

# 本讲目的：探究原因，寻找修正依据

1. Drude模型中，电子对金属比热的贡献为什么会被高估？
2. 该如何修正Drude模型？

# 第2讲、Sommerfeld模型

## 1. 电子对金属比热贡献的定性估计

- \* 再论Drude模型
- \* 费米—狄拉克分布
- \* 半经典方法(定性)估计电子比热
- \* Wiedemann-Franz定律成功的原因

## 2. Sommerfeld模型（1928年）

- \* 状态密度——波矢空间
- \* 状态密度——能量空间
- \* 电子气基态( $T=0$ ) 性质

**Drude模型中电子对金属比热贡献被高估的原因？**

# 1、电子对金属比热贡献的定性估计

- 再论Drude模型

- \* 基本成功的只有Wiedemann-Franz定律

$$c_V = \frac{3}{2}nk_B$$

- \* 金属电子比热，完全失败

- # 实验测量，在低温时，电子对比热的贡献与温度成正比，在绝对零度时消失。但是Drude模型却给出常数

- \* 对电导率呢？因为弛豫时间是个可调参数，实际上，并不能说明没有困难

- 原因何在？

- \* 从模型的基本假设入手

# 对Drude模型的质疑

- 质疑Drude模型的近似和假定
  - \* 自由电子近似
  - \* 独立电子近似
  - \* 弛豫时间近似
- 质疑Drude模型的处理手段
  - \* 对比热高估
  - \* 问题是，高估了什么？

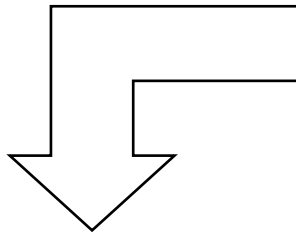
→看Drude模型如何得到电子比热？

# 看Drude模型如何得到电子气比热？

经典理论

$N$ 个自由电子

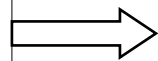
自由度  $3N$



热容  $\sim 3/2 Nk_B$

但实际，室温时  $\sim 1\%$

Pauli原理



?

为什么电子能参与传导过程，可自由迁移，但为什么对热传导却几乎没有贡献？

电子对热容贡献被高估！究竟高估了什么？  
从零度开始加热，温度升高慢，经典，所有电子都得到能量  $\rightarrow$  热容大  $\leftarrow$  Pauli原理否定  
模型假定仍可以！但统计？  $\rightarrow$  经典还是量子？

可见，Drude模型的困难并非模型本身带来的，而是来自于经典的处理，即M-B分布的局限性

# 应该改用量子统计

- **Drude模型用经典统计**：在给定的电子气密度，温度 $T$ ，平衡态，**Maxwell—Boltzmann分布**

$$f_{MB}(E) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-E/k_B T}$$

- 对电子，用量子统计，即应该用**Fermi—Dirac分布**来代替**Maxwell—Boltzmann分布**

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

- 在温度 $T$ 下，能量为 $E$ 的状态被占据的几率。式中 $E_F$ 称为化学势，是温度的函数，当温度为零时称为费米能级→电子最高占据能量



# FD分布函数性质

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

$$0 \leq f(E) \leq 1$$

基态  $\implies T \sim 0\text{K}, f(E) = \begin{cases} 1 & \text{当 } E \leq E_F \\ 0 & \text{当 } E > E_F \end{cases}$

