

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

- * 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

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

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？

The background features a large, faint watermark of the Fudan University Surface Science Lab logo. The logo is circular and contains the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top, 'FUDAN UNIVERSITY' at the bottom, and 'SURFACE LAB.' in the center. A stylized figure is also present in the center of the logo.

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



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

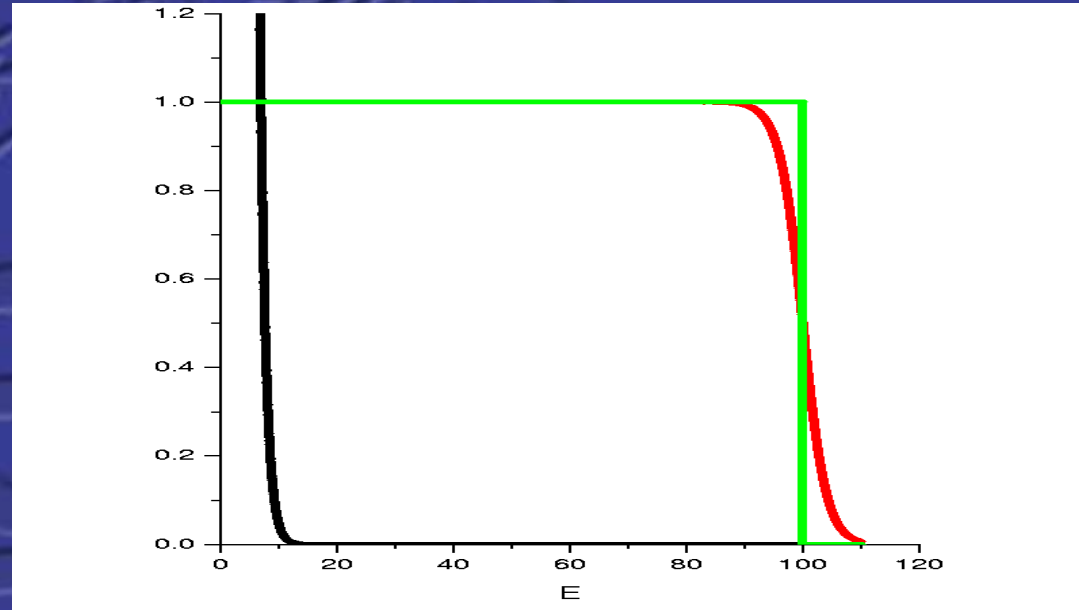
E_F , $T=0$ 时的电子的最高占据能级
→ 费米能级
对应的费米温度, $E_F = T_F k_B$

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)

