

§ 2.2 量子自由电子理论

引言：固体电子理论的发展三个阶段：

经典自由电子理论，量子自由电子理论，能带理论

一、经典自由电子理论简介(1895, L A. Lorentz, P Drude)

1. 金属结构模型 — 离子实(原子核与内层电子)+自由电子(价电子, 公有化)
2. 经典理论 — 服从分子运动论(电子气体, 等同于理想气体)
3. 重要结论 — 导出欧姆定律、焦耳热, 金属良好导电性等;
4. 主要缺陷 — 电子运动状态的结论中, 电子的平均动能随着温度线性变化, 0K下将“冷凝”; 金属中自由电子的热容理论与实验结果不符
5. 成功的要点 — 金属价电子的公有化, 即存在自由电子
6. 缺陷原因 — 自由电子的行为根据经典物理学理论处理

§ 2.2 量子自由电子理论

二、量子自由电子理论(1930s, 索末菲 A. Sommerfeld)

1. 基本要点

- 继承金属结构模型 — 离子实 + 自由电子
- 利用量子力学理论处理自由电子的运动状态
- 将金属中自由电子(考察对象)与离子实和其他自由电子之间的静电相互作用, 等效为均匀势场

$$V_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \text{const}$$

- 独立单电子假设 — 取出一个自由电子作为代表, 假设电子之间无互相关联性, 计算该电子的可能状态, 而按照能量最低原理将体系中所有自由电子排布于这样得到的单个电子的允许状态(能级)上, 确定自由电子体系的状态

$$\hat{H}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) = - \left[\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i)$$

§ 2.2 量子自由电子理论

二、量子自由电子理论

2. 电子态求解过程

取边长为 L 的立方体金属，置于直角坐标系中($0 \leq x, y, z \leq L$)

薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

要点：

- (1) 分离变量法转化为常微分方程
- (2) 波函数标准化条件得出能量量子化特征
- (3) 电子能级及本征态

自由电子体系允许状态的特征描述与分析

最终确定体系的状态：给定自由电子在其允许状态上的排布

§ 2.2 量子自由电子理论

$$\psi(x, y, z) = f(x) \cdot g(y) \cdot h(z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(gh \frac{d^2 f}{dx^2} + hf \frac{d^2 g}{dy^2} + fg \frac{d^2 h}{dz^2} \right) = E \cdot (fgh)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2} + \frac{1}{h} \frac{d^2 h}{dz^2} \right) = E$$

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2m_0 E_1}{\hbar^2} f = 0$$

$$\frac{d^2 g}{dy^2} + \frac{2m_0 E_2}{\hbar^2} g = 0$$

$$\frac{d^2 h}{dz^2} + \frac{2m_0 E_3}{\hbar^2} h = 0$$

$$E_1 + E_2 + E_3 = E$$

§ 2.2 量子自由电子理论

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{2m_0 E_1}{\hbar^2} f(x) = 0$$

$$f(x) = A_1 e^{ik_x x} \quad k_x^2 = \frac{2m_0 E_1}{\hbar^2}$$

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

$$f(x + L) = f(x) \quad e^{ik_x L} = 1$$

$$k_x = \frac{2\pi n_1}{L} \quad n_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \dots$$

$$\psi(x, y, z) = A \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

§ 2.2 量子自由电子理论

$$\psi(x, y, z) = A \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$k_{x_i} = \frac{2\pi n_i}{L} \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \dots$$

$$\iiint_{(v)} \psi \psi^* dx dy dz = A^2 L^3 = 1 \quad k_x^2 = \frac{2m_0 E_1}{\hbar^2}$$

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \sqrt{\frac{1}{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

§ 2.2 量子自由电子理论

金属中自由电子的运动状态特征分析讨论

(1) 能量量子化。自由电子能量本征值表明：除非金属在空间中无限伸展，否则其中自由电子的能量不能连续变化，因此具有量子化特征。

比较：

- 金属中自由电子的能级量子化意味着其能量不连续变化
——自由电子改变其状态而需要在不同能级之间跃迁时如何
- 重力场中的人面对的是台阶，不是一个斜面
——残疾人爬升遇到困难；
——正常人呢？（普通台阶高度；不合理设置的台阶高度）