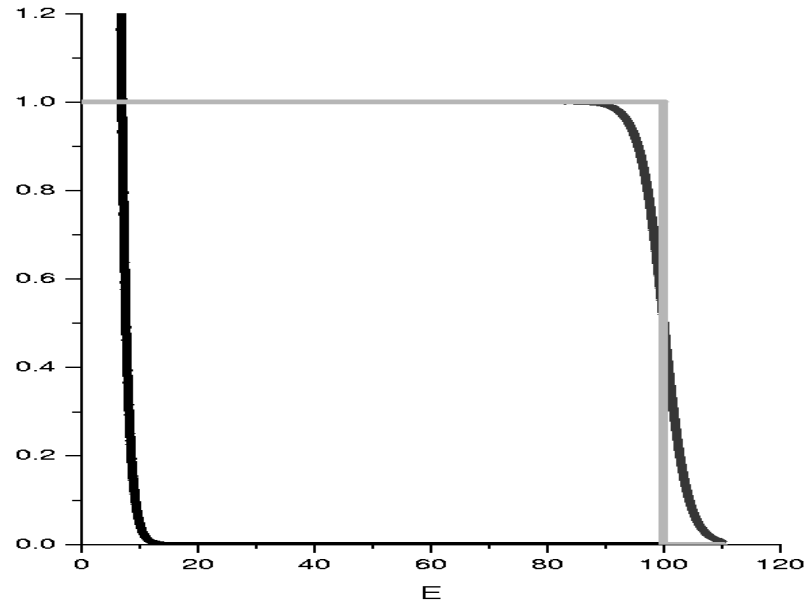
$E_F$ ,  $T=0$ 时的电子的最高占据能级  $\rightarrow$  费米能级  
对应的费米温度,  $E_F = T_F k_B$

费米温度是经典还是量子的判据

在任何温度下, 几率等于1/2时的能量等于化学势!

# FD与MB分布比较

- 典型金属，在室温下的分布。  
MB(黑),  
FD(红),  
FD( $T=0K$ , 绿)

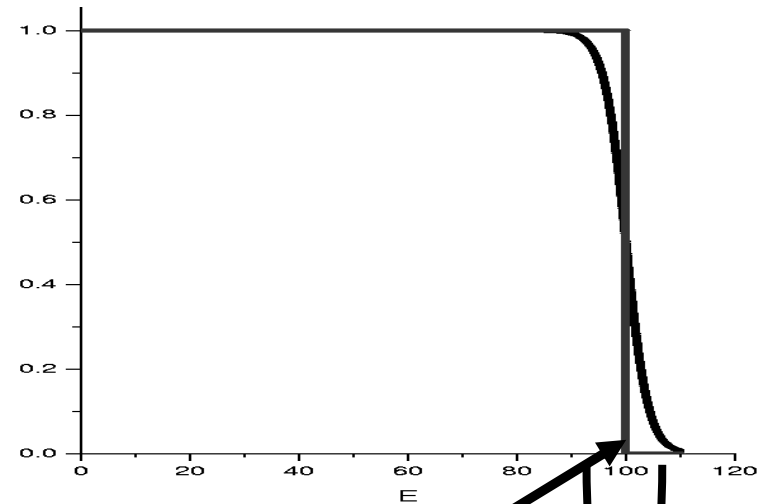


- 基态，零度时，电子都处于费米能级以下
- 温度升高时，即对它加热，将发生什么情况？
- 某些空的能级将被占据，同时，原来被占据的某些能级空了出来

# 半经典方法(定性)估计电子比热

- 分析: 电子从零度起被加热, 不象经典粒子每个电子都得到 $k_B T$ 的能量, 而仅仅Fermi能级附近的电子被激发
- **Drude**模型高估了对热容有贡献的电子数
- 估计: 有 $k_B T / k_B T_F$ 比例的电子被激发, 这部分电子数目

$$\sim \frac{N}{2} (k_B T / k_B T_F) = \frac{N}{2} (T / T_F)$$



$$E_F = k_B T_F$$

$$k_B T$$

被激发电子数

电子经典能量

$$U \approx \frac{N}{2} (T/T_F) k_B T \implies c_V^{el} \approx \frac{\partial U}{\partial T} = N (T/T_F) k_B$$