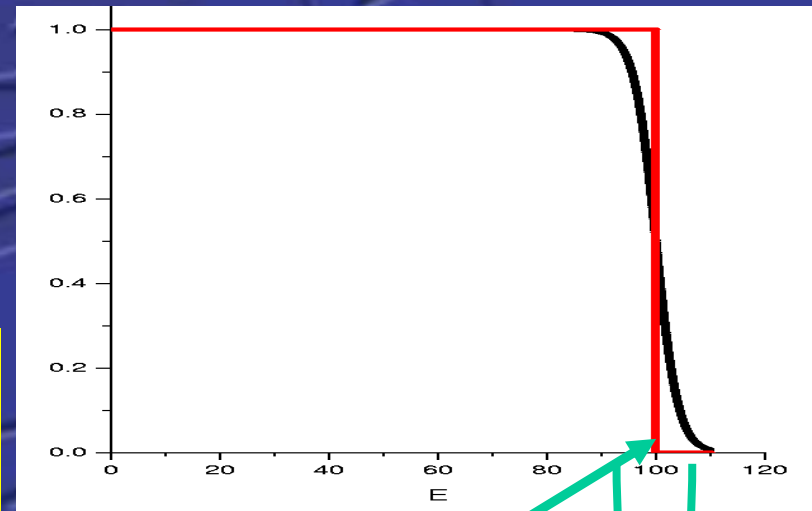


- 基态，零度时，电子都处于费米能级以下
- 温度升高时，即对它加热，将发生什么情况？
- 某些空的能级将被占据，同时，原来被占据的某些能级空了出来

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

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



被激发电子数

电子经典能量

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

- 与严格的理论相比，只差一个因子 $\pi^2/2 \approx 4.9$

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

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$$

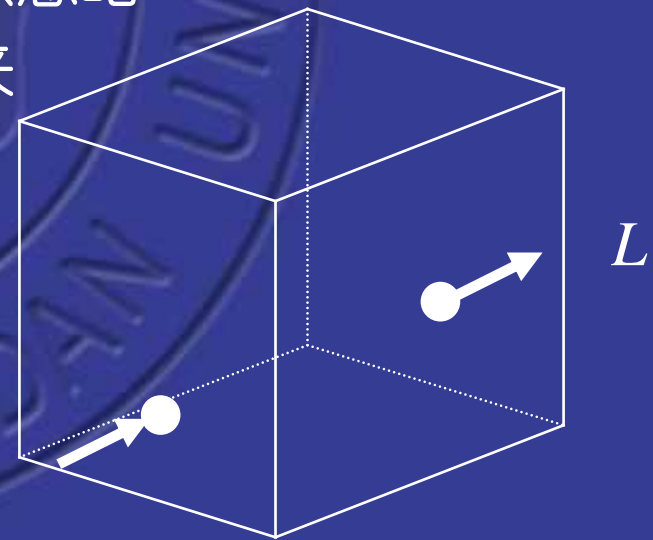
- 比较电子动能

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

- 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



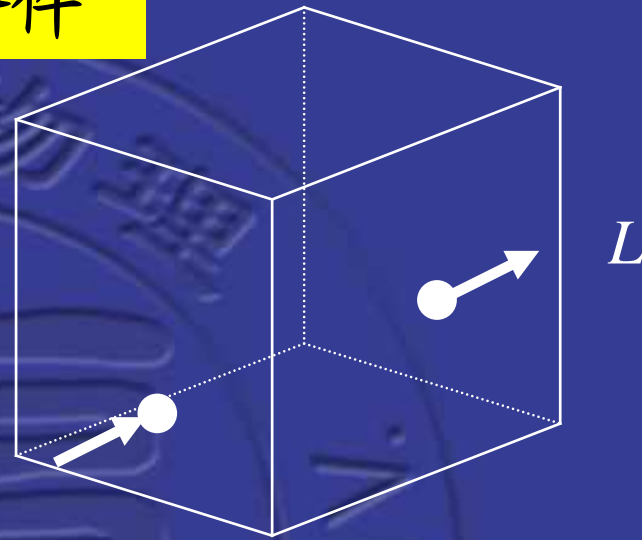
循环边界Born-von Karman条件

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

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

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

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



边界条件导致k取值的量子化，分立值

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

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

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

