

4.3 金属的热容和顺磁磁化率

- 一. 自由电子的热容
- 二. 自由电子的顺磁磁化率

参考：黄昆 书p282-286,p395-399

Kittel 8版6.4节；11.6节

4.1 节中提到：室温下几乎观测不到经典理论预言的自由电子对热容的贡献，因此索末菲自由电子理论能否正确地解释金属热容和顺磁磁化率随温度的变化关系，克服经典电子论的这个困难是它是否成功的考验。

其实从4.2节的描述中已经定性地看到了结果，自由电子服从费米-狄拉克分布，只有位于费米面附近的少数电子才能受到 $k_B T$ 的热激发，对热容有贡献，其它大部分电子是不能被激发参与热容贡献的，这就改正了经典理论全部电子都参与贡献的错误判断。

一. 电子热容量:

4.2 中我们曾讨论了 $T>0K$ 时电子的分布, 此时的能量为:

$$U = \int_0^{\infty} E f(E) N(E) dE = C \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} f(E) dE = \int_0^{\infty} \left(\frac{2}{5} C E^{\frac{5}{2}} \right) f(E) dE$$

仍利用分部积分和函数 $f(E)$ 的特点求解, 可得:

$$U = U_0 \left[1 + \frac{5}{12} p^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

由于正常情况下 $E_F^0 \gg k_B T$
所以能量随温度的增加很小。

平均到每个电子的能量为:

$$u = u_0 \left[1 + \frac{5}{12} p^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] = \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5}{12} p^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

自由电子系统的克分子热容为：

$$C_e = N_A \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{p^2}{2} N_A k_B \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right) = \frac{p^2}{2} N_A k_B \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

即便是在较高温度下， $T \ll T_F$ ，所以： $C_e \ll C_V$ 。 : 1%

但在极低温下，晶格热容下降很快，电子热容反而会显著起来。

$$C_V = \frac{12}{5} p^4 N_A k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 = b T^3 \quad (\text{见3.3节})$$

$$C_e = g T$$

所以极低温下，应有：

$$C = C_e + C_V = g T + b T^3$$

实验完全证实了这个关系，测出的 g 和 b 值都成了标识材料性质的量。

热容温度关系图

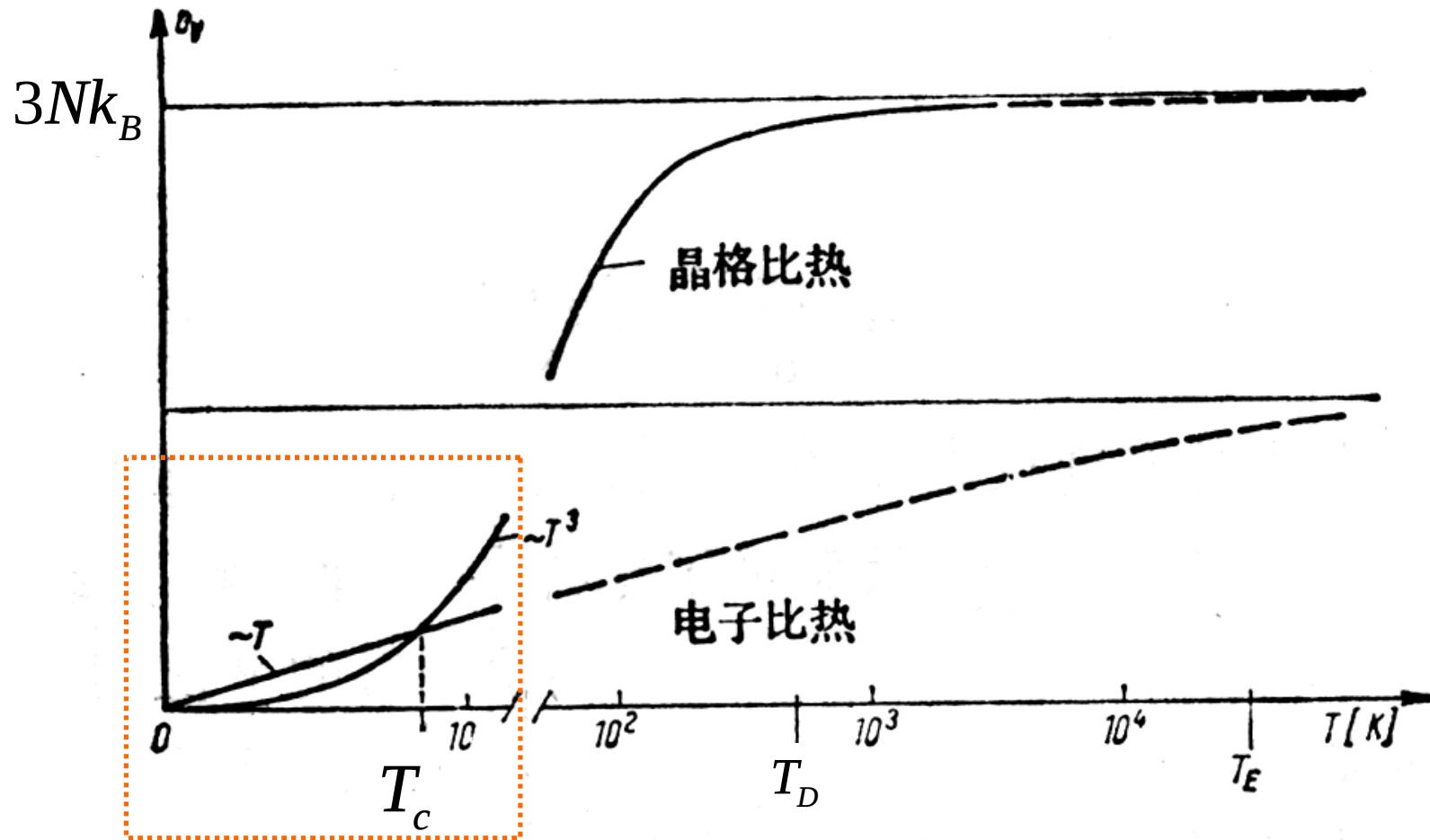


图88 晶格比热、电子气比热与温度的关系

(请注意温度标尺上由线型标度改为对数标度之处)

