

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

The logo of the Surface Physics Lab at Fudan University is a circular seal. It features the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top and '复旦大学' (Fudan University) in the center. The English text 'SURFACE LAB' and 'FUDAN UNIVERSITY' is written around the bottom half of the circle.

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？

The background features a large, faint, circular logo of the Surface Physics Lab at Fudan University. The logo contains the text '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.

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

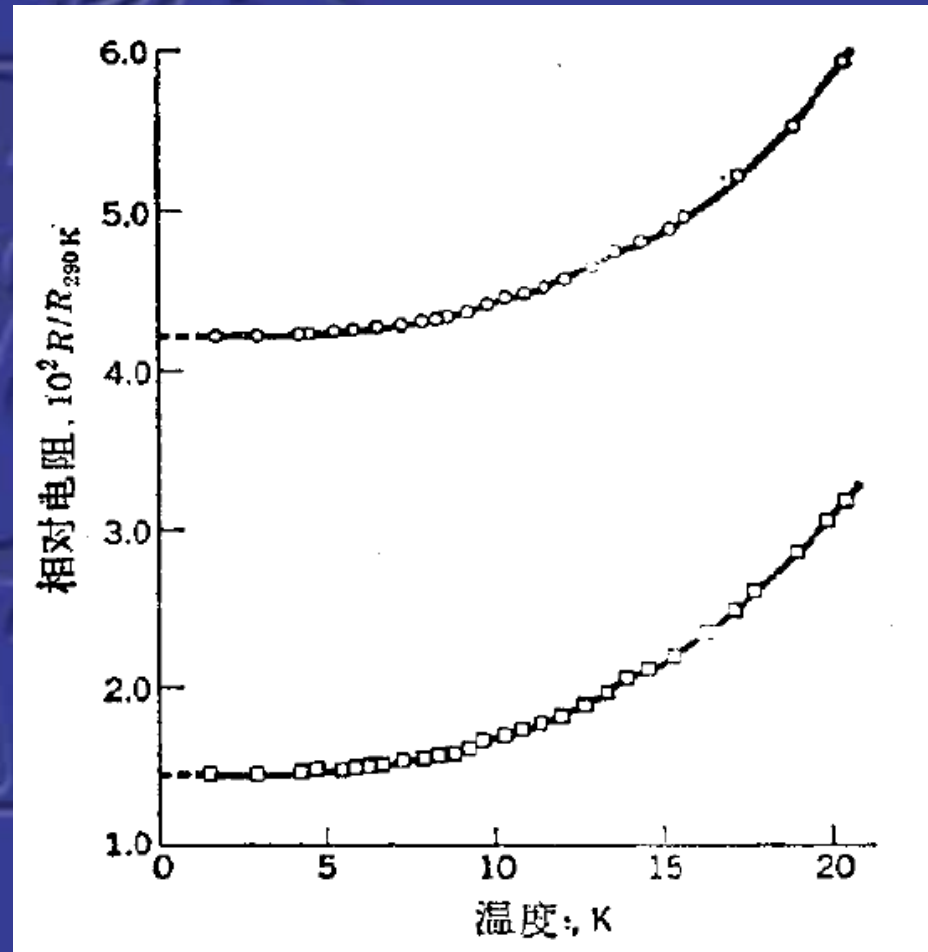
缺陷浓度不同样品电阻实验结果

- 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？



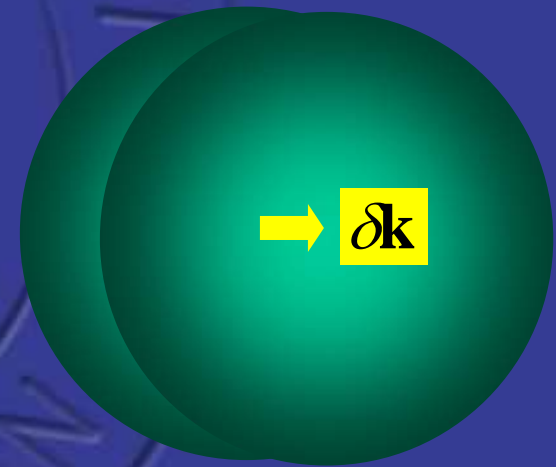
The logo of the Surface Physics Laboratory at Fudan University is a circular seal. It features the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top and '自由电子气' (Free Electron Gas) in the center. The English text 'SURFACE LAB.' and 'FUDAN UNIVERSITY' are also present around the inner circle.