§ 2.2 量子自由电子理论

金属中自由电子能级分析：

长度为1cm与10nm的一维“金属原子链”中自由电子的最高能级能量、及被占据能级中相邻能级能量差的最大值(0K下)

依据上述理论，金属中自由电子的能级能量为

$$E_{n_1} = \frac{\hbar^2}{2m_0} k_x^2 = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} \cdot n_1^2$$

自由电子的最高能级对应于最大的 n_1 ：0K下电子的能级排布由低向高

一维“金属原子链”的晶格常数 a ，化合价 Z_V

$$n_1 = \left(\frac{L}{a} Z_V - 2 \right) / 4 \approx \frac{L Z_V}{4a}$$

取 $a=0.2\text{nm}$ ， $Z_V=2$ 估算：

$$E_{\max} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} \times \left(\frac{L \times 10^{10}}{4} \right)^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2 \times 10^{20}}{8m_0}$$

电子占据能级的最高能级能量

$$E_{\max} \approx \frac{\pi^2 \times 1.05^2 \times 10^{-68} \times 10^{20}}{8 \times 9.1 \times 10^{-31}} = 1.49 \times 10^{-18} \text{ J} = 9.3 \text{ eV}$$

§ 2.2 量子自由电子理论

金属中自由电子能级分析：

相邻的被占能级
之间的能量差

$$\Delta E_{n_1} = E_{n_1} - E_{n_1-1} = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0L^2} \cdot [n_1^2 - (n_1-1)^2] \approx \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0L^2} \cdot 2n_1$$

相邻的被占能级之
间能量差的最大值

$$\Delta E_{n_1} \approx \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0L^2} \cdot 2n_1 = 2E_{n_1}/n_1 \propto \frac{1}{L}$$

相邻能级能量差反比于材料几何尺寸！

1cm

$$\Delta E_{\max} \approx \frac{\pi^2 \times 1.05^2 \times 10^{-68} \times 10^{10}}{9.1 \times 10^{-31} \times 10^{-2}} = 1.2 \times 10^{-25} \text{ J} = 7.5 \times 10^{-7} \text{ eV}$$

与

10nm

$$\Delta E_{\max} \approx \frac{\pi^2 \times 1.05^2 \times 10^{-68} \times 10^{10}}{9.1 \times 10^{-31} \times 10 \times 10^{-9}} = 1.2 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.75 \text{ eV}$$

相邻能级能量差在普通金属与纳米金属微粒中相差6个数量级

§ 2.2 量子自由电子理论

金属中自由电子能级——

台阶

普通金属中相邻能级的能量差很小；当金属尺寸降低到纳米量级时，相邻能级能量差可达 1eV 的数量级。两者的差别为数个数量级

普通台阶高度
与楼层相差1个数量级
与摩天大楼相差3个量级

金属中自由电子的能级跃迁与试图跨越这些“台阶”的行人可类比

电子能级结构的差别，造成同一种化学成分的金属在不同的几何尺度范围中显示出完全不同的宏观性质。比如，普通金属材料具有良好的导电、导热性；而纳米金属微粒在低温下显示电绝缘性(即不导电)——纳米材料量子尺寸效应的表现形式之一