金属极低温下热容的变化曲线：存在一个临界温度，此温度以下，电子热容反而变得比晶格热容更大些。

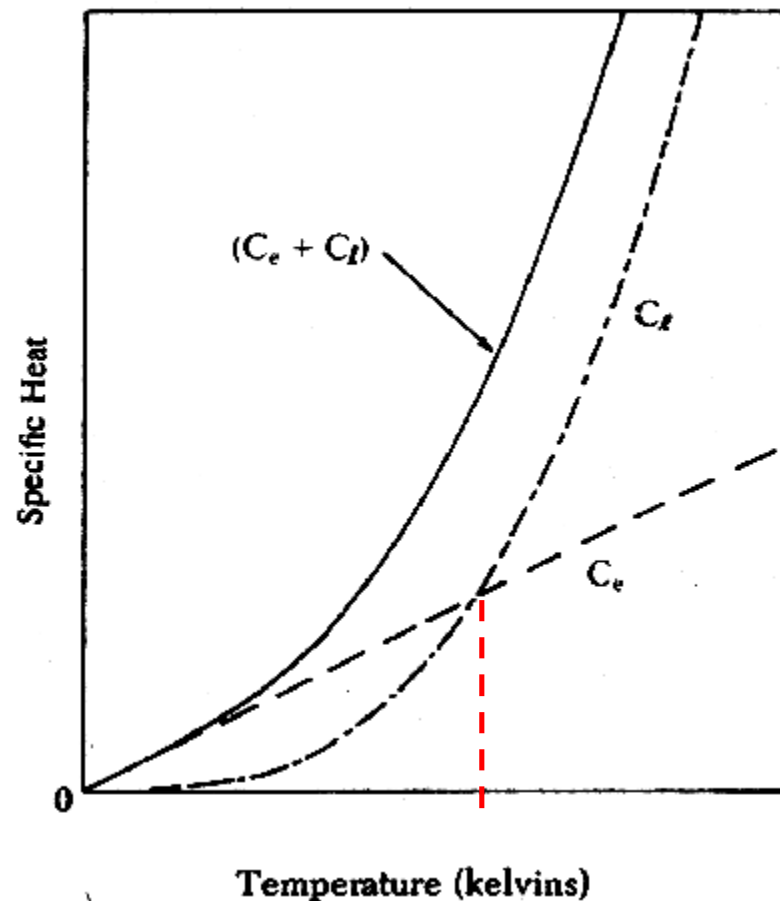
当 $C_e = C_l$ 时，有：

$$\frac{12}{5} p^4 N_A k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 = \frac{p^2}{2} N_A k_B \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

可确定出此时的温度：

$$T_c = \sqrt{\frac{5T_D^3}{24p^2 T_F}}$$

对于简单金属， $T_D \sim 10^2 \text{ K}$ ， $T_F \sim 10^4 \text{ K}$ ，估算出 $T_c \sim 1 \text{ K}$ 的数量级。所以，在很低温度下，电子热容量与晶格热容量同数量级，这时，电子热容量就不可忽略。