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
- 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 τ 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

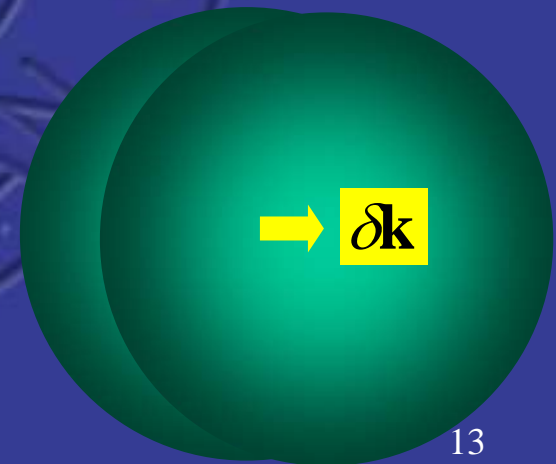
$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$



$$\mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \tau$$

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
- τ 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

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

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

- 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

τ



状态改变→漂移速度

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

电流密度

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

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！这是否了无新意？

但恰恰是状态 k ，非量子力学莫属

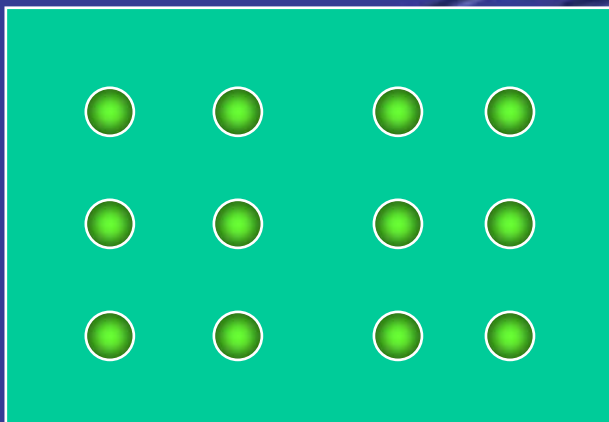
- 这一改变的重要性在于：弛豫时间的新解释却使电导率与温度联系起来，虽然也比较含糊
 - * 这是Drude模型所不具备的：与温度有关的原子振动仅仅偏离原子平衡位置很小的距离，其尺度远小于原子间距，可以忽略。因此高温所致原子剧烈振动，并不能与电导率的急速降低联系起来
 - * 在Sommerfeld模型中却可以，温度高，振动剧烈，恢复平衡快，所以 τ 小，电导率低！
- 因为Sommerfeld模型中的弛豫时间不再与原子的两次碰撞所需的平均时间相联系，从而避免了解释电子平均自由程非常大这个严重困难！
 - * 电子平均自由程非常大有更深刻的物理原因！

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

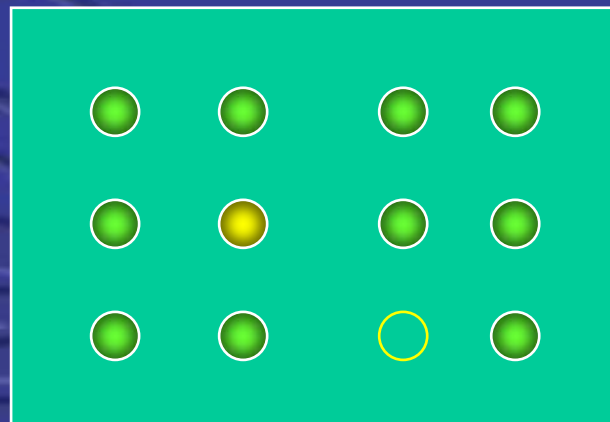
电阻率

常温：被原子振动散射
低温：被缺陷散射



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

The logo is a circular seal for the Surface Physics Lab at Fudan University. It features the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top and '复旦大学' (Fudan University) in the center. The English text 'SURFACE LAB' and 'FUDAN UNIVERSITY' is written around the bottom half of the circle.