- 与严格的理论相比，只差一个因子

一般金属的 $T_F \sim 10^4 - 10^5 \text{K}$ ，因此，室温下，电子经典比热被高估两个量级

注意，我们仅仅根据量子统计的规律，估计了参与这个过程的电子数，其能量仍是经典的。这就抓住了问题的本质！恰恰说明这是个量子问题。

# Wiedemann-Franz定律成功的原因？

- **Drude模型对比热的估计完全失败！**
- **但是Drude模型对Wiedemann-Franz定律基本正确！对热传导系数**

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v^2 \tau$$

- **比热过高估计（两个数量级）正好被速度的过低估计所抵消！**
- **除了碰撞瞬间，不考虑与离子实的作用也是非常好的近似，实际因周期性排列没有散射机制**

# 该如何具体修正Drude模型？

即在现有的模型(三个近似)下，如何计算比热？ → 量子力学

## 2、Sommerfeld模型(基态性质) $\hat{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$

- 在 $V=L^3$ 内的 $N$ 个自由电子。独立电子近似 $\rightarrow$ 分离变量 $\rightarrow$ 单电子方程 $\rightarrow$ 单电子波函数

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = C$$

- 模为常数表示电子在各处出现的几率都相同
- $\mathbf{k}$ 平面波波矢，方向为平面波传播方向
- $k$ 的大小与波长的关系为  $k = 2\pi / \lambda$
- 波函数代入方程得到解，即自由电子的能量

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

## 讨论

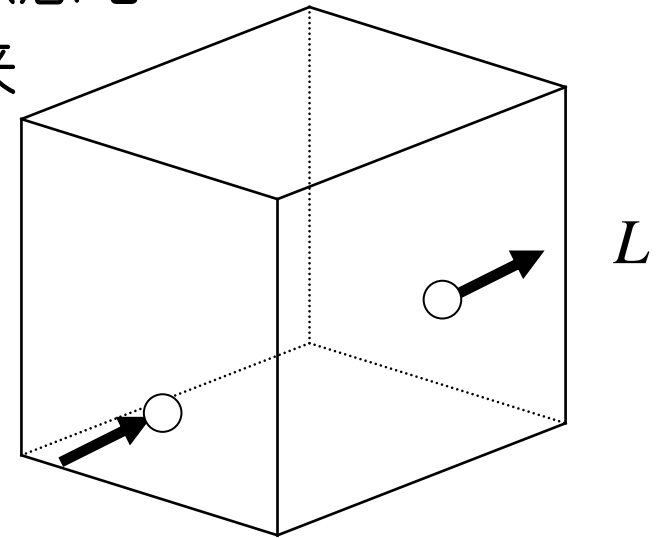
$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

- 自由电子的状态用量子数 $\mathbf{k}$ 来描述!
- $\mathbf{k}$ 是电子动量算符 $\mathbf{p}$ 的本征态, 本征值  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$
- 因此, 处于这个状态的电子具有与 $\mathbf{k}$ 成正比的确定的动量  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$
- 则相应的速度  $\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$
- 比较电子动能  $E = \frac{1}{2}mv^2$
- 即量子力学中的能量与经典形式相同



# 状态量子数 $k$ 如何取值？

- 固体无限时， $k$ 可取任意正数值， $E(k)$ 因此是连续的。对于有限固体来说， $k$ 由边界条件定
- 对足够大的固体来说，讨论体性质时，边界是可以忽略的，通常用循环边界条件
  - \* 理由是足够大时，表面效应可以忽略
  - \* 从立方体一面出去，不反射回来
  - \* 而是又从相对面的某点近来！
  - \* 一维时，可看成封闭环