见：Blakemore 书p179

注意： 1. 上面的运算过程中，都假定每个原子提供一个自由电子，如果每个原子提供 Z 个电子，

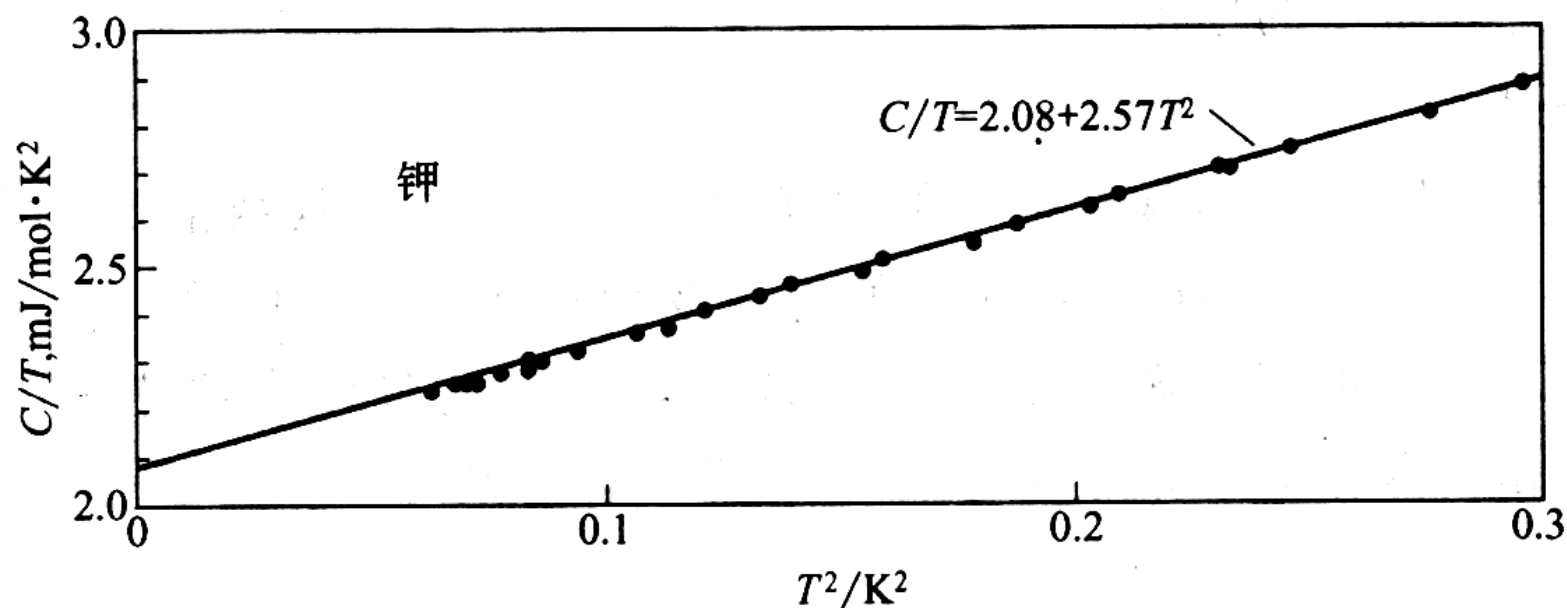
$$C_e = \frac{p^2}{2} Z N_A k_B \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

$$T_c = \sqrt{\frac{5 Z T_D^3}{24 p^2 T_F}}$$

2. 热容的讨论中，有的文献习惯用克分子热容，有的则习惯使用单位体积热容，公式形式上是相同的，只是使用 n 或 N_A 的差别。

实验结果：K 的热容实验曲线。见Kittel 8版p105

$$\frac{C}{T} = g + bT^2$$



实验点准确的落在直线上充分说明了理论公式的可靠性。

由此确定出： $g = 2.08$ ，自由电子模型的计算值 $g = 1.668$

能带论在考虑了晶格势场对自由电子的影响，可以解释这个差异的来源。

黄昆书p285 若干金属的电子热容系数 γ (mJ/mol·K³)的实验值

Li	Be												B	C	N
1.63	0.11														
Na	Mg												Al	Si	P
1.38	1.3												1.35		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn(γ)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
2.08	2.9	10.7	3.35	9.26	1.40	9.20	4.98	4.73	7.02	0.695	0.64	0.596		0.10	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn(白)	Sb	
2.41	3.6	10.2	2.80	7.79	2.0	—	3.3	4.9	9.42	0.646	0.688	1.69	1.78	0.11	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(α)	Tl	Pb	Bi	
3.20	2.7	10.0	2.16	5.9	1.3	2.3	2.4	3.1	6.8	0.729	1.79	1.47	2.98	0.008	

表 2 金属中电子比热容常数 γ 的实验值和基于自由电子的计算值

(引自 N. Phillips 和 N. Pearlman 所汇编的资料, 热有效质量由式 (38) 定义)。

摘自 Kittel 8版p105

Li 1.63 0.749 2.18	Be 0.17 0.500 0.34											B	C	N
Na 1.38 1.094 1.26	Mg 1.3 0.992 1.3	γ 的观测值, $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 自由电子 γ 的计算值, $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ $m_{\text{th}}/m=(\gamma \text{ 观测值})/(\text{自由电子 } \gamma)$										Al 1.35 0.912 1.48	Si	P
K 2.08 1.668 1.25	Ca 2.9 1.511 1.9	Sc 10.7	Ti 3.35	V 9.26	Cr 1.40	Mn(γ) 9.20	Fe 4.98	Co 4.73	Ni 7.02	Cu 0.695 0.505 1.38	Zn 0.64 0.753 0.85	Ga 0.596 1.025 0.58	Ge	As 0.19
Rb 2.41 1.911 1.26	Sr 3.6 1.790 2.0	Y 10.2	Zr 2.80	Nb 7.79	Mo 2.0	Tc —	Ru 3.3	Rh 4.9	Pd 9.42	Ag 0.646 0.645 1.00	Cd 0.688 0.948 0.73	In 1.69 1.233 1.37	Sn (w) 1.78 1.410 1.26	Sb 0.11
Cs 3.20 2.238 1.43	Ba 2.7 1.937 1.4	La 10.	Hf 2.16	Ta 5.9	W 1.3	Re 2.3	Os 2.4	Ir 3.1	Pt 6.8	Au 0.729 0.642 1.14	Hg(α) 1.79 0.952 1.88	Tl 1.47 1.29 1.14	Pb 2.98 1.509 1.97	Bi 0.008

系数 γ 的观测值具有所预期的量级, 但是同利用关系式 (17) 和式 (34) 对质量为 m 的自由电子所作的计算结果符合得不甚好。在实际应用中, 通常将电子比热容的观测值与自由电子的比热容值之比表示为热有效质量 m_{th} (thermal effective mass) 与电子质量 m 之比, 其中 m_{th} 由下面关系式定义:

