

# 上讲回顾

- 低温时的自由电子气的性质

- \* 比热, 费米能级(化学势), 总能

- \* Sommerfeld积分

$$I = Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F)(k_B T)^2$$

- 电、磁场下的电子运动

- \* 经典霍尔效应 (经典)

- # 宏观霍尔系数与微观电子浓度和电子电量有关

- \* 均匀磁场下电子运动 (量子)

- # 在垂直与磁场平面, 电子连续能量分裂成所谓的朗道能级

- #  $\mathbf{k}$ 空间原均匀分布的状态将简并到朗道能级

- # 朗道能级及其简并度都与 $B$ 有关

# 本讲目的：如何修正自由电子气模型

1. Sommerfeld模型如何描述导致金属电阻的碰撞机制？
2. 自由电子气模型还有那些局限，使与实验事实不符？
3. 如何修正自由电子气模型？

# 第4讲、自由电子气模型局限及修正

## 1. 再论自由电子气模型的碰撞机制

- \* 外场作用下→非平衡态，碰撞使其恢复平衡

## 2. 自由电子气模型的局限

- \* 电学性质、热学性质
- \* 自由电子气模型与原子排列结构完全无关

## 3. 如何修正自由电子气模型

- \* 追究模型的三个近似
- \* 固体的微观描写、各级近似修正及其目的

## 4. 本章概要

除了比热，Drude模型还有什么困难？

# 1、再论自由电子气模型的碰撞机制

- **Drude模型的另一困难，电子平均自由程问题，涉及到模型的碰撞“设计”**
  - \* 看上去，**Drude模型**很合理，电子受离子实碰撞，以此估算的室温电子平均自由程是原子间距量级
  - \* 但，实验结果，不是这样。要大得多，低温时比经典的估计大 $10^8$ 倍，半经典也大 $10^7$ 倍
- **问题在哪里——自然的想法应该从碰撞中找！**
  - \* 外场作用下的电子究竟受什么散射？
- **Sommerfeld模型在处理电子在外电场下的运动方程与Drude模型相同，也是经典的**
  - \* 仅在弛豫时间上给予不同的解释，这是对碰撞机制的不同理解

# 先看为什么经典物理也能处理电子气

- 先看经典模型  $\rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$
- 洛伦茨关于这个结果说了这样一句话：一个给出了这样结果的理论，一定会包含许多真理！  
 $\rightarrow$  什么物理原因导致了用经典处理也可以？

实际情况是电子在金属中平均自由程很大

$$x \gg r_s$$

$$xp \gg \hbar$$

$$p \approx \hbar k_F$$

$$p \approx \frac{\hbar}{r_s}$$

量子  $\rightarrow$  经典

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

由于电子的平均自由程远大于原子间距，因此经典模型已是很好的近似

## 但碰撞机制导致的结果与实际情况矛盾

- 纯净的铜晶体，液氮温度（4K）下的电导率接近室温（300K）的 $10^5$ 倍！
- 据此，弛豫时间约 $10^{-9}$ 秒量级

$$l = v_F \tau, \quad v_F \sim 10^8 \text{ cm/s}$$

- 这样，平均自由程 $l$ 就是0.1厘米量级
  - \* 室温下，电导率小 $10^5$ 倍，平均自由程比原子间距大 $10^7$ 倍
  - Drude模型中的弛豫时间近似所设计的碰撞？
  - 金属中电子究竟受什么散射？