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

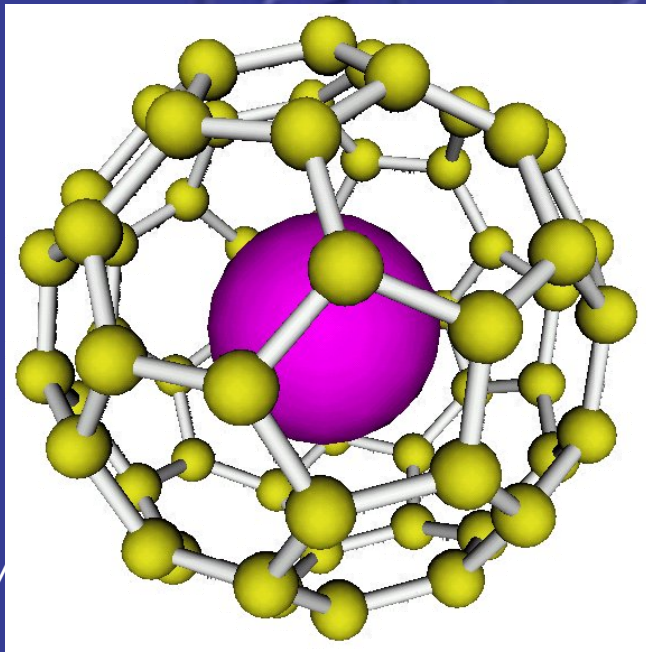
c. 原子排列结构

- 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

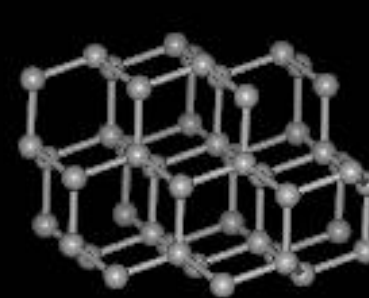
例：C的三种固态，导电性质截然不同

- 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）