从上表中可以看到几个过渡族元素 Mn, Fe, Co, Ni 具有较高的电子热容量，从能带论的观点是可以解释的。

通过一定变换，

$$C_e = \frac{p^2}{2} N_A k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) = \frac{p^2}{2} N_A k_F^2 \left(\frac{T}{E_F^0} \right) = \frac{p^2}{2} k_F^2 \left(\frac{N_A}{E_F^0} \right) T$$

可以得到：

$$C_e = \frac{p^2}{3} k_B^2 T \cdot N(E_F^0)$$

电子热容的实验测量结果也是对费米面附近态密度大小的反映。所以极低温电子热容的测量成为金属费米面实验研究的手段之一。

二. 自由电子的顺磁磁化率:

问题的提出: 电子具有一个自旋磁矩: m_B , 无外磁场时, 自由电子磁矩取向是混乱的, 金属没有宏观磁矩, 但施加外磁场后, 电子磁矩就有趋于外场的趋势, 以至金属在外磁场方向显示出宏观磁矩, 这就是金属的顺磁性。和电子热容情形相似, 金属中观察不到经典模型所预示的关于顺磁磁化率的居里定律 $c = c/T$ 。然而按照量子自由电子理论, 这是不难解释的。

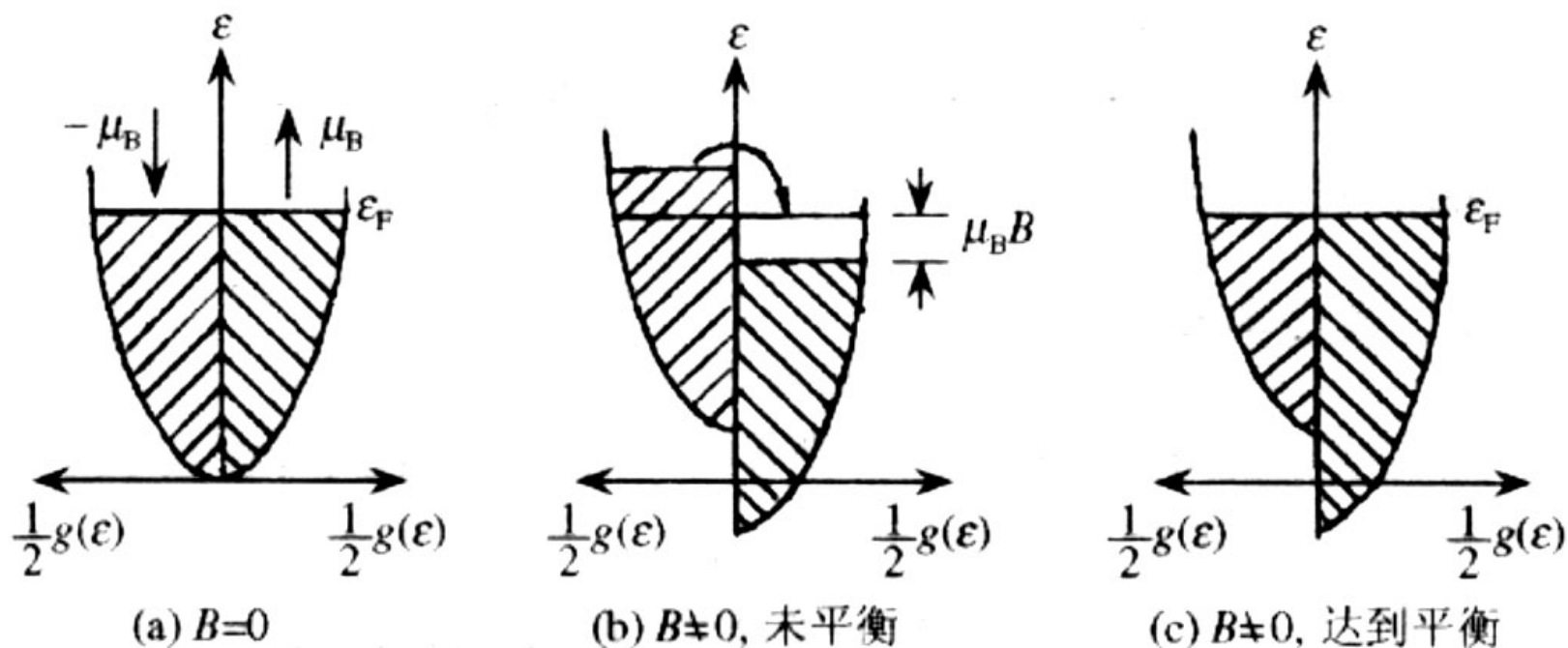


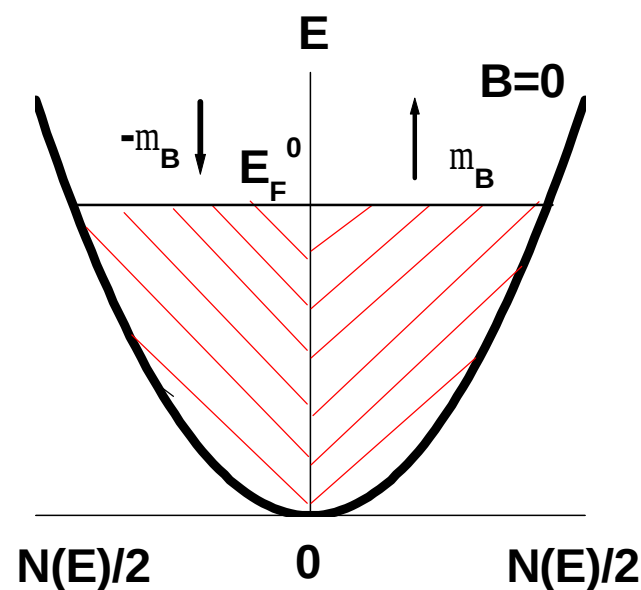
图 1.4 金属泡利顺磁性的物理机制示意

这里只考虑 $T \rightarrow 0$ 的极端情况。

当 $\mathbf{B}=0$ 时，由于电子自旋方向相反的两种取向的几率相等，所以，整个系统不显示磁性，即 $M=0$ 。

当 $\mathbf{B} \neq 0$ 时，自旋磁矩在磁场中的取向能：