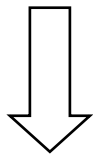
## 循环边界Born-von Karman条件

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

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

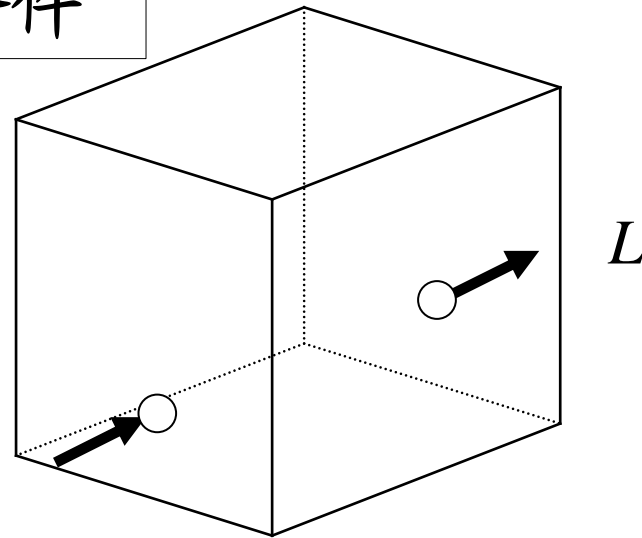
$$\psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$



$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \pm \frac{6\pi}{L}; \dots$$