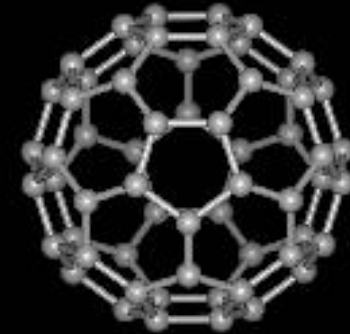
* Graphene石墨烯



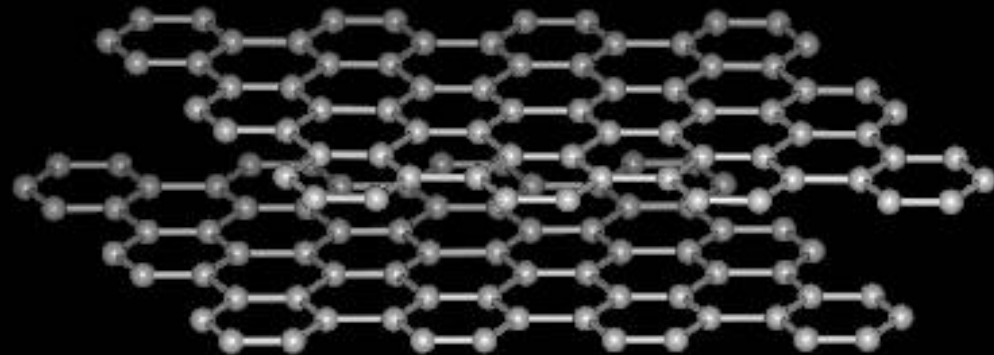
<http://>



diamond



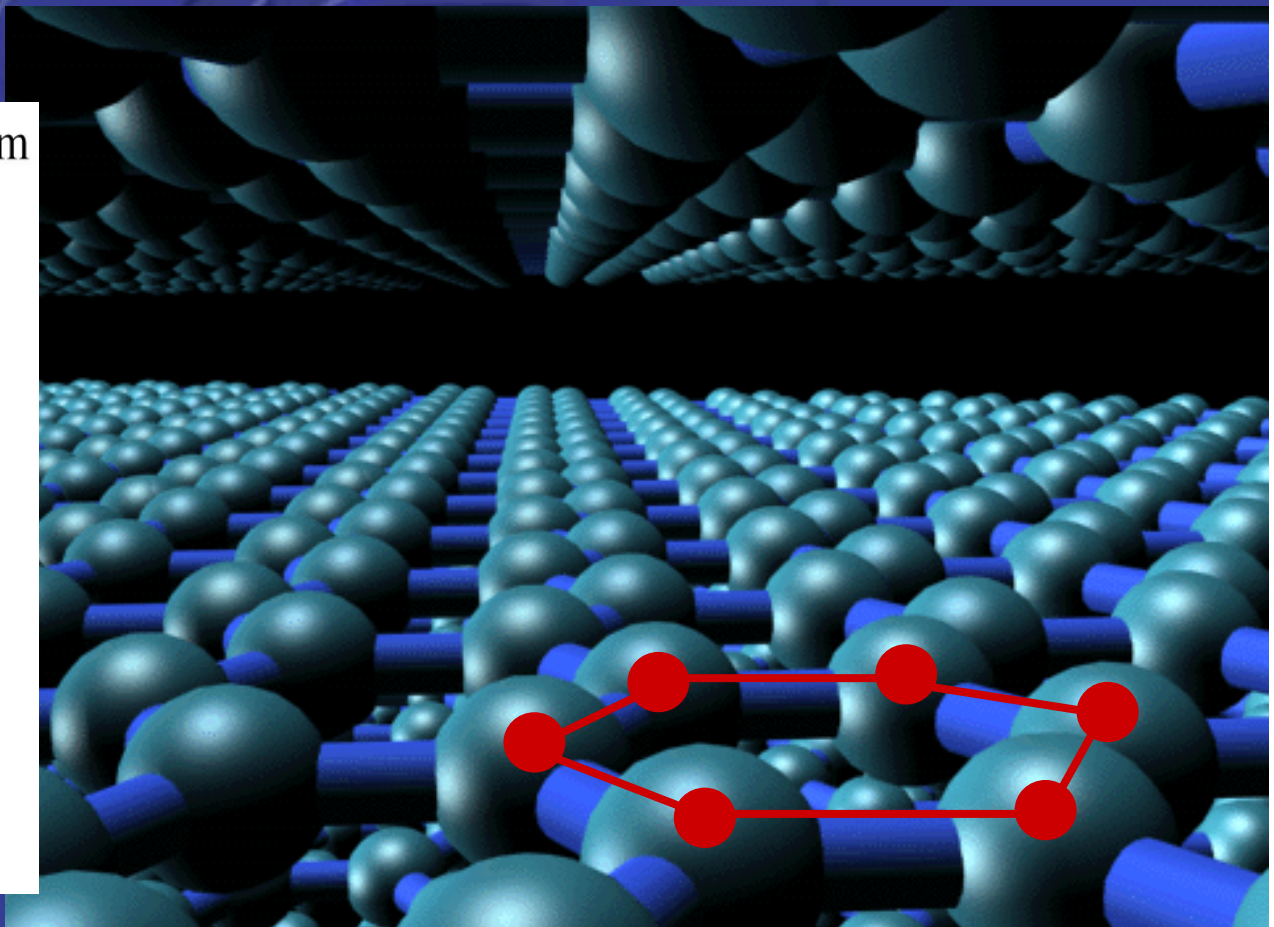
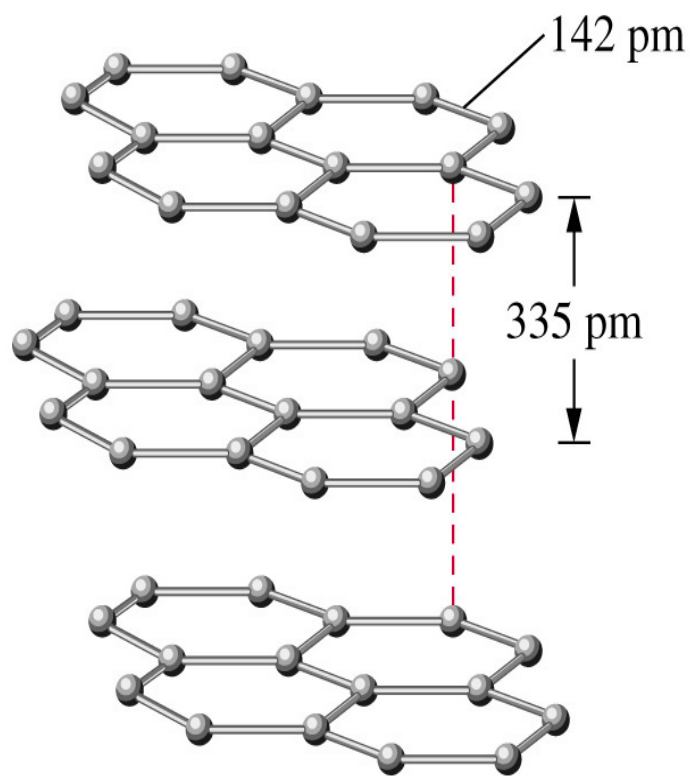
C_{60}
"buckminsterfullerene"