§ 2.2 量子自由电子理论

金属中自由电子能级图及与完全自由粒子的比较

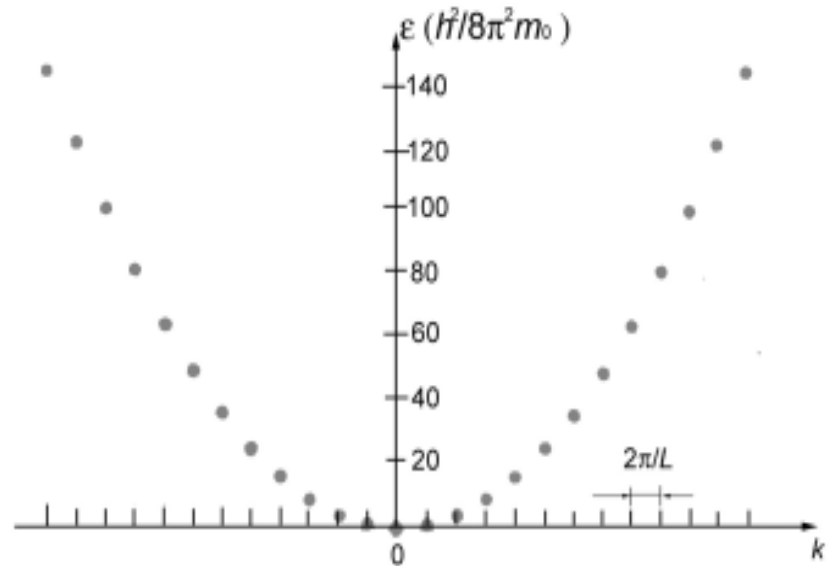
- 一维金属中的自由电子的能量与波矢之间的关系曲线

- 完全自由粒子的能量与波矢之间为连续的抛物线关系

相同点：能量与波矢的关系具有相同的数学形式

不同点：

- 完全自由粒子的能量与波矢可以连续变化
- 金属中自由电子的能级及波矢是量子化的。而令金属尺度向无穷大扩展时，能级间隔将趋于零；向完全自由电子过渡



§ 2.2 量子自由电子理论

3. 金属中自由电子的能量和波矢特征总结

(1) 自由电子的能量量子化，即能量不能连续变化。

— 传统的金属材料能级准连续

— 金属的尺寸对于自由电子态有影响，其中：

- 纳米尺度下，相邻能级间隔明显加大，产生量子化效应
- 金属尺度趋于无穷大时，能级间隔趋于零——完全自由电子

(2) 金属中自由电子的波矢也是量子化的，形式为：

$$k_{x_i} = \frac{2n_i\pi}{L} \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (i = 1, 2, 3)$$

注意：描述金属中自由电子状态的量子数为 n_1 、 n_2 、 n_3 ，对应于自由电子的空间运动的三个自由度；另外与自旋运动对应的量子数还有 m_s （它是无法从薛定谔方程中解出的）

§ 2.2 量子自由电子理论

4. 自由电子的波矢空间(k 空间)描述

(1) k 空间: 表述电子波矢的空间为波矢空间。它是一个笛卡尔坐标系, 一个波矢在三个轴上的投影为其三个分量

注意: 表达电子波矢的波矢空间与表达其空间位置的几何空间公用坐标轴, 对应的轴具有相同的单位矢量

(2) 金属中自由电子允许的波矢是一些孤立的点, 这些点在波矢空间中无限延伸, 构成简单立方点阵, 其“晶格常数”为 $2\pi/L$

注意: 孤立的阵点之外的波矢, 是自由电子不允许的波矢

(3) 自由电子的允许状态用波矢空间表达, 优点:

——直观表达自由电子的速度分布情况

——便于读取自由电子的能量信息; 等能面为同心球面

§ 2.2 量子自由电子理论

5. 自由电子的能态密度

(1) 定义：单位体积材料中，单位能量间隔内允许电子态的数量

(2) 量子自由电子理论框架下金属中自由电子的能态密度

利用 k 空间中电子态的分布特征进行分析：

波矢空间中，自由电子的允许状态构成简单立方点阵，“晶格常数”为 $2\pi/L$ 。每个允许状态点占据的空间体积为 $(2\pi/L)^3$ 。

$k \sim (k+dk)$ 之间的球壳状空间中电子态的数目为 $\frac{4\pi k^2 \cdot dk}{(2\pi/L)^3} \times 2$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad k^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2} \quad \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \cdot \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{E dE}{2\sqrt{E}} \cdot V = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2} dE \cdot V$$
$$dk = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}} \cdot \frac{dE}{2\sqrt{E}}$$

(3) 金属自由电子的能态密度

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$

§ 2.2 量子自由电子理论

6. Fermi – Dirac 分布律

(1) 问题：薛定谔方程给出了金属中自由电子的允许状态，其数量为无穷多个；金属中很多、但有限个自由电子都去占据那些允许的状态？整体呈现什么样的分布？该问题的答案将最终给出金属中自由电子体系的状态。

(2) 答案：能量最低原理——包含着温度的影响，即同时考虑内能与熵项的影响，保证恒温恒压条件下的Gibbs自由焓最低。电子体系还要考虑Pauli不相容原理，综合结果是F-D分布律

