

4.4 自由电子模型的限制性

自由电子模型里的近似

- 自由电子近似
电子和原子核 / 离子实之间相互作用很弱
- 独立电子近似
电子之间相互作用很弱

独立电子近似的不合理之处

- Drude 模型把电子看成没有相互作用的理想气体，利用处理理想气体的方法来解释金属特性。
- 电子数密度（浓度）

$$n = \frac{N}{V} = N_A \frac{Z \times \rho_m}{A}$$

其中：
- N_A 为 Avogadro 常数
- Z 为价电子数
- ρ_m 为质量密度
- A 为原子量

因为固体的质量密度 ρ_m 远比气体的质量密度大（上千倍），因此电子数密度也比理想气体里的粒子数密度要大得多。在金属中 $n \sim 10^{29} \text{m}^{-3} \sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$ 。

- Wigner-Seitz 半径 r_s

$$v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad \Leftrightarrow \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

r_s 代表电子之间的平均距离，反映了它在晶体中可以占据的平均空间大小。通常以 Bohr 半径 $a_0 = 0.529 \text{Å}$ 为单位。多数金属 r_s/a_0 在 2-3 之间，碱金属 r_s/a_0 在 3-6 之间。

电子间相互作用

- 金属中电子数密度很大，相互作用又是长程的 Coulomb 作用，因此电子之间的相互作用应该非常强，电子之间的相互碰撞应该非常频繁。
- 即使只考虑电子之间的相互碰撞，平均自由程也是很短的。
- 电子之间的相互碰撞、散射不改变质心速度，因此也不改变电流 ($\mathbf{J} = -e \sum_i \mathbf{v}_i$) 大小。所以在研究电导率时可以去考虑电子之间的相互散射。
- 但是这种相互作用应该会影响电子的热力学性质。
- 同样，电子-电子散射对粒子的扩散以及热输运等性质应该有贡献。

相互作用对 Fermi 面的影响

- Fermi 统计的特点

$$K \sim \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} \quad U \sim \frac{e^2}{\varepsilon_0 r_s}$$

☞ 非常反直觉的结果：一般系统，密度越大，相互作用越重要，例如稀疏的原子动能远大于相互作用，因此形成气体；高密度的原子相互作用占主导，形成晶体。

但是对于电子气体，密度越大， r_s 越小， K 相对于 U 就越大，电子越接近独立电子的行为。

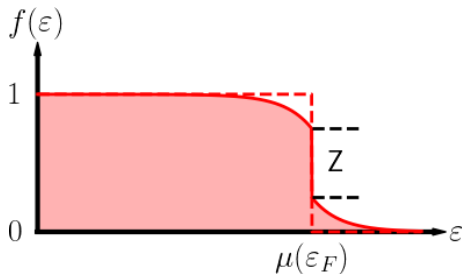
☞ 低密度电子系统可能形成 Wigner 晶体

- 电子屏蔽使得 Coulomb 作用减小
- Pauli 不相容原理保证电子基本不受散射

Landau Fermi 液体理论

如果相互作用不导致能隙，那么即使考虑相互作用：

- 低能的元激发和独立粒子类似
- 零温下仍然存在 Fermi 面



- ☞ 有无相互作用不改变定性的物理图像
- ☞ 热容等物理量仍然是和温度成正比

自由电子近似的不合理之处：电子和晶格相互作用

电子和离子实之间的相互作用非常大

- 平均自由程 l 应该和晶格常数 a 在一个量级上, $l \sim 1 \text{ \AA}$
- 但是实验发现 $l \sim 100 - 1000 \text{ \AA}$
- 只有价电子参与导电 / 热运动
- Hall 系数的符号和大小问题

Sommerfeld was aware of these problems, but he was optimistic that in one way or another they would be resolved.

自由电子论

从理论上解释固体的性质并不是一件容易的事情，因为任何宏观固体都是由很多原子组成的（典型值是 $10^{23}/\text{cm}^3$ 个原子），而每个原子又是由原子核和众多电子组成的，所以即便今天我们已经掌握了微观粒子的运动规律，又有了大型计算机的帮助，但对这样一个复杂的多体问题也仍然是无法完整求解的，所以我们只能通过各种合理的近似去接近真实的情况，成功的固体理论都是合理近似的结果。

自由电子模型是固体理论的最早尝试，一个非常简单的模型竟然给出了成功地出乎意料的一系列结果，它改变了我们对固体的认识，也指出了在理论上逐步逼近真实情况的可能途径。这一理论的成功提示我们：只有抓住相关问题物理过程的本质，才能作出最恰当的近似，常常非常简单的模型也可以解释复杂现象。

自由电子论

在探索固体的时候，我们可以看到，那些作出重大突破的人并不是试图去一下子解决所有问题，而是以其中一个问题为突破口，用一个新的理论解决这个问题。之后把这个新理论应用于解决其他问题或者作出进一步的预言，探索这个新理论的局限，找出这个理论无法解决的问题，以做为下一个突破口。我们对固体的认识，就是在解决这一个个具体的问题中逐渐发展起来。这也是整个科学发展的过程。

Drude-Lorentz 的经典自由电子模型回答了金属中载流子是什么的问题，但是这个模型存在很多缺陷，其中最大的两个问题是电子热容和自由程太长。

Sommerfeld 明知自由电子模型的众多缺陷，但他发现只要考虑量子全同性，利用 Fermi 统计就可以解决热容问题，因此发展了量子版自由电子模型，暂时不顾电子不自由这个问题。他的工作极大地促进了人们对金属中的电子的认识。

自由电子论

在 Sommerfeld 工作之后，另外一批物理学家开始考虑用新发展的量子力学来解决 Sommerfeld 理论遗留下的问题。下一个突破口就是解决电子自由程的问题，也就是为什么金属中的电子的运动基本不受到离子实的散射。

这个问题的解决导致人们对固体理论的最重要的突破：能带理论。