graphite

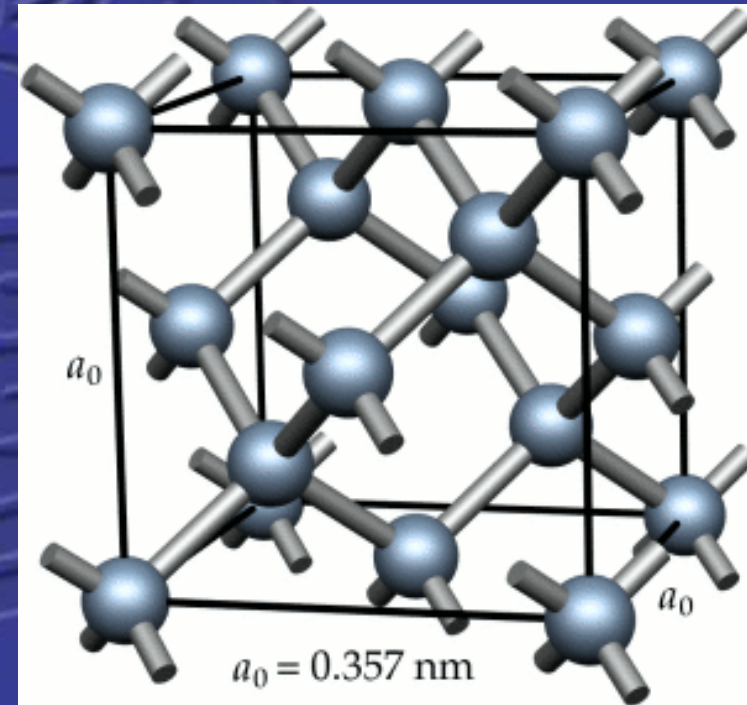
石墨的细节

- 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

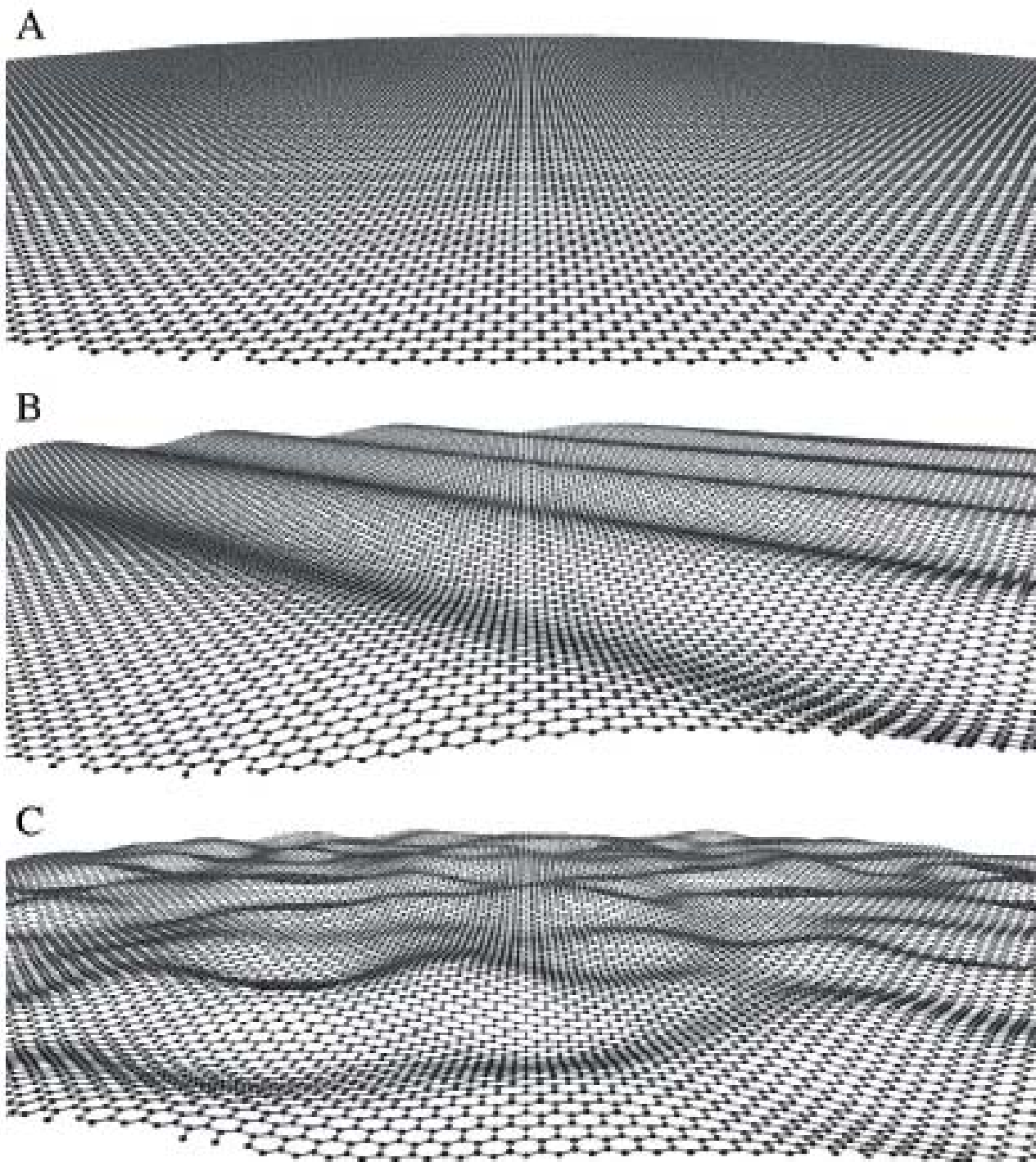
- 每个C与最邻近的4个C组成正四面体结构，所有C=C键长都是1.55Å
- 垂直于立方体的对角线方向也是一种层状结构；6个C组成一个相邻原子有0.52Å垂直起伏的正六边形；两层之间也是C=C键连接；层与层之间的中心距离约2.07Å；层与层之间错位与常见的石墨相同



