N \ll 1$ ，说明对增加系统热能做贡献的电子仅占电子总数的一小部分。所以通常温度，金属的比热仍服从杜隆-珀替定律。

为了同实验结果比较，计算金属每克分子中自由电子对比热的贡献。若每个原子有  $Z$  个自由电子也就是有  $Z$  个价电子， $N_0$  是每克分子中的原子数，显然  $N_0 k = R$ ，这里  $R$  是气体普适常数。于是电子气的克分子比热是

$$C_{v,e} = N_0 k Z \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F^{\circ}} = \gamma T \quad (5-35)$$

式中  $\gamma = Z \pi^2 R / 2 T_F^{\circ} \quad (5-36)$

称为金属的电子比热常数，其数量级为毫焦耳/克分子一度。在常温下晶格振动对克分子比热的贡献约为 25 焦/克分子一度。所以电子对比热的贡献确实甚小。可是在温度  $T$  比德拜温度  $\Theta_D$  低



得多的条件下，晶格振动的比热贡献按德拜  $T^3$  规律变化

$$C_V^a = \frac{12}{5} R \pi^4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = b T^3$$

电子气和晶格振动对克分子比热贡献之比为

$$\frac{C_V^e}{C_V^a} = \frac{52}{24\pi^2} \frac{kT}{E_F} \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3$$

随着温度降低，此比值增加。由此可见，只有当温度很低时，需要考虑到电子对比热的贡献。

在甚低温度下，金属的比热是两部分贡献之和

$$\begin{aligned} C_V &= C_V^e + C_V^a \\ &= \gamma + b T^3 \end{aligned} \quad (5-37)$$

式中 
$$b = \frac{12}{5} \frac{R \pi^4}{\Theta_D^3}$$

于是有 
$$C_V/T = \gamma + b T^2 \quad (5-38)$$

如果用实验数据作图  $C_V/T$  对  $T^2$  的关系是一条直线。此直线在纵坐标轴上的截距就是  $\gamma$ ，直线的斜率就是  $b$ ，在很低温，定容比热  $C_V$  和定压比热  $C_p$  近似相等。图 5-5 表示低温下，锌的  $C_p/T$  对  $T^2$  的关系 (7)。表 5-1 列出一些金属的  $\gamma$  实验值 (8)。

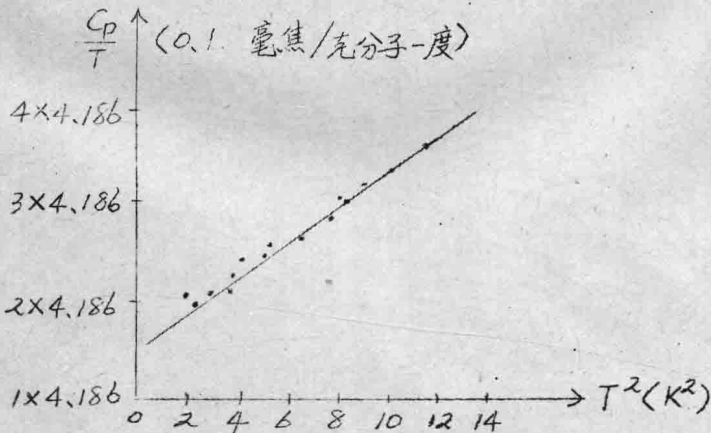


图 5-5 锌的  $C_p/T$  和  $T^2$  的关系