μ_B 平行于 $\mathbf{B}$: $-\mu_B B$; μ_B 反平行于 $\mathbf{B}$: $+\mu_B B$

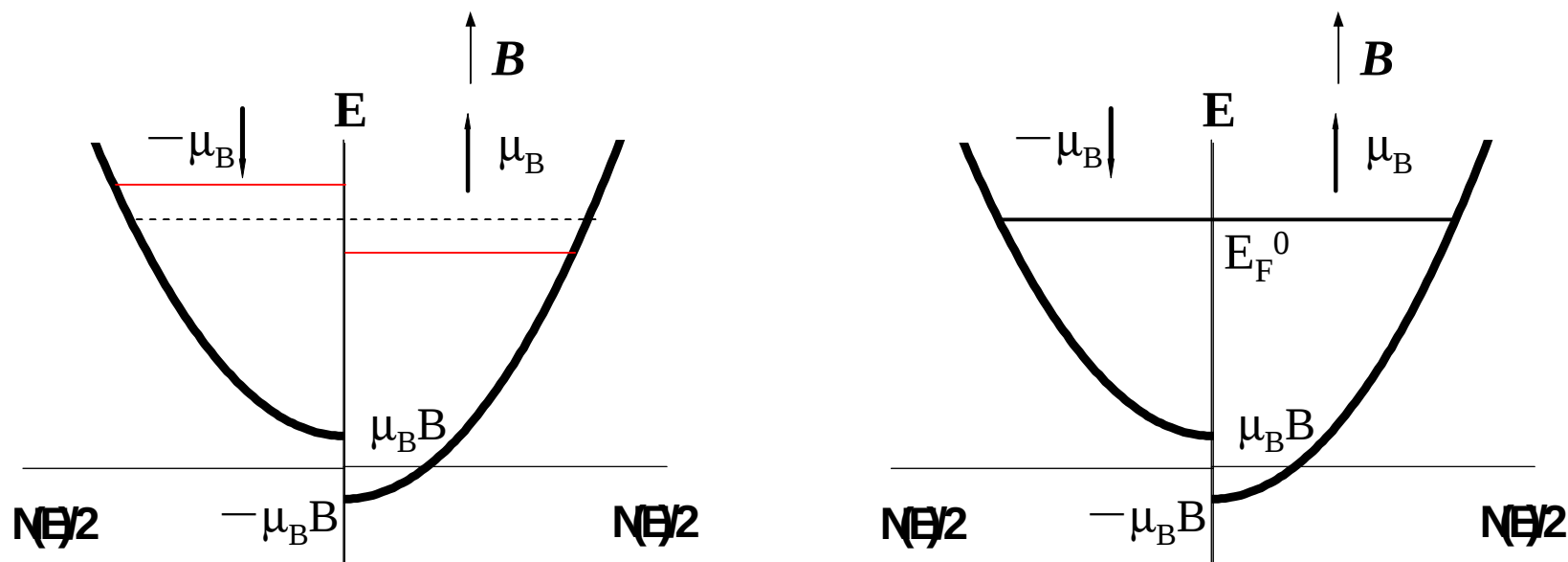


对于一般金属，Pauli 顺磁磁化率随温度的变化很小，通常可以认为 $\chi \approx \chi_0$ ，即磁化率近似与温度无关。

实验结果表明，对于简单金属，如碱金属的顺磁性几乎与温度无关，与理论的结果一致，其实验数值与理论计算值也有相同的量级。

χ	Li	Na	K	Mg	Ca
实验 (10^{-6}CGS)	2.0	0.63	0.58	0.87	1.70
理论 (10^{-6}CGS)	0.8	0.65	0.53	0.98	0.89

导致两种自旋电子的能级图发生移动，相应的费米能相差 $2\mu_B B$ 。因此，电子的填充情况要重新调整，即有一部分电子从自旋磁矩反平行于 $\mathbf{B}$ 转到平行于 $\mathbf{B}$ 的方向，最后使两边的费米能相等。



由于 $m_B B \ll E_F^0$ ，所以，我们再次看到对电子 **Pauli** 顺磁有贡献的并不是金属所有的自由电子，而只是在费米面附近的一小部分电子。

自旋磁矩改变方向的电子数： $m_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} (\text{A} \cdot \text{m}^2)$

$$N' = \frac{1}{2} N(E_F^0) (m_B B)$$

而每个电子的自旋磁矩从 $-\mu_B$ 变为 $+\mu_B$ 改变了 $2\mu_B$

所以，产生的总磁矩为

$$\begin{aligned} M &= N' \cdot 2m_B = N(E_F^0) m_B^2 B \\ &= N(E_F^0) m_0 m_B^2 \cdot H = c_0 H \end{aligned}$$