• 自由电子体系的内能 U ，等于所有电子的能级能量之和

• 自由电子体系的熵 S ，正比于体系处于所给内能下可能的微观状态数 W 的对数 $S = k \ln W$

(3) 分布律：Fermi子体系中，能量为 E 的状态被占据的几率为

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

§ 2.2 量子自由电子理论

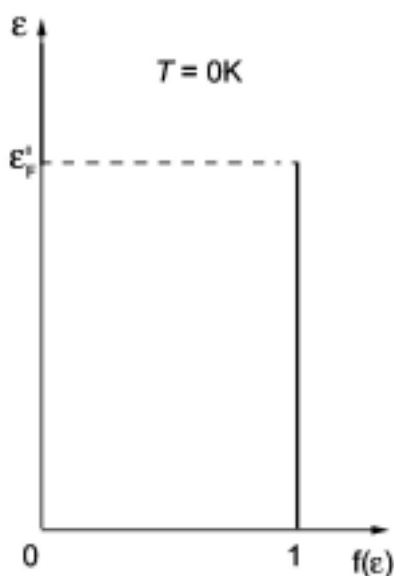
6. Fermi - Dirac 分布律

(4) 分布函数特点

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

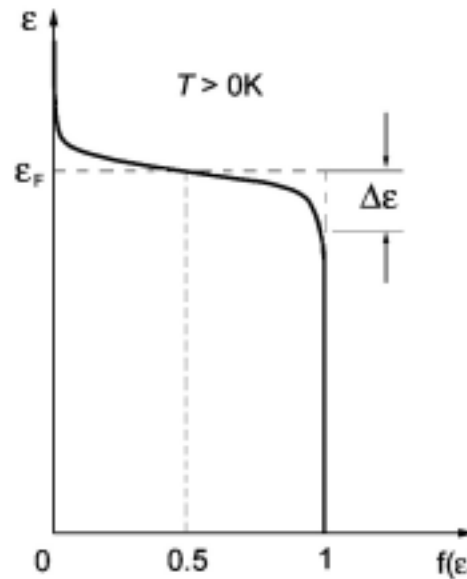
$T = 0K$

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



$T > 0K$

$$f(E) \begin{cases} \approx 1 & (E_F - E)/kT \gg 1 \\ = 0.5 & E_F = E \\ \approx 0 & (E - E_F)/kT \gg 1 \end{cases}$$