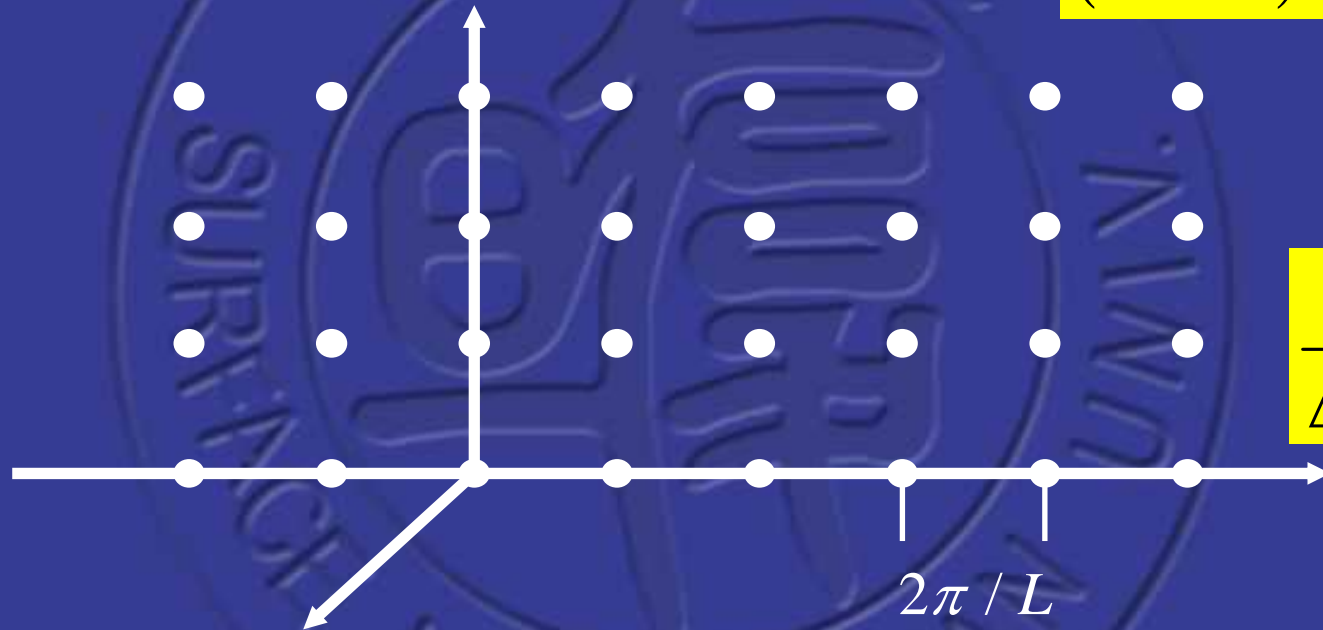
状态密度——波矢空间

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

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

$$\left(2\pi / L\right)^3 = 8\pi^3 / V$$



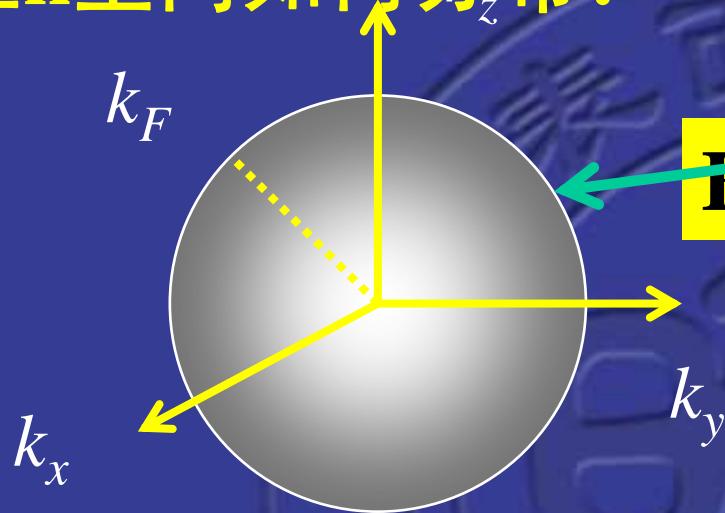
$$\frac{1}{\Delta \mathbf{k}} = \frac{V}{8\pi^3}$$

- 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

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： Fermi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 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 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 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

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

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

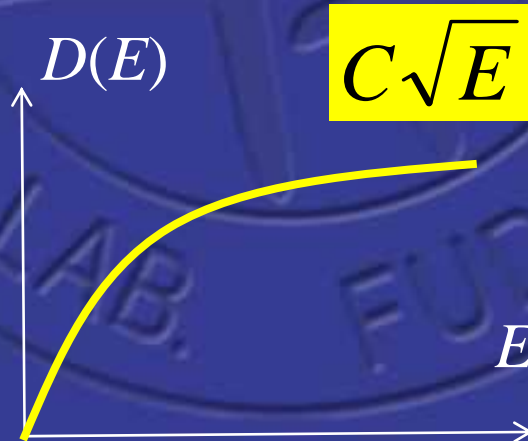
得到 $D(E)$

- 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

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

$$n = N/V$$

- 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 μ 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

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