**思考：还有什么实验事实与此有关，  
但Drude模型根本就无法涉及？**

**电阻与温度的关系！**



# 关于金属电阻的基本实验事实

## 1. 电阻与温度有关!

- \* 温度越高，电阻越大→碰撞机制与温度有关？
- \* 温度就是原子的热运动！
- \* 这个事实有没有进入模型？
  - # 动能与温度有关，但碰撞呢？

## 2. 剩余电阻（与温度无关）

- \* 外推至温度 $T=0$ 的电阻率——剩余电阻率，由杂质、缺陷（浓度不太大）引起的电阻率，基本与温度无关

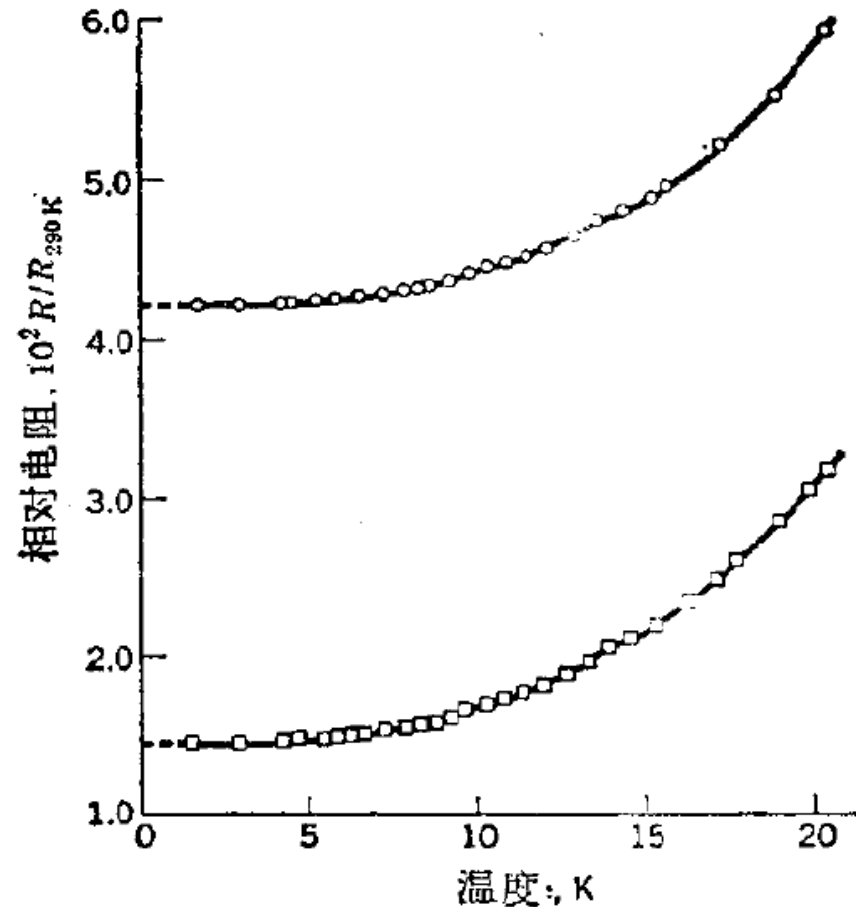
# 缺陷浓度不同样品电阻实验结果

- 这是钾的两个样品在20K以下的电阻随温度的变化

- \* 不同样品有不同的缺陷浓度，故其电阻向零K外延显示了不同的截距
- \* 这就是剩余电阻与缺陷的关系，与温度无关

$$\rho = \rho_{\text{原子振动}} + \rho_{\text{缺陷}}$$

- \* 可否用Drude模型处理杂质电阻？为什么？



# 自由电子气模型的碰撞意义和作用清楚吗？

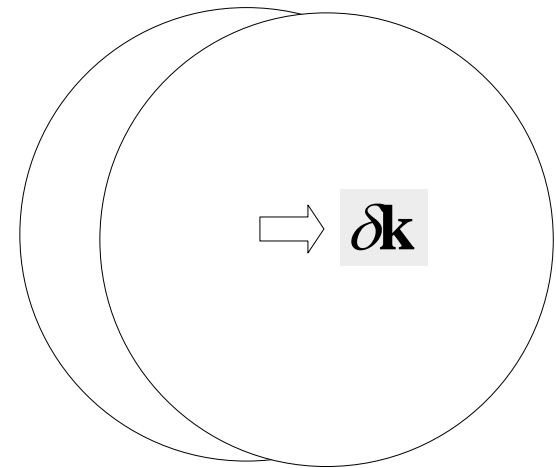
# 弛豫时间的Sommerfeld模型解释

- 没有外场时，电流为零。加外电场后，受外电场作用，电子的状态发生变化

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

- 无外场时平衡态，费米球原点

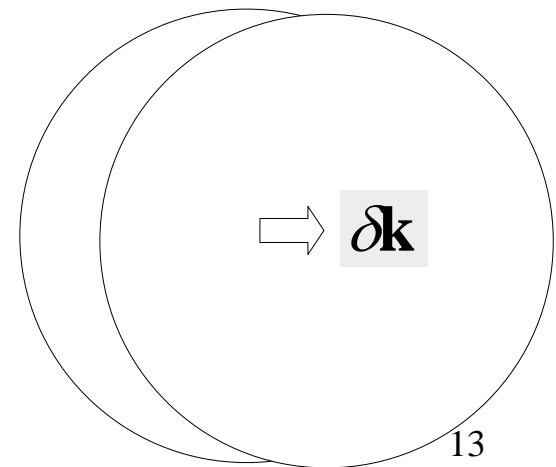
- 在这个外场作用下，电子状态发生改变，这时是非平衡态。通过与杂质和原子振动的碰撞，经过时间 $\tau$ 后，建立新的热平衡，使费米球的移动原点并保持稳定



- 对上式积分，可得  $\mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \tau$

# 费米面附近的电子对电导有贡献

- 无外加电场时，稳定的费米球处于 $k$ 空间原点，电子在 $k$ 空间的费米球内，对称分布，因此， $k$ 和 $-k$ 电子的数量相等，所以对电流没有贡献
- 外加电场后，电子状态发生改变，经与缺陷杂质碰撞后达到稳定，费米球发生整体漂移，偏离原点， $k$ 和 $-k$ 电子数不再对称
  - \* 两球重叠部分， $k$ 和 $-k$ 数量相等
  - \* 不重叠部分，都对电流有贡献
  - \* 都处于费米面附近



# 状态改变→漂移速度

- 由此，建立平衡后，费米球的位移
- $\tau$ 是恢复平衡所需时间：弛豫时间新意
- 状态改变对应的漂移速度增量

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}\tau$$

$$m\mathbf{v}_{\text{漂移}} = \hbar\delta\mathbf{k} = -e\mathbf{E}\tau$$

$$\mathbf{v}_{\text{漂移}} = -e\mathbf{E}\tau / m$$

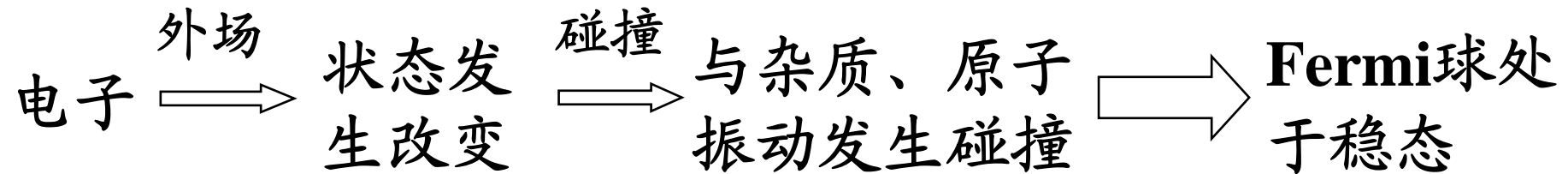
- 微观与宏观之间的关系仍然相同

$$\mathbf{j} = -nev_{\text{漂移}} = ne^2\tau\mathbf{E} / m$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