7. 金属中自由电子体系的状态

(1) 占据态密度: 单位体积材料中单位能量间隔内的电子数量

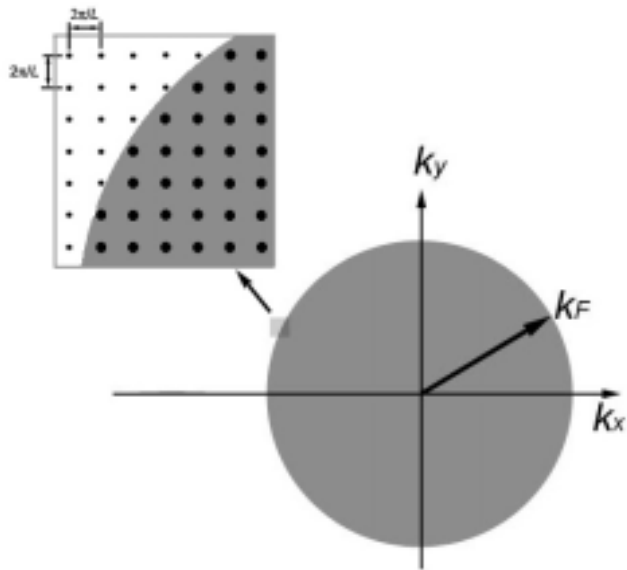
$$Z(E) = N(E) \cdot f(E)$$

§ 2.2 量子自由电子理论

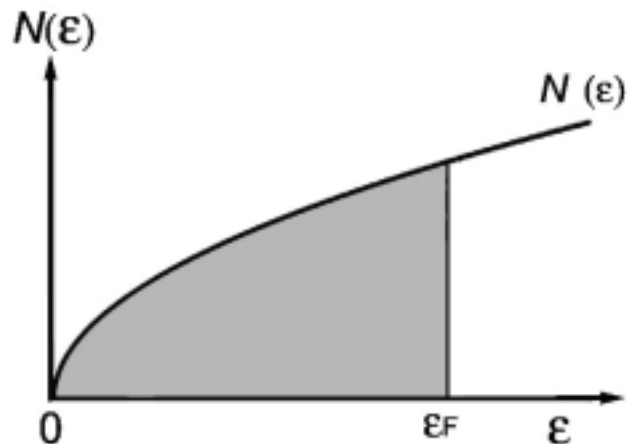
7. 自由电子的分布填充情况

(2) 0K下自由电子状态的分布特点

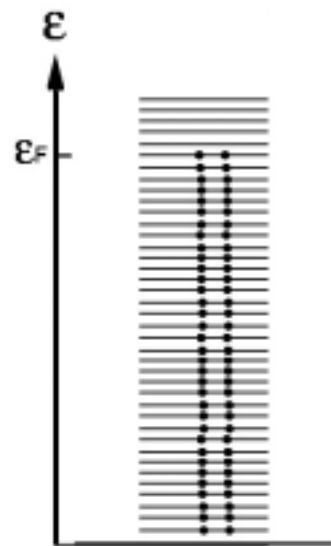
波矢空间中的图像



能态密度曲线表述方法



能级填充示意图



波矢空间中能量等于费米能的球面称为费米面
费米面以内的状态全部被占据，其外部的状态全空

与费米能相对应的波矢称为费米波矢

§ 2.2 量子自由电子理论

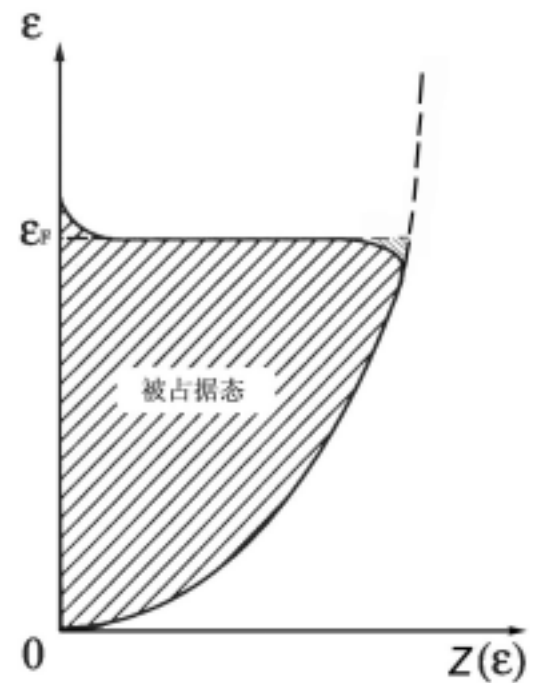
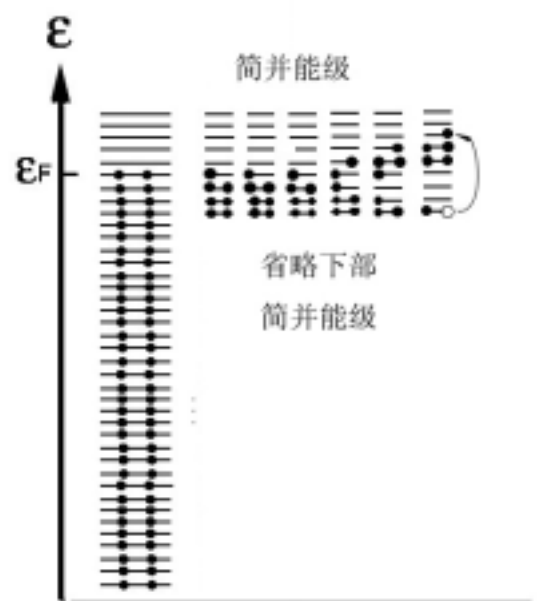
7. 自由电子体系的分布填充

(3) $T > 0K$ 时自由电子状态的分布特点与变化

温度升高，自由电子受热激活的影响可以部分地跃迁到高能级上去——体系的熵因此增加，从而使自由能降低

能级填充情况的变化

占据态密度曲线的变化



注意：
能够向较高能级跃迁的电子，通常局限于费米能级附近的电子；而能跃迁的电子只是所有自由电子中的极少数

§ 2.2 量子自由电子理论

8. 自由电子体系的费米能

(1) 定义：保持体积不变，体系中再增加一个电子所需的自由能；即体系的化学势

0K下自由电子体系的费米能是电子所占据的最高能级的能量值

(2) 金属中自由电子体系的费米能

$$N_V^e = \int_0^{\infty} Z(E) dE = \int_0^{\infty} N(E) \cdot f(E) \cdot dE$$

金属中自由电子的体积密度为

• 0K下

$$E_F^0 = \left(3\pi^2 N_V^e\right)^{2/3} \cdot \frac{\hbar^2}{2m_0}$$

$$N_V^e = \int_0^{E_F^0} N(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F^0} \sqrt{E} dE$$