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！

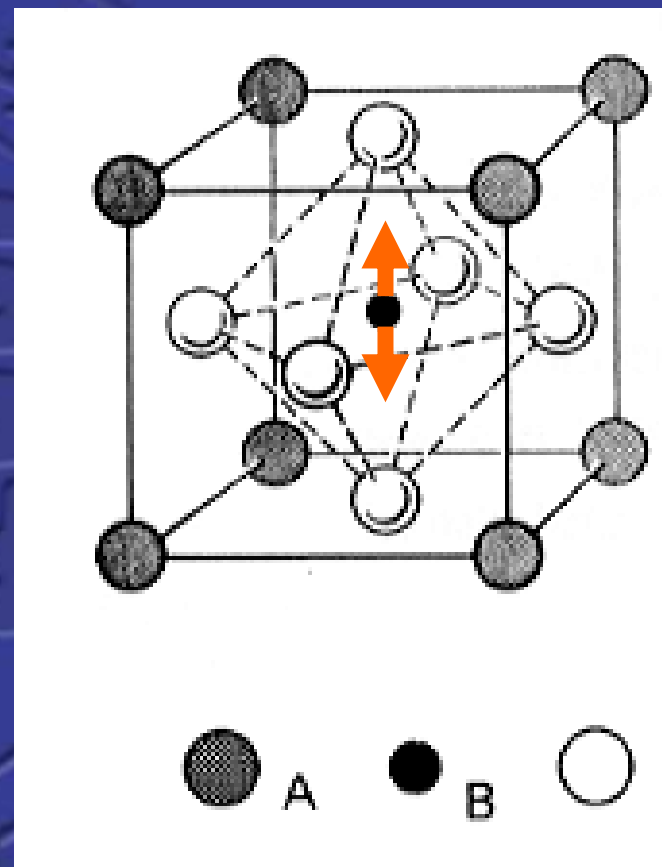
<http://10.107.0.68/~jgche/>



例：钙钛矿铁电体结构 \rightarrow ABO₃

- 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A²⁺B⁴⁺
- 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 \rightarrow 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



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

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

R_J^0



~~R_J~~



声子

- 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 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 k 状态的电子有一个与 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
 - * 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 $\rightarrow E(k)$ 关系
- 周期性边界条件确定的 k 的分裂值 \rightarrow
 - * 状态密度： 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两个近似