- 比较Ohm定律，得
- 电导率表达一样，但弛豫时间的意义完全不同

# 碰撞作用的图象→获得热平衡



建立热平衡的时间→弛豫时间

$\tau$

$\longrightarrow$  状态改变→漂移速度

$$v_{\text{漂移}} = -eE\tau / m$$

电流密度

$$\mathbf{j} = -nev_{\text{漂移}} = ne^2\tau\mathbf{E} / m$$

Ohm 定理

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

# 思考：Sommerfeld模型的这幅图象与Drude模型的有没有本质的差别？

1. 费米球整体漂移相当于什么？与Drude模型有无不同？
2. 对电流有贡献的电子呢？



**Sommerfeld模型对弛豫时间的这个解释好象仅仅是为了避免Drude模型中电子与离子实碰撞的假定所遇实验矛盾的尴尬——电子的实际平均自由程远大于原子间距。模型的所谓改进，仅仅是通过 $p \sim k$ 关系，把平均动量 $p$ 的变化转换成状态 $k$ 的变化，形式上并无本质不同！这是不是了无新意？**

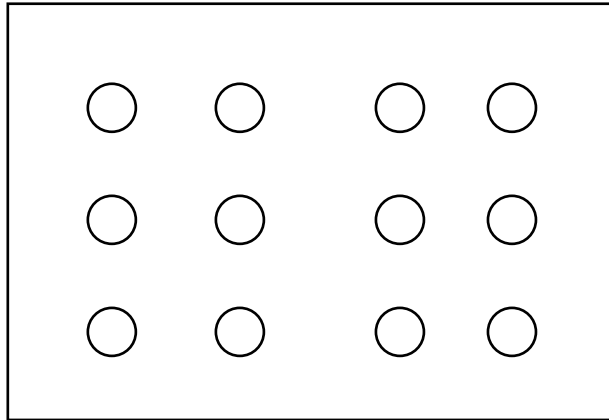
# 但恰恰是状态 $k$ ，非量子力学莫属

- 这一改变的重要性在于：弛豫时间的新解释却使电导率与温度联系起来，虽然也比较含糊
  - \* 这是Drude模型所不具备的：与温度有关的原子振动仅仅偏离原子平衡位置很小的距离，其尺度远小于原子间距，可以忽略。因此高温所致原子剧烈振动，并不能与电导率的急速降低联系起来
  - \* 在Sommerfeld模型中却可以，温度高，振动剧烈，恢复平衡快，所以 $\tau$ 小，电导率低！
- 因为Sommerfeld模型中的弛豫时间不再与原子的两次碰撞所需的平均时间相联系，从而避免了解释电子平均自由程非常大这个严重困难！
  - \* 电子平均自由程非常大有更深刻的物理原因！

# 碰撞机制的能带理论观点

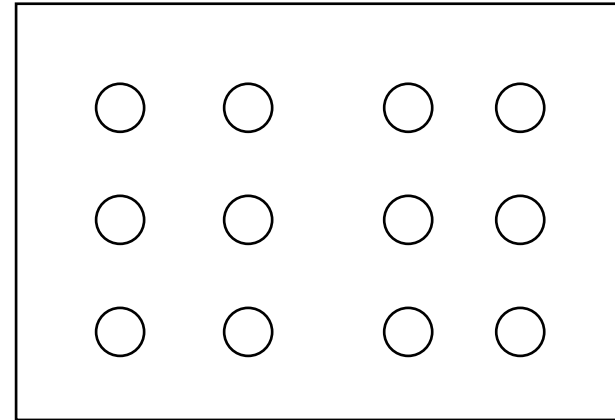
- 电子与离子实没有碰撞！？
  - \* 是指与固定在平衡点的离子实没有碰撞（周期性势场成立→到能带理论时解释）
- 如果离子实振动（与温度有关），晶体中的这种振动是一种整体的振动，这种振动偏离平衡位置，使原子核的周期性势场发生偏移，这样电子就会受原子散射
  - \* 杂质，缺陷等当然也可以使周期性势场偏离，使电子遭受碰撞（这基本与温度无关）
- 经典理论同样引入碰撞，但机制不同！弛豫时间的物理意义不同

电阻率  $\begin{cases} \nearrow \text{常温: 被原子振动散射} \\ \searrow \text{低温: 被缺陷散射} \end{cases}$



被原子振动散射

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \propto \frac{1}{\tau}$$



被杂质或缺陷散射

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{原子振动}}} + \frac{1}{\tau_{\text{缺陷}}}$$

• 电阻率  $\rho = \rho_{\text{原子振动}} + \rho_{\text{缺陷}}$

\* 缺陷浓度不太大时，原子振动的电阻率主要与温度有关，与缺陷无关；缺陷电阻率则基本与温度无关

## 2、金属自由电子气模型的局限

## a. 电导

- 成功：与Drude模型相比，改用量子统计后，可以解释金属许多物理性质，比如电导率
  - \* 根本原因：除了 $d$ 或 $f$ 电子金属，传导电子行为与自由电子确实非常相似
  - \* 传导电子的行为？→能带理论
- 不能解释
  - \* 电导的温度依赖性？
  - \* 电导的各向异性？（某些导体，比如石墨两个方向差四个量级）
  - \* 电导与 $n$ 也即传导电子的数目关系？
  - \* 只对金属，那绝缘体、半导体呢？

## b. 热传导

- 成功：改用量子统计，低温时比热与温度成正比
  - \* 这个结论对碱金属较好，与实验相符
- 不能解释
  - \* 比热的温度依赖关系即使在低温，对贵金属（ $d$ 壳层满，只有 $s$ 价电子）也较差，对过渡金属（ $d$ 壳层也未满）非常差
  - \* 为何低温时比热主要是电子的贡献？原子核呢？
  - \* **Wiedemann-Franz**定律高温、极低温是与实验相符，但中等温度时，**Lorenz**数与温度有关