所以

$$c_0 = \frac{M}{H} = N(E_F^0) m_0 m_B^2$$

$$c_0 = \frac{3nm_0 m_B^2}{2E_F^0}$$

称作 **Pauli** 顺磁性，数值很小且与温度基本无关。

4.4 金属的电导率和热导率

- 一. 金属的电导率
- 二. 金属的热导率
- 三. **Wiedemann-Franz** 定律

参考: Kittel 8版 6.5; 6.7两节

阎守胜书1.4; 1.7 两节

4.3 节的讨论虽然用只有费米面附近电子参与贡献的观点, 很好地解释了电子热容问题, 能否也能很好的解释金属高电导率和高热导率就成了我们继续关心的问题。

一. 金属的电导率:

当外电场 $\varepsilon=0$ 时, 费米球的球心在原点, 这时任何一个量子态 $\mathbf{k}$, 都有一个反方向的 $-\mathbf{k}$ 态与之对应, 处在这两种量子态的电子具有大小相等、方向相反的速度, 所以, 系统的总电流为 0。

当 $e \neq 0$ 时, 电子的定向运动可看成两个过程:

电子在电场 e 的作用下作加速运动;

电子由于碰撞而失去定向运动。

电子运动方程:

$$F = m \frac{dv}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -e \left(e + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right)$$

恒定外场下,

$$k(t) - k(0) = -\frac{eet}{\hbar} \quad \therefore dk = -\frac{eet}{\hbar}$$

每个电子都应有相同的位移: dk

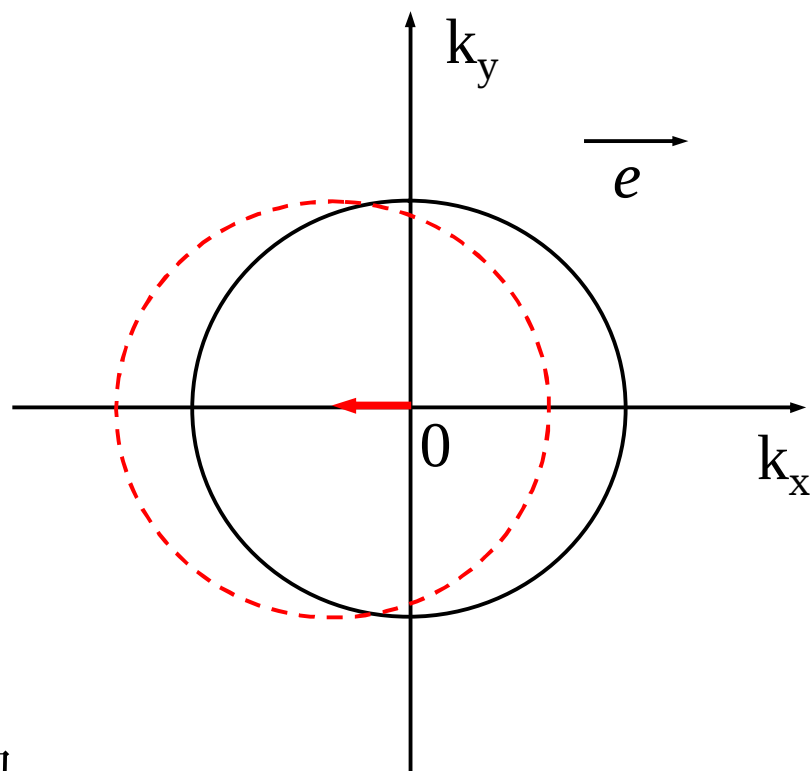
$e \neq 0$ 时，电子在电场的作用下沿电场的反方向作加速运动：

$$-ee = \frac{d}{dt}(\hbar \mathbf{k})$$

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{e}$$

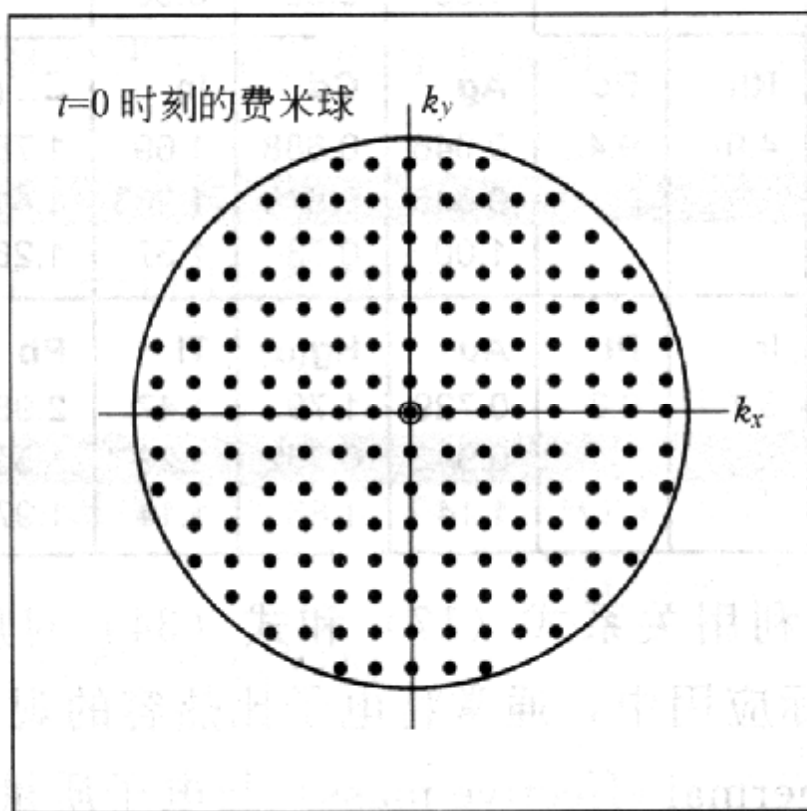
这表明，在电场作用下，整个电子分布将在 $\mathbf{k}$ 空间沿 $\mathbf{e}$ 的