边界条件导致k取值的量子化，分立值

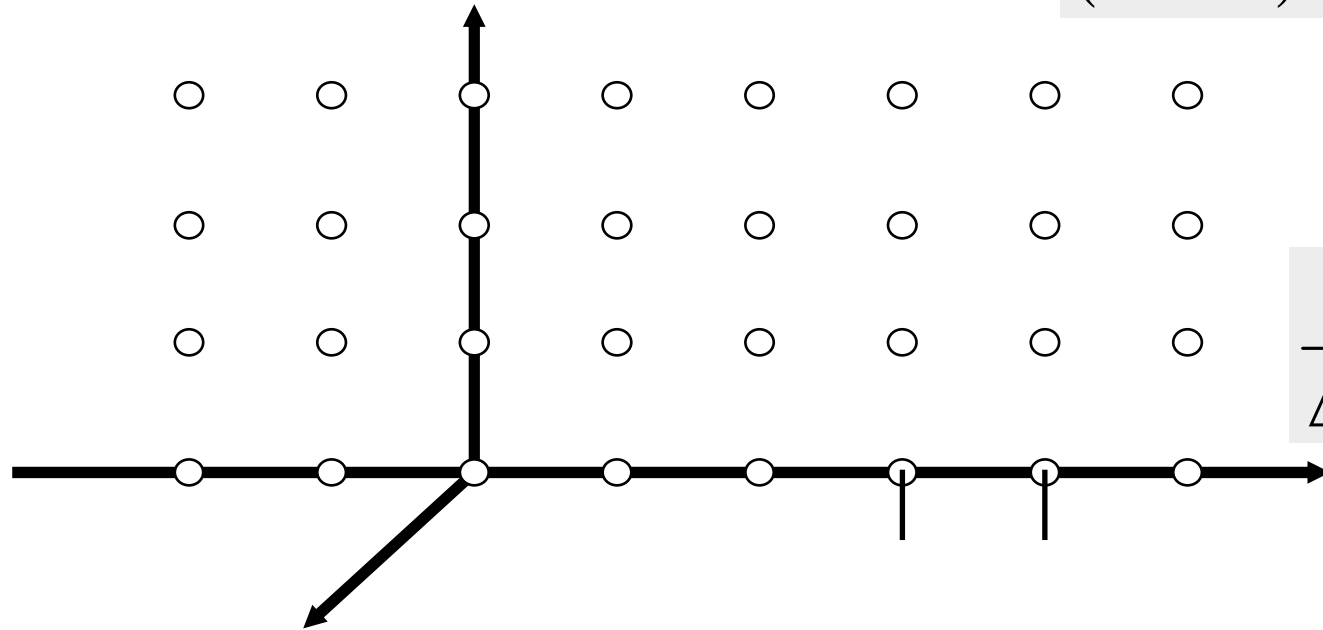
循环边界条件既保持了固体的有限尺寸，又易于操作。另一种边界条件即无限深势阱条件

# 状态密度——波矢空间

$$k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots$$

每个k值在该空间代表一个点

- 分离的k值在k空间就是一个个点，每个点都是电子状态，其体积为  $(2\pi/L)^3 = 8\pi^3/V$

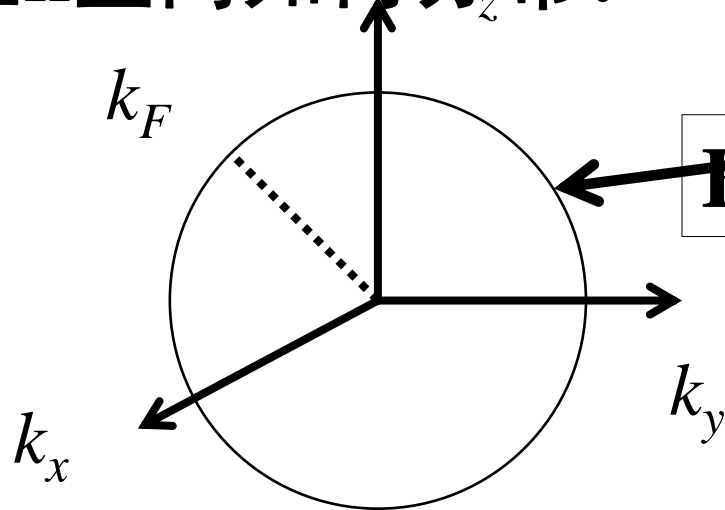


$$\frac{1}{\Delta \mathbf{k}} = \frac{V}{8\pi^3}$$

- 状态密度：k空间单位体积内的状态数，它是均匀的，是常数
- 思考：二维、一维？

$$N = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^j V_{rj} V_{kj}$$

基态时,  $T=0$ , 电子在k空间如何分布?



$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

电子在k空间都处于半径为 $k_F$ 的球内, 占据球内每一点

Fermi 能级

速度

温度

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

Pauli原理: 每个k态填不同自旋的两个电子, 由能量低到能量高填充

半径  $k_F$  的球内的状态数为

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

最高占据能级Fermi能级

自旋

状态密度

体积

$h$  基态时电子在半径为 $k_F$ 的Fermi球内

# Fermi能级？

- 基态下电子填充的最高能级
- Fermi能级：把基态下已被占据的状态和未被占据的状态分开
- 只有Fermi能级附近的电子才容易被激发
  - \* 电流也是Fermi能级附近的能态占据状况发生变化引起的，即如果加外场，也只有Fermi能级附近的能态发生变化

# 基态( $T=0$ )总能量

- 单位体积自由电子气体的基态能量: **Feimi球**内所有电子能量之和

$$E_0 = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

自旋

为了将求和转换为积分，利用 $\mathbf{k}$ 空间单位体积内的状态数，可得

$$\frac{1}{\Delta k} = \frac{V}{8\pi^3}$$

$$\frac{E_0}{V} = \frac{2}{V} \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2}{8\pi^3} \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Delta \mathbf{k}$$

$$\frac{E_0}{V} = \frac{2}{8\pi^3} \int_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d\mathbf{k} = \frac{2}{8\pi^3} \int_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m}$$

再利用

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

电子气  
平均能

$$\frac{E_0}{N} = V \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} \frac{(2\pi)^3}{V} \frac{3}{2 \cdot 4\pi k_F^3} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{3}{5} E_F^0$$

# 状态密度→从k空间，转换到能量空间

- 状态空间，k点等间距分布，每个k点占有的体积

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

- k空间单位体积内k点数——状态密度（常数）

$$\frac{1}{\Delta \mathbf{k}} = \frac{V}{8\pi^3}$$

- 更常用的是能量空间的状态密度？



## 能量空间状态密度(能量态密度=态密度)

- 定义：单位能量间隔 $E \sim E+dE$ 内的状态数

$$D(E) = \frac{dN}{dE}$$

- 对自由电子气，因为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

- 所以，在 $\mathbf{k}$ 空间， $E$ 和 $E+dE$ 是两个球面
  - \* 就是这两个球面所包围的体积乘以 $\mathbf{k}$ 空间的态密度
- 在一般情况下，也就是非自由电子气条件下，这个定义仍然有效，只是不是球面，而是两个 $\mathbf{k}$ 空间的等能曲面所包围的体积内的状态数