## c. 原子排列结构

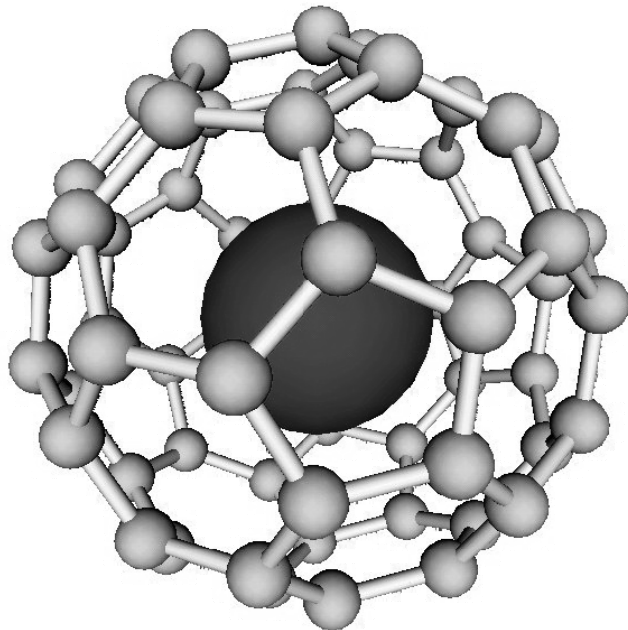
- 既然是在原子、电子层次研究固体的物理性质，但金属的电子气模型完全没有考虑原子排列结构
- 从后面几个例子看，即使化学成分完全相同，电性质也会有本质的差异
  - \* 必须具体考虑的原子排列结构！完全忽略电子与离子实的相互作用是不可靠的



