

固体物理参考答案

4. 试推导金属自由电子气的状态方程。

解： 对于金属自由电子气，

$$U = \int_0^{\infty} ED(E)f(E)dE, \quad (1)$$

其中

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}, \quad D(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3 E)^{1/2}. \quad (2)$$

(1) 式根据 Sommerfeld 积分可得，

$$U = Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F)(k_B T)^2, \quad (3)$$

其中

$$Q(E) = \int_0^E tD(t)dt. \quad (4)$$

由于 $E_F(T)$ 实际上与 E_F^0 非常接近，近似有

$$Q(E_F) = Q(E_F^0) + (E_F - E_F^0)Q'(E_F^0). \quad (5)$$

代入 (3) 式，并利用 (4) 式得到，

$$U = \int_0^{E_F^0} tD(t)dt + (E_F - E_F^0)E_F^0 D(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d}{dE} (ED(E)) \Big|_{E_F^0} (k_B T)^2. \quad (6)$$

注意到 (6) 式右边第一项为零温下体系的内能 U_0 ，则

$$U = U_0 + \frac{\pi^2}{6} D(E_F^0)(k_B T)^2 = \frac{3}{5} NE_F^0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

对于自由电子气，热力学中理想气体模型的 P 、 V 、 U 关系依旧适用，即

$$PV = \frac{2}{3} U. \quad (8)$$

将 (7) 式代入 (8) 式即得到自由电子气的状态方程

$$PV = \frac{2}{5} NE_F^0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]. \quad (9)$$