# 能量态密度

- 书中用单位体积内的 $D(E)/V \rightarrow g(E)$
- 已知 $k$ 空间的状态密度（常数），由 $k$ 空间的状态密度可以得到能量空间的状态密度，即利用

$$\frac{V}{8\pi^3} \rightarrow D(E)$$

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

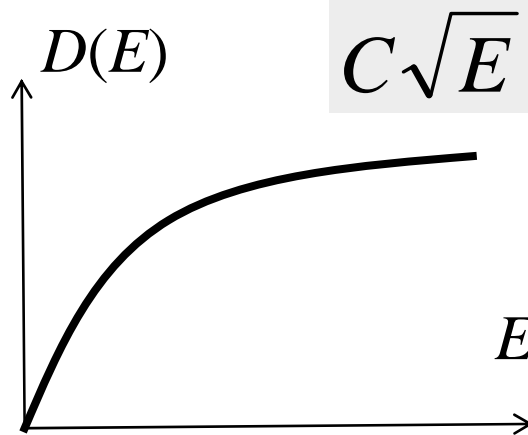
得到 $D(E)$

- 由前面定义， $E$ 和 $E+dE$ 两个球面内的状态数

$$dN = 2 \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 \frac{dk}{dE} dE = \frac{V}{\pi^2} k \frac{m}{\hbar^2} dE$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{E} dE = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE$$

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} = C\sqrt{E}$$



二维？ 一维？

# $\mathbf{k} \rightarrow E$ , 转换的一般规则

- $\mathbf{k}$ 求和以积分代替, 分立  $\rightarrow$  连续

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

- 在能量空间, 对分立能级的求和也可转换成积分

$$\sum_i f(E_i) \rightarrow \int f(E) D(E) dE$$

# 总能、电子数等物理量可用态密度表示

- 态密度是单位能量间隔内的状态数，而费米分布函数表示，在平衡态下，该能量状态被电子占据的几率，总的电子数应是如下的积分

$$N = \int_0^{\infty} f(E)D(E)dE$$

- \* 假定电子总数知道，可用该式确定Fermi能级
- 类似的形式还可以用来确定总能物理量，如

$$E_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} Ef(E)D(E)dE$$

# 电子气基态( $T=0$ )的性质

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{if } E < E_F \\ 0 & \text{if } E > E_F \end{cases}$$

- 电子数

$$N = C \int_0^{E_F^0} \sqrt{E} dE = \frac{2}{3} C (E_F^0)^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^0)^{3/2}$$

- 费米能级

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad \leftarrow n = N/V$$

- 利用 $E \sim k$ 关系

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

- 得费米波矢

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

费米能级的典型数值是1~10eV  
相应的费米温度为 $10^4 \sim 10^5$  K

费米波矢为原子间距的倒数

## 基态电子气的平均能量（平均动能）

$$\bar{E}_0 = \frac{\int D(E) f(E) E dE}{N}$$

$$= \frac{C}{N} \int_0^{E_F^0} E^{3/2} dE = \frac{3}{5} E_F^0$$

在  $T = 0 K$  电子仍具有相当大的动能！ $E_F$ 量级

- 电子的平均速度

$$v_0 = \left( \frac{2\bar{E}_0}{m} \right)^{1/2}$$

取  $n = 10^{22}/\text{cm}^3$ ,  $m = 10^{-27}\text{g}$ ,  
 $E_F \sim 1\text{eV}$ ,  $v_0 \sim 10^8\text{cm/s}$