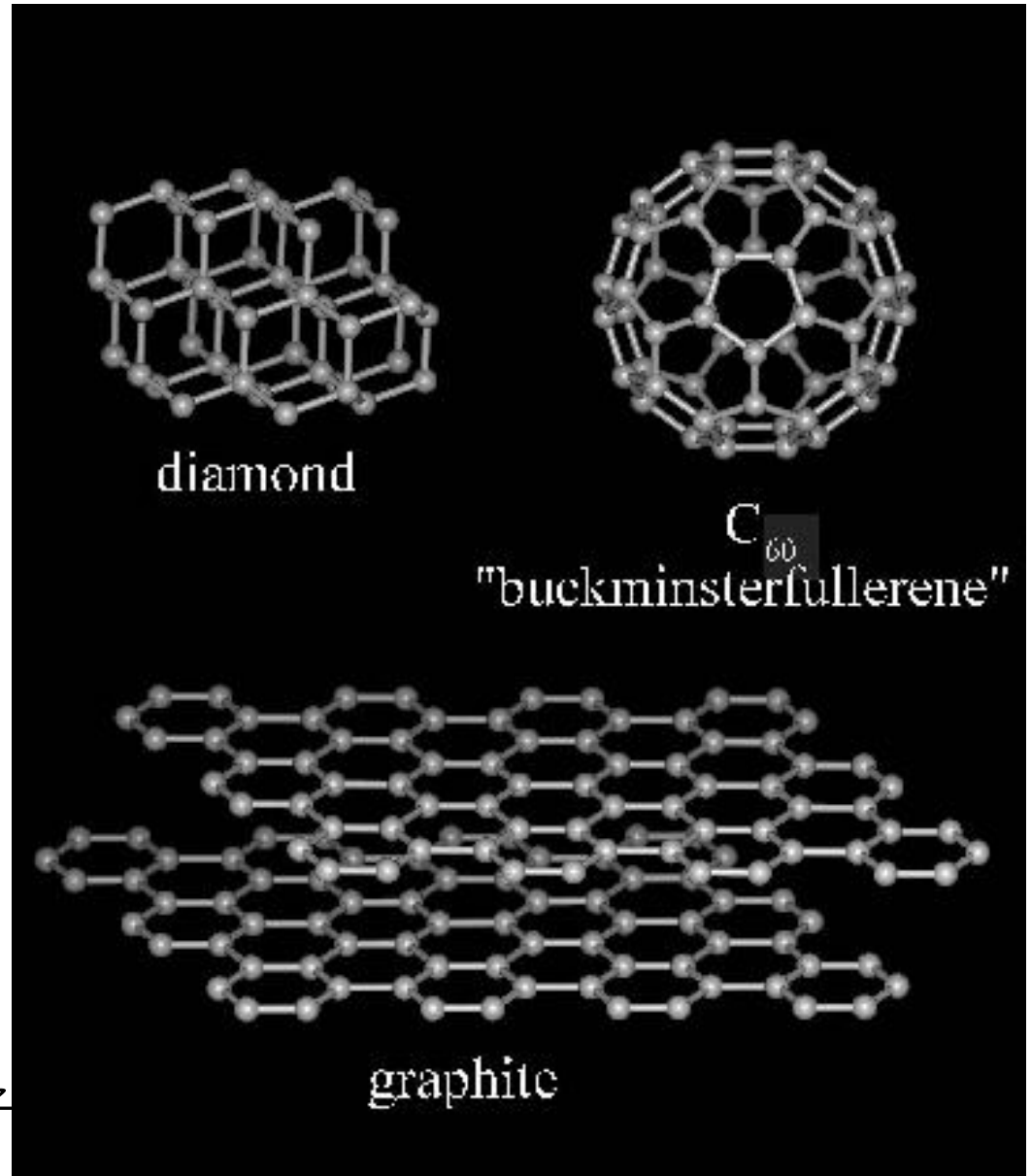
## 例：C的三种固态，导电性质截然不同

- 金刚石，石墨， $C_{60}$ 分子固体（以 $C_{60}$ 为结构单元排列构成固体）

\* Graphene石墨烯



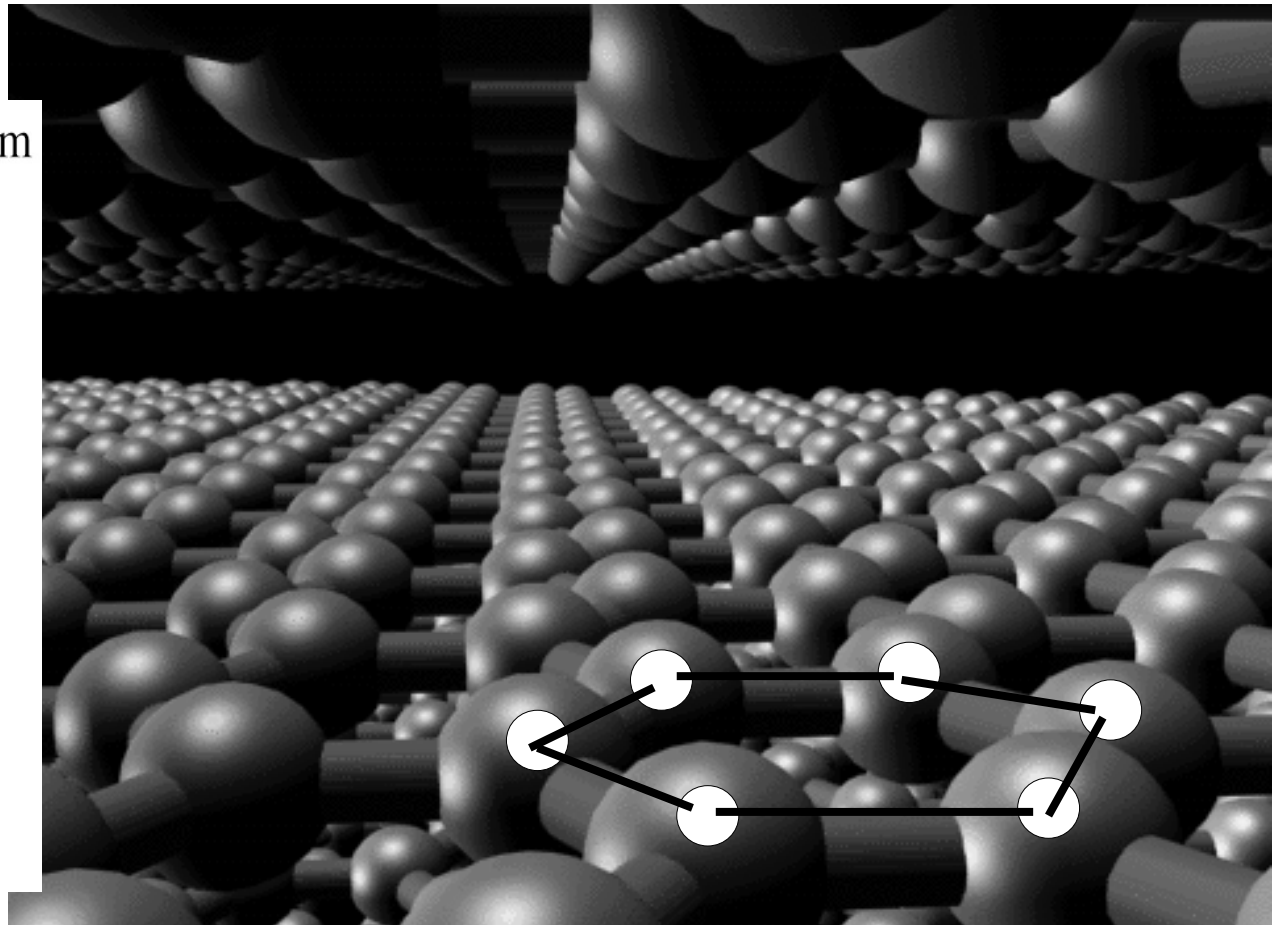
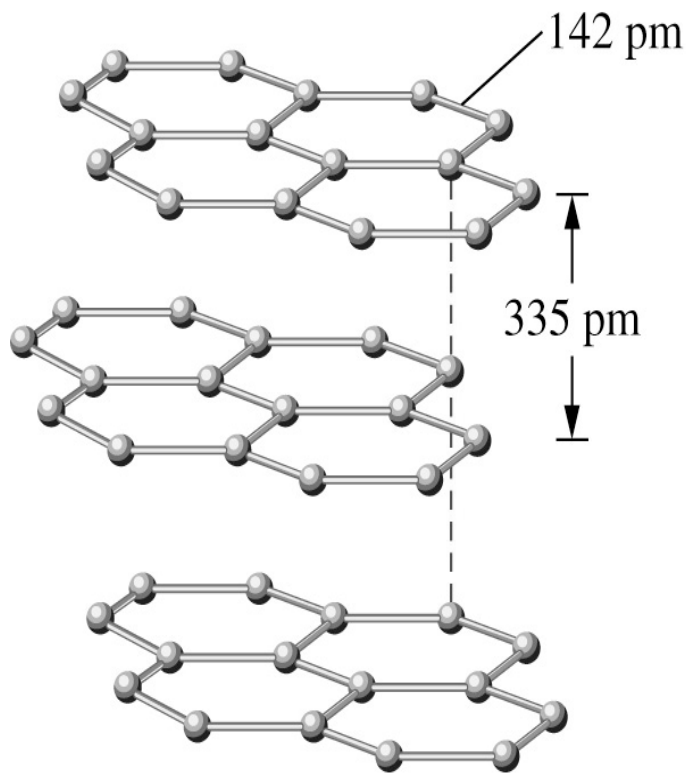
<http://>