反方向移动。所以，费米球的球心将偏离原点位置，从而使原来对称的分布偏向一边，这样就有一部分电子对电流的贡献不能被抵消，而产生宏观电流。

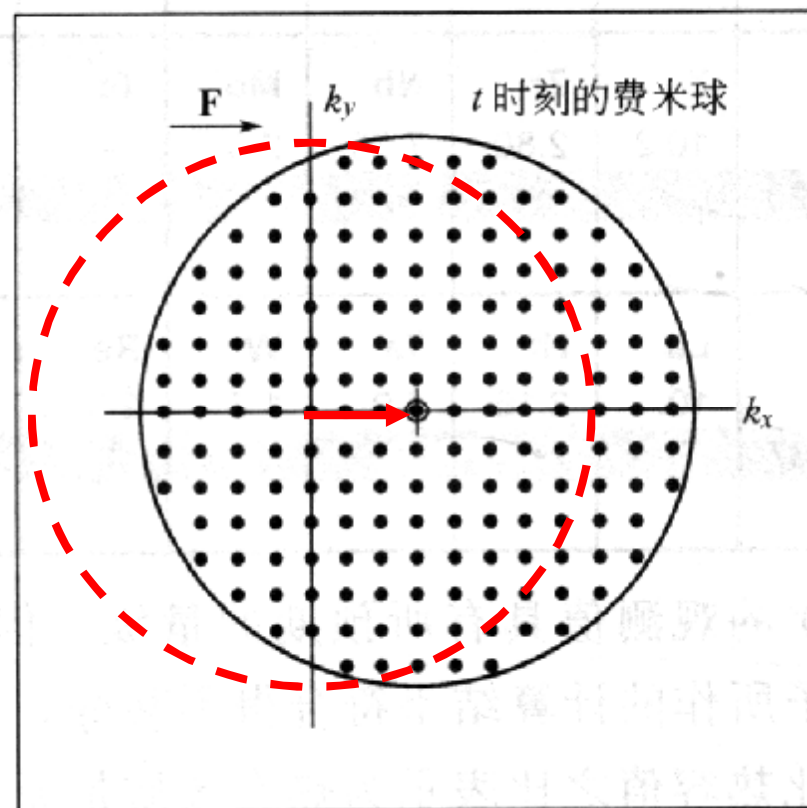


费米球应包含 k 空间中电子气处于基态下所有被占据的电子轨道，无电场时，球体是对称的。加外电场后，球体整体位移。
见Kittel 书p106

费米球是作为一个整体而发生位移，因为每一个电子都有相同的位移 δk 。



(a)



(b)

另一方面，电子由于碰撞而失去其定向运动。设电子相邻两次碰撞之间的时间间隔为 t ，且一旦发生碰撞，电子就完全失去其定向运动。粗略假想，所有电子都在 t 时间内同时发生碰撞，其结果使分布回到平衡状态，这样反复循环。于是，可求出费米球心移动的距离为

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot t = -\frac{et}{\hbar} \mathbf{e}$$

所以，电子的定向漂移速度为

$$\mathbf{V}_d = \frac{1}{m} \cdot \hbar \Delta \mathbf{k} = -\frac{et}{m} \mathbf{e}$$

电流密度： $\mathbf{j} = -ne\mathbf{V}_d = \frac{ne^2t}{m} \cdot \mathbf{e} = s \cdot \mathbf{e}$

电子浓度

所以：

$$s = \frac{ne^2 t}{m}$$

人们对电子电导可以提出**两种不同的解释**：一种看法认为，金属中的所有自由电子都参与了导电过程，而每个电子的漂移速度都比较小；另一种看法则认为，并非所有电子都参与了传输电流的过程，只有在费米面附近的电子才对金属的导电有贡献，但由于在费米面附近的电子具有很高的速度（ $V_F \sim 10^6$ m/s的数量级），所以，虽然参与导电的电子数少，其效果与大量的低漂移速度的电子对电流的贡献相当。