Pauli 不相容原理

# 本讲小结：兼答本讲目的中的两个问题

## 1. Drude模型失败的根本原因？

- \* 费米能级附近的电子才在电导和热导中起作用
  - # 通过例子：半经典模型估计比热

## 2. 该如何修正Drude模型

- \* 量子处理取代经典→Sommerfeld模型(模型的三个假定仍然沿用)
- \* 金属自由电子气基态性质，基本概念(超出金属自由电子气模型后也仍然有效)
  - # 费米能级、费米波矢、费米温度， ...
  - # 状态密度——极其重要



# 概念要点

- 费米—狄拉克分布
  - \* 热平衡，温度 $T$ 时，电子处于能量 $E$ 的几率
  - \* 化学势。零度时，最高占据能级——费米能级
- 费米能级
  - \* 电子最高的占据能级
  - \* 只有费米能级附近的电子才是活跃的，参与输运
- 状态密度
  - \*  $k$ 空间状态密度是常数
  - \* 能量空间，是单位能量间隔内电子状态数

## →视野拓展→

- 用量子力学解自由电子气问题，前面用了循环边界条件。如用无限深势阱边界条件代替循环边界条件，
  - \* 其解与循环边界条件的解有什么不同？
  - \* 两种边界条件的解的根本差别在那里？
  - \* 用哪个边界条件更符合实际情况？为什么？
- →作为习题

# 习题

2. 用无限深势阱代替循环边界条件，即在边界处有无限高势垒，试确定：
- 1) 波矢 $k$ 的取值和 $k$ 空间状态密度
  - 2) 能量空间状态密度
  - 3) 零温度时的费米能级和电子气总能
  - 4) 电子出现在空间任何一点的几率
  - 5) 平均动量
  - 6) 问：由上面这些结果，无限深势阱边界条件与循环边界条件的解有什么不同？两种边界条件的解的根本差别在那里？用哪个边界条件更符合实际情况？更合理？为什么？

要能够独立完成，熟记所有细节。

# 课堂讨论题

- 放弃自由电子近似是不是也将导致多体问题？
  - \* **Drude**模型的三个近似中：独立电子近似是指电子-电子之间的相互作用被忽略；自由电子近似是指电子-离子之间的相互作用被忽略。
  - \* 放弃独立电子近似将导致多体问题，就是说，电子与电子的相互作用是个多体问题（我的忠告是：数学工具未解决前，不要去碰它）。
  - \* 电子数、离子数都是 $10^{29}/\text{m}^3$ ，那么，放弃自由电子近似是不是也将导致多体问题？即，电子与离子的相互作用会不会也是个多体问题？为什么？

# 附录：费米分布函数

- 对于具有确定体积 $V$ ，温度 $T$ 和化学势 $\mu$ 的费米子系统，其巨配分函数为

$$Z = \sum_{E_a, N} e^{-\beta(E_a - \mu N)}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

- 用单粒子本征态和本征能量， $Z$ 可写成

$$E_a = n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 + \dots, \quad N = n_0 + n_1 + \dots$$

$$Z = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(\sum_i n_i \varepsilon_i - \mu \sum_i n_i)} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 + \dots - \mu(n_0 + n_1 + \dots))} =$$

$$= \sum_{n_1} e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \sum_{n_2} e^{-\beta n_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \dots = \prod_i \sum_{n_i=0}^1 e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)} = \prod_i (1 + e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)})$$

- 对量子态 $l$ ，其平均占据数为

$$\bar{n}_l = Z^{-1} \sum_{\{n_i\}} n_l e^{-\beta(\sum_i n_i \varepsilon_i - \mu \sum_i n_i)}$$

- 对于不等于 $l$ 的 $i$ ，其因子都被巨配分函数中的相同因子所抵消，因此，

$$\bar{n}_l = \frac{\sum_{n_l} n_l e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}}{\sum_{n_l} e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} + 1}$$

- 上式就是费米分布。以下这个式子有时是有用的

$$\bar{n}_l = -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_l} \ln Z$$