子

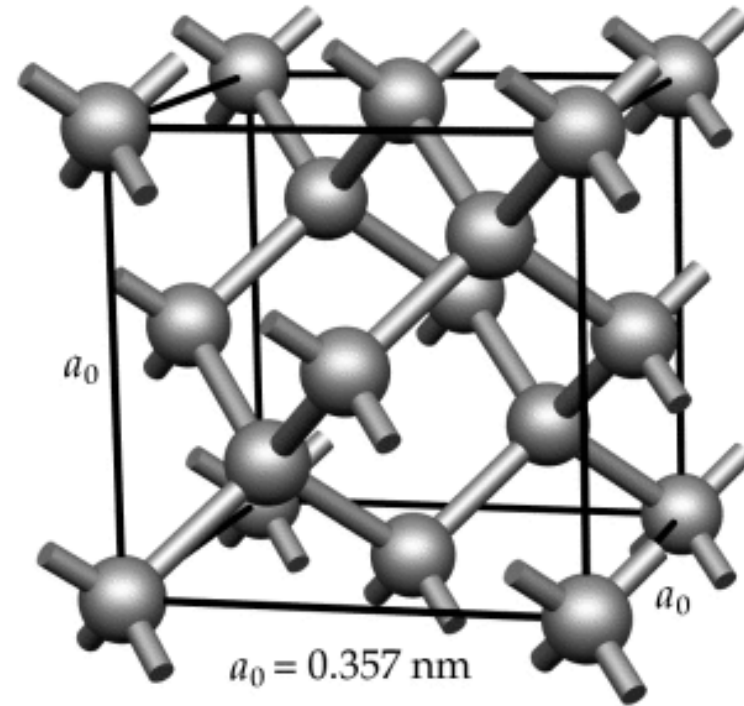
# 石墨的细节

- 6个C组成平的正六边形，近邻C=C键长=1.42Å
- 层间距=3.35Å，层与层之间的错位最常见的石墨与金刚石相同，另一种没有错位。两种石墨电性质类似



# 金刚石的细节

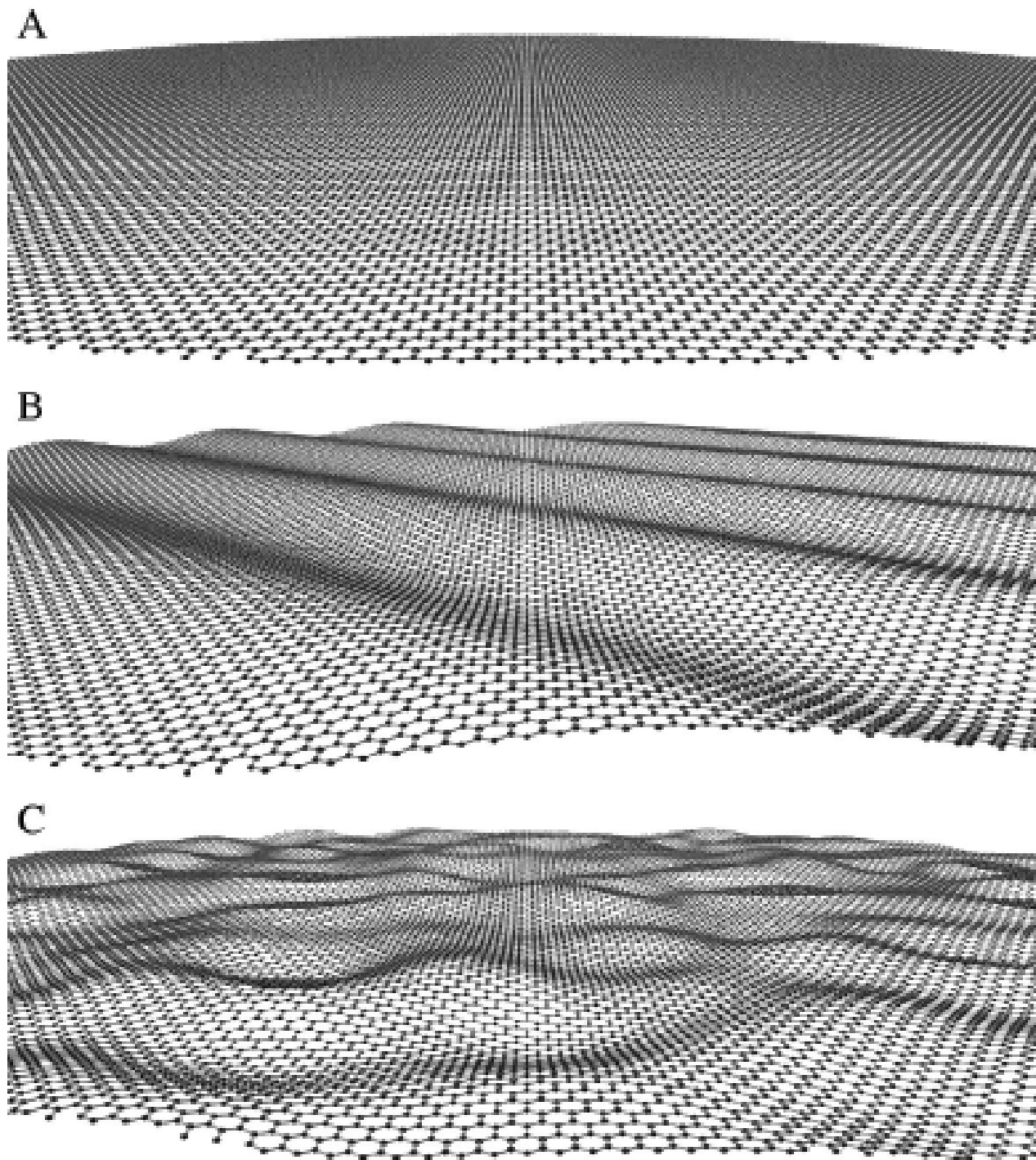
- 每个C与最邻近的4个C组成正四面体结构，所有C=C键长都是1.55Å
- 垂直于立方体的对角线方向也是一种层状结构；6个C组成一个相邻原子有0.52Å垂直起伏的正六边形；两层之间也是C=C键连接；层与层之间的中心距离约2.07Å；层与层之间错位与常见的石墨相同