注意与电磁学推导结果的不同：

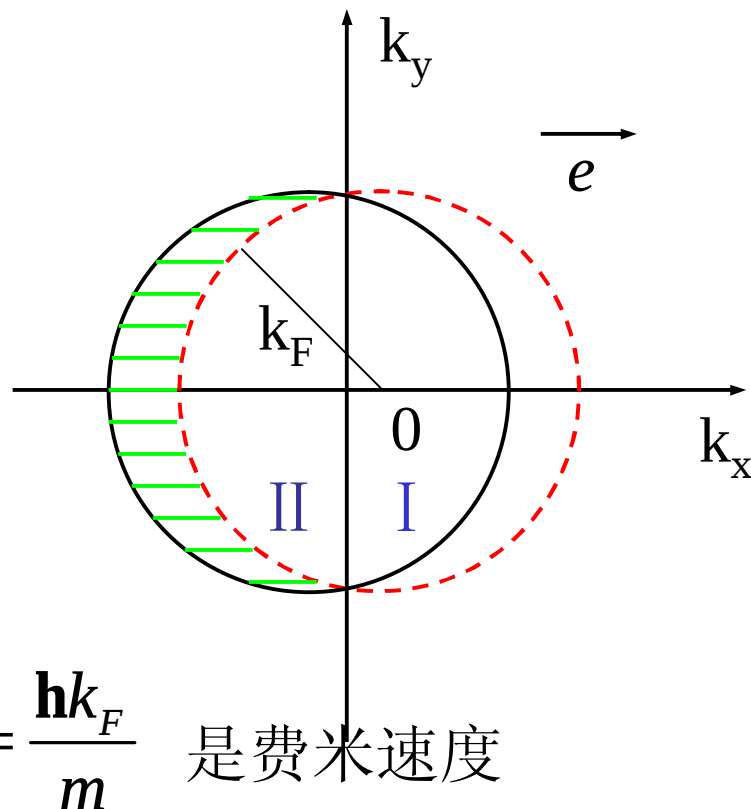
$$s = \frac{ne^2 \bar{l}}{2m v} = \frac{ne^2 t}{2m}$$

右图中 I 和 II 是关于 k_y-k_z 面对称的这两个区域的电子对电流的贡献**相互抵消**，只有在费米面附近未被补偿部分的电子才对传导电流有贡献，这部分电子所占的分数为

$$\frac{|\Delta k|}{k_F} = \left(\frac{ee}{\hbar} t_F \right) \cdot \frac{1}{k_F} = \left(\frac{ee}{m} t_F \right) \cdot \frac{1}{V_F}$$

这部分电子对电流的贡献为

$$j = \left[n \left(\frac{ee}{m} t_F \right) \cdot \frac{1}{V_F} \right] e V_F = \frac{ne^2 t_F}{m} \cdot e$$



$V_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ 是费米速度

例如: $e = 10^4 \text{ V/m}, t \approx 10^{-14} \text{ s}$ 时, $Vk \approx 10^{-5} k_F$

$$\therefore s = \frac{ne^2 t_F}{m}$$

根据这一模型，对传导电流有贡献的电子数目虽然少，但其运动速度很快，其结果与高浓度但低漂移速度的电子对电流的贡献相同。严格理论计算结果支持了这一说法。这主要是由于Pauli不相容原理的结果。能量比 E_F 低得多的电子，其附近的状态仍被其他电子所占据，没有空状态来接纳它，因此，这些电子不能吸收电场的能量而跃迁到较高的能态，对电导作出贡献，能被电场激发的只有在费米面附近的一小部分电子。

在完全的经典模型中，电子的速度取平均热运动速度，现在取量子统计给出的费米速度作为平均速度，但仍用经典运动方程的做法称作准经典近似。

二. 金属的传导率 （半经典模型）

仍可借用经典公式讨论，

$$k_e = \frac{1}{3} C_e \bar{v} \bar{l}$$

但需引用：

$$C_e = \frac{p^2}{2} N_A k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad \text{和} \quad E_F^0 = \frac{1}{2} m v_F^2$$

电子热导率：

$$k_e = \frac{p^2}{3} \frac{n k_B^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot \bar{l} = \frac{p^2 n k_B^2 T}{3m} \bar{t}_F \quad \left(\bar{l} = v_F \cdot \bar{t} \right)$$

三. Wiedemann-Franz 定律:

该定律的内容: **在不太低的温度下**, 金属的热导率与电导率之比正比于温度, 其比例常数的数值不依赖于具体的金属。在金属理论发展史上, 这个结果极其重要, 因为它支持了电子气作为电荷和能量载体的观点。量子自由电子论可以很好地解释它, 代入已经得到的公式, 有:

$$\frac{k}{s} = \frac{\frac{p^2 n k_B^2 T}{3m} t_F}{\frac{ne^2 t_F}{m}} = \frac{p^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT$$

这是一个令人惊讶的结果, 它既不包含电子数目 n , 也不包含电子质量 m ,

其中 Lorentz number

$$L = \frac{p^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} (\text{watt-ohm} \cdot \text{deg}^{-2})$$
$$= 2.72 \times 10^{-13} (\text{erg/esu} \cdot \text{deg})^2$$

或：

$$L = 2.45 \times 10^{-8} \left(\frac{\text{V}}{\text{K}} \right)^2$$

一些金属Lorentz数的实验值 $[10^{-8}(\text{V/K})^2]$

T(°C)	Ag	Au	Cu	Cd	Ir	Zn	Pb	Pt	Sn
0	2.31	2.35	2.23	2.42	2.49	2.31	2.47	2.51	2.52
100	2.37	2.40	2.33	2.43	2.49	2.33	2.56	2.60	2.49

实验表明：Wiedemann-Franz 定律仅在 $T \gg T_D$ 范围成立，而在中间温度和低温范围，实验上测得许多金属的 L 数值与温度有关，这是因为电导和热导中电子的弛豫过程往往是不同的，在电场作用下， k 空间中的电子整体发生移动，同时电子被散射，两者达到平衡而产生一定电流。热导过程则不同，它可以没有电流，电子仍保持对称分布，只是相同数目的“热”和“冷”电子向相反方向输运，产生热流，所以上述两种情形，电子应有不同的弛豫时间。