• $T > 0$ K

金属自由电子的费米能一般在1~10 eV

$$E_F \approx E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

温度对金属自由电子的费米能影响很小

§ 2.2 量子自由电子理论

三. 理论的导出结论

1. 金属中自由电子的平均动能

依据量子自由电子理论, 单位体积金属中自由电子的总能量

$$E_t = \int_0^{\infty} E \cdot Z(E) dE = \int_0^{\infty} E \cdot N(E) f(E) dE$$

• 0K 下 $E_t^0 = \int_0^{E_F^0} N(E) E dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F^0} E^{3/2} dE = \frac{3}{5} \cdot \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E_F^{5/2} = \frac{3}{5} \cdot N_V^e \cdot E_F^0$

平均动能

$$\langle E^0 \rangle = 0.6 E_F^0$$

0K下, 金属中自由电子的平均动能与费米能为相同的量级

• $T > 0$ K

平均动能

$$\langle E \rangle \approx \langle E^0 \rangle \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

温度使金属中自由电子的平均能量升高, 但变化很小

§ 2.2 量子自由电子理论

三. 理论的导出结论

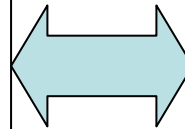
1. 金属中自由电子的动能与运动速度
自由电子的费米速度： $10^5 \sim 10^6$ m/s
—费米能级上的自由电子的运动速度

$$V_F = \left(\frac{2E_F}{m_0} \right)^{1/2}$$

量子自由电子理论：

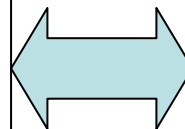
经典自由电子理论：

0K下，对应于平均动能的电子的运动速度与费米速度具有相同的数量级：金属中的自由电子以很高的速度运动



0K下金属中自由电子的动能为零，故速度为零，电子气被冻结

高于0K下，由于平均动能随温度变化小，自由电子的平均运动速度不会显著变化



金属中自由电子气的动能随温度直线升，故其速度由零迅速增加

§ 2.2 量子自由电子理论

三. 理论的导出结论

2. 金属中自由电子的热容

金属由离子实和自由电子两个独立的部分组成，因此其热容是这两部分的贡献之和

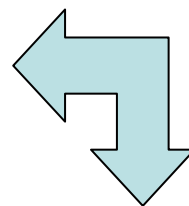
自由电子体系的能量随温度变化，内能对温度的偏导为其对金属的热容的贡献

$$C_V^e = \frac{\partial [N_A Z_V \langle E \rangle]_V}{\partial T}$$

- 依据量子自由电子理论自由电子的热容贡献为

$$C_V^e = \frac{\pi^2 k^2}{2E_F^0} \cdot N_A Z_V \cdot T = \gamma \cdot T$$

$$\langle E \rangle \approx \langle E^0 \rangle \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right]$$



金属	Na	Al	Cu	Co
理论	1.1	0.91	0.50	0.35
实验	1.38	1.35	0.70	4.73

• 经典自由电子理论

$$C_V^e = \frac{3}{2} Z_V R$$

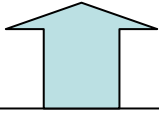
$$\langle E \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT$$

§ 2.2 量子自由电子理论

三. 理论的导出结论

2. 金属中自由电子的热容

金属中自由电子的平均能量随温度极缓慢地升高，故对热容贡献很小



只有处于费米面附近的极少数自由电子发生能级跃迁而改变其能量

经典理论：金属中所有自由电子都吸热而提高运动速度，整体能量随着温度直线升高，因此自由电子体系对热容的贡献很大
但与实际不符

金属热容由离子实和自由电子热容两部分组成

$$C_V = C_V^a + C_V^e$$

• 离子实或晶格的热容 C_V^a :

极低温下正比于温度的立方；
较高温下为 $3R$

• 自由电子热容：极低温和极高温下才必须考虑，中温可忽略