# 石墨烯

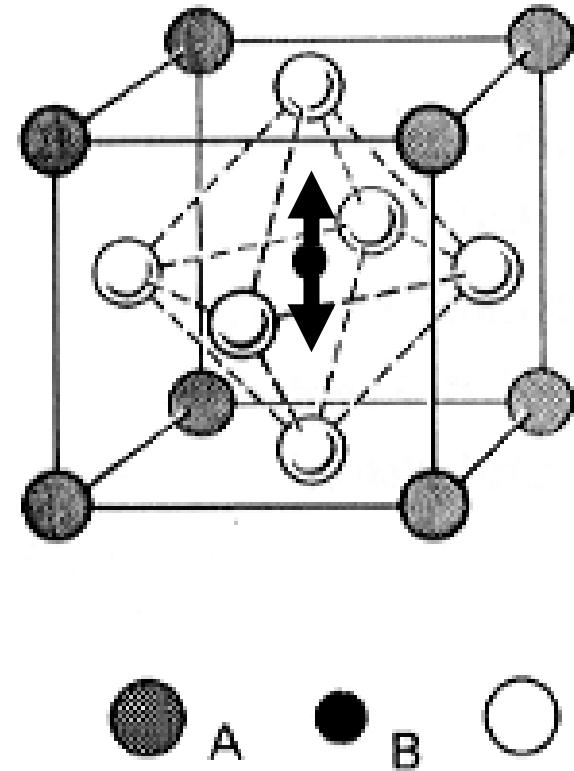
- 2004年发现可以得到稳定的单层石墨→热点
- 2D体系是不稳定的。从平整表面A开始，可从随机起伏的波纹表面B得到褶皱表面C
- 2010诺奖！

<http://10.107.0.68/~jgche/>



# 例：钙钛矿铁电体结构→ $ABO_3$

- A通常是简单金属或稀土金属；B通常是过渡金属；O是氧原子。O是6价元素，需得到2个电子才是稳定的，所以通常A和B都是阳离子，A和B两个离子一共失去6个价电子，如 $A^{2+}B^{4+}$
- B原子处于O八面体中心。如果自发偏向某一顶点O，产生极化→极化与外电场关系曲线类磁致洄线
  - \* 这样的性质是自由电子气模型完全无法表现出来的



### 3、如何修正自由电子气模型？

分析局限及原因，以此为依据，按轻重缓急逐步修正模型

# 首先质疑模型的三个近似

- 质疑自由电子气的几个近似
  - \* 自由电子近似
  - \* 独立电子近似
  - \* 弛豫时间近似
- 当然最好应该放弃所有的近似，但是首当其冲的是自由电子近似和弛豫时间近似
- 代价最小、效益最高的是放弃自由电子近似
  - \* 即如该问题被解决，那么很多问题可以迎刃而解
    - # 比如**Drude**模型最主要问题是经典，并非没有其他问题，但如将经典改成量子，很多问题就一下子解决
  - \* 自由电子近似就是电子与离子的相互作用被忽略

# 讨论

- 忽略离子意味着
  1. 在电子两次碰撞之间对电子运动的作用被忽略；
  2. 作为一个碰撞源到底起什么作用并不明确
  3. 作为一个独立运动的实体，离子本身对固体的性质的贡献被忽略→比热与 $T^3$ 成正比
- 因为不能明确碰撞的真正含义！
- 如果只考虑离子不振动，周期性排列，电子被离子相干地散射，碰撞将真正地不复存在
  - \* 只有当离子被允许运动，偏离周期性→离子作为碰撞之源的角色才能够被适当地理解



# 自由电子近似修正

- 修正分成两个步骤

1. 电子并不是运动在真空中，而是运动在一个离子静止排列的特殊的势场中

- \* 其实实验根据早就存在，即宏观晶体的X射线衍射实验，所以这是合理的

- \* 因此在自由电子哈密顿量上加上一项

$$\hat{H}_{\text{电子-核}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J^0)$$

已经用了静止离子坐标

- \* 需要这个排列必须具有周期性→固体物理的核心内容——晶体的周期性结构——整个固体物理的分析基础，无它就不会有固体物理学

2. 离子振动，偏离这个静止的势场

# 模型逐级修正的需要、根据及结果

- 金属自由电子气模型

- \* 量子统计自由电子气体，不能解释很多物理现象的局限主要出自没有考虑结构

- 晶体的结构

- \* 考虑固体的原子排列结构，但简化并抽象成原子固定在平衡位置，周期性无限排列——晶体，以解决 $10^{29}$ 数量级的困难→存疑

## →视野拓展→固体的微观描写

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\},\{R_J\}) = E\Psi(\{r_i\},\{R_J\})$$

$\{r_i\}$ 电子坐标

$\{R_J\}$ 核坐标

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{电子}} + \hat{H}_{\text{核}} + \hat{H}_{\text{电子-核}}$$

$$\hat{H}_{\text{电子}} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} V_{\text{电子}}(r_i - r_{i'})$$

$$\hat{H}_{\text{核}} = \sum_J \frac{\hat{P}_J^2}{2M_J} + \frac{1}{2} \sum_{J,J'} V_{\text{核}}(R_J - R_{J'})$$

$$\hat{H}_{\text{电子-核}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J)$$

# 近似步骤→绝热近似→原子固定

$$(\hat{H}_{\text{电子}} + \hat{H}_{\text{核}} + \hat{H}_{\text{电子-核}})\Psi(\{r_i\}, \{R_J\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_J\})$$

- 基本事实：原子核比电子重得多
- 绝热近似：考虑电子运动时可不考虑原子核得运动。原子核固定在它的瞬间位置。

$$\hat{H}_{\text{核}} = \sum_J \frac{\hat{P}_J^2}{2M_J} + \frac{1}{2} \sum_{J, J'} V_{\text{核}}(R_J - R_{J'})$$

$$R_J \longrightarrow R_J^0$$

$$(\hat{H}_{\text{电子}} + \hat{H}_{\text{核}} + \hat{H}_{\text{电子-核}})\Psi(\{r_i\}, \{R_J\}) \Rightarrow (\hat{H}_{\text{电子}} + \hat{H}_{\text{电子-核}})\Psi(\{r_i\}, \{R_J^0\})$$

# 进一步的近似和简化处理

$$\hat{H}_{\text{电子}} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} V_{\text{电子}}(r_i - r_{i'})$$
 独立电子近似

$$\hat{H}_{\text{电子-核}} = \frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J^0)$$
 自由电子近似

$$\hat{H}_{\text{电子}} + \hat{H}_{\text{核}} + \hat{H}_{\text{电子-核}} \Rightarrow \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$$