习题

4. 试推导金属自由电子气的状态方程。

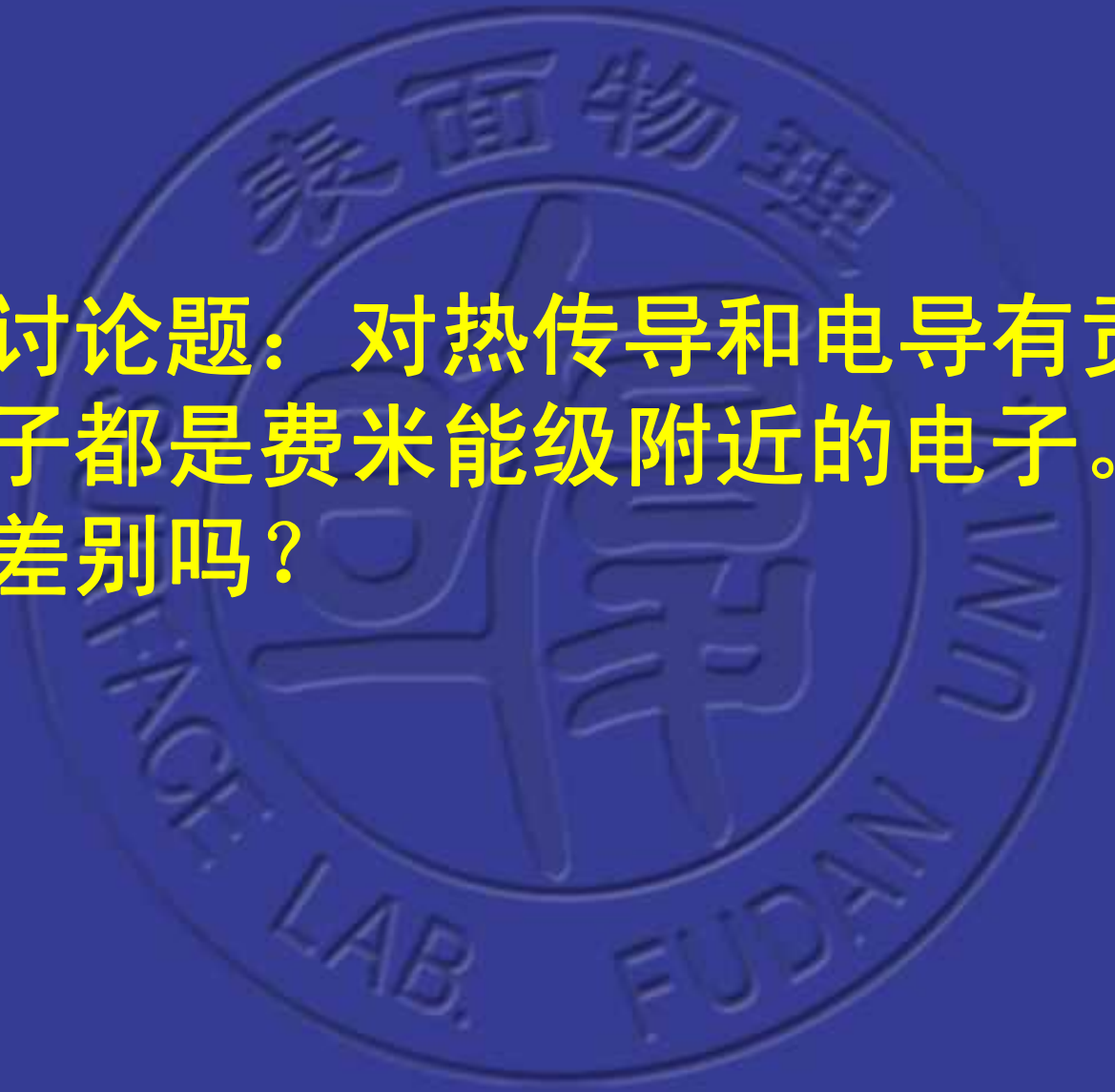
集体讨论题

- 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

The background of the slide features a large, faint, circular watermark logo. The logo contains the text "表面物理" (Surface Physics) at the top, "FUDAN UNIVERSITY" around the bottom, and "SURFACE LAB." in the center. In the middle of the logo is a stylized Chinese character, possibly "和" (Harmony).

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？