- 同经典自由电子气，但用量子统计  
→ 第一章的内容——Sommerfeld模型

- 如果要去掉自由电子近似，则需加上

$$\hat{H}_{\text{电子-核}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J^0)$$

- 但是，这个求和是 $10^{29}/\text{m}^3$ 数量级的！需要对原子核位置的理想化，才能处理 $10^{29}/\text{m}^3$ 数量级的原子

\* 静止（绝热近似），并周期性排列近似，即

$$R_J^0 \longrightarrow R_J^0 = R_{J'}^0 + R_{J''}^0$$

- \* 怎么表示这个关系？就是结构的平移周期性的数学表示→

→ 第二章、晶体的结构

• 在周期性结构中，因  $R_J^0 = R_{J'}^0 + R_{J''}^0$

• 就有  $V_{\text{电子-核}}(r - R^0) = V_{\text{电子-核}}(r)$

• 考虑电子-电子、电子-周期性静止排列的原子核的相互作用

$$H = \left[ \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} V_{\text{电子}}(r_i - r_{i'}) - \frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J^0) \right]$$

• 且  $V_{\text{电子-核}}(r - R^0) = V_{\text{电子-核}}(r)$

→ 第三、四章、能带理论

- 能带理论导致电导率无限大，与实验不符！
- 原因是严格的周期性势场。在考虑电子运动时，不考虑原子核运动，需去掉绝热近似，

$R_J$  ←  $R_J^0$  但这时不考虑电子的运动， $H$ 就一项

$$\hat{H}_{\text{核}} = \sum_J \frac{\hat{P}_J^2}{2M_J} + \frac{1}{2} \sum_{J,J'} V_{\text{核}}(R_J - R_{J'})$$

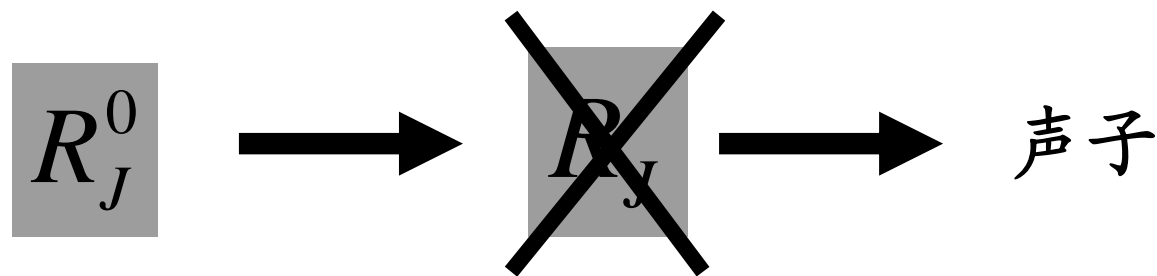
$$R_J - R_{J'} = R_{J''}$$

- 但假定原子仅在平衡位置附近运动，而这种平衡位置仍呈周期性排列，可用经典处理  
→ 第五章、晶格振动（量子化——声子）



- 如果考虑原子核运动的同时也考虑电子运动，需加上

$$\hat{H}_{\text{电子-核}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J)$$



- 考虑电子与晶格振动（声子）的相互作用  
→ 第六章、输运现象  
\* 又回到金属电导，但已是另一更高的层次

# 小结

- 经典模型能够定性描述电导率的原因
  - \* 电子自由程远远大于原子间距
  - \* 位移动量乘积大于Plank常数
- 讨论了弛豫时间
  - \* 碰撞机制与经典理论的不同
  - \* 物理意义与经典理论的不同
- 固体微观描写的各级修正

# 本章概要

- Sommerfeld模型 → 单自由电子薛定谔方程
  - \* 其解是平面波
- 波矢 $\mathbf{k}$ 的物理意义：描写电子气运动状态
  - \* 与位置无关的描写动量算符的本征态，动量本征值
  - \* 即处于 $\mathbf{k}$ 状态的电子有一个与 $\mathbf{k}$ 成正比的确定的动量
  - \* 速度
  - \* 能量是经典的动能形式
- 边界条件（循环边界，无限深势阱）
  - \* 由边界条件，可以确定波矢只允许分立值
- 状态密度及其物理意义
  - \*  $\mathbf{k}$ 空间状态密度，能量空间状态密度(重点、难点)
- 输运性质：Drude模型，三个近似及其意义

# 解自由电子气模型问题？

- 自由电子Schroedinger方程的解 $\rightarrow E(\mathbf{k})$ 关系
- 周期性边界条件确定的 $\mathbf{k}$ 的分裂值 $\rightarrow$ 
  - \* 状态密度： $\mathbf{k}$ 空间(常数) $\rightarrow$ 能量空间
- 基态性质 ( $T=0$ )  $\leftarrow$  状态密度
  - # 费米能级、总能量、压强、体积弹性模量
- 低温性质 $\leftarrow$  状态密度和非零温度费米分布
  - \* 定性估计比热
  - \* Sommerfeld积分
    - # 费米能级(化学势)、总能和比热
- 二维和一维电子气
- 概念 $\rightarrow$  围绕费米分布和模型的三个近似

# 习题

4. 试推导金属自由电子气的状态方程。

# 集体讨论题

- 加热金属时，热电子将从金属表面被发射，热电子流密度由查逊-杜师曼方程

$$J_x = AT^2 e^{-W/k_B T}$$

确定，其中 $J_x$ 为发射电子流密度， $W$ 为功函数(逃逸出体外电子所需能量)。试用自由电子气模型，对发射出体外的热电子采用经典统计，求系数 $A=?$ 并说明：为什么逃逸出体外的电子可以用经典统计？

- \* 这类综合题作为每一章的小结，稍微有点难度
- \* 目的：以此形式，经充分讨论，领会掌握本章要点
- \* “集体”可以任意组合(建议以寝室为单位)。所得结果请写成电子文件，注明所有的作者及责任作者。由责任作者用**email**直接寄给我

**课堂讨论题：对热传导和电导有贡献的电子都是费米能级附近的电子。两者有差别吗？**