

4.2 量子自由电子论 (Sommerfeld)

无相互作用体系的基态和激发态

金属里的电子基态和激发态

Fermi 统计

电子热容和 Pauli 顺磁磁化率

金属电导率

Drude 模型在定性方面是正确的，其不足之处在于没有考虑量子效应。1927 年，Sommerfeld 应用新发明的 Fermi-Dirac 统计重新建立了自由电子论，考虑了量子全同性，从而正确地解释了金属的大多数性质，使自由电子论成为解释金属物理性质的一个方便而直观模型。这个结果标志这现代固体理论的诞生。

现代固体理论的诞生

- 电子自由运动，由能量均分原理，每个电子平均热运动能量 $3k_B T/2$ ，摩尔电子热容应该为 $3N_A k_B/2 = 3R/2$ 。但实验上发现在室温附近，电子对热容的贡献几乎可以忽略。
 - ☞ 量子效应导致自由度冻结，只有少数电子对电子又贡献。
这个量子效应的什么？
- 1925 年，Pauli 提出电子自旋概念以及 Pauli 不相容原理，用以解释原子的电子结构以及光谱现象。
 - ☞ 依照 Boltzmann 统计，顺磁磁化率 $\chi \propto 1/T$ ，
但实验上发现 χ 和温度无关。
- 1924-25 年 Bose 提出光子是全同粒子，从理论上推导出了 Planck 的黑体辐射方程。Einstein 把 Bose 统计用于原子体系，发现在低温下会发生 Bose-Einstein 凝聚， $T \rightarrow 0$ 时气体的热容趋于零。
- 1926 年，受 Bose-Einstein 工作的启发，Fermi 和 Dirac 独立提出了存在另外一种全同粒子，这种粒子满足 Pauli 不相容原理，他们发现这种粒子遵循 Fermi-Dirac 统计。

现代固体理论的诞生

- 1926 年底，Pauli 提议电子满足 Fermi 统计，利用 Fermi 统计得到自由电子气的顺磁磁化率，发现低温下 χ 和温度无关。

遵循 Fermi 统计的粒子，只有能量在化学势附近 $k_B T$ 范围内的粒子对磁化率才有贡献，因此低温下磁化率 $\chi(\propto k_B T) \times \chi_{\text{Boltzmann}} = \text{const}$

这个工作标志了现代固体理论的诞生，Pauli 后来自吹说：“I don't like this solid state physics ... though I initiated it.”

- 1927 年，Sommerfeld 意识到可以利用 Fermi 统计解决 Drude 模型面对的许多困难，尤其是电子热容问题。他建议 Pauli 继续这个工作。Pauli 拒绝后，他亲自操刀上马。

- 解释了电子热容问题
- 获得了正确的 Lorenz 数
- ...

Fowler 最早计算了强简并电子气在恒星中的作用，没有将之推广到金属中

Sommerfeld 半经典的自由电子论

“Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik”, Sommerfeld, Zeitschrift für Physik **47**, 1 (1928).

- 保持 Drude 自由电子假设
 - 电子处在势阱里
 - 把离子实的势能抹平, 离子实对电子不起作用: Jellium model
 - 忽略电子之间的相互作用
- 单个电子运动服从量子力学规律, 具有确定的量子数和能量, 但除此之外波动性不起作用
- 多个电子时, 需要考虑 Pauli 不相容原理, 用 Fermi-Dirac 统计取代 Maxwell-Boltzmann 统计

Sommerfeld 理论正确地解释了金属的很多性质, 使自由电子论成为解释金属物理性质的一个方便而直观模型。虽然以后能带论以更加严格的数学处理得到了更加完美的理论结果, 但在很多情形下, 我们仍然乐于方便地使用自由电子论来讨论金属问题。

一、无相互作用体系的基态和激发态

- N 个粒子组成的体系，波函数 $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)\rangle$ ，
物理量 $\bar{O}(\Psi) = \langle \Psi | \hat{O}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_i \hat{O}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle$ 。
- 统计平均：处于 $|\Psi\rangle$ 的几率为 $P(\Psi)$ ，
物理量 $\bar{O} = \sum_{\Psi} P(\Psi) \bar{O}(\Psi) = \sum_{\Psi} P(\Psi) \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ 。
- 热力学平衡态：
如果 $|\Psi_s\rangle$ 是系统能量为 E_s ，粒子数为 N_s 的本征态
☞ $P_s = P(|\Psi_s\rangle) = \frac{1}{\Xi} e^{-(E_s - \mu N_s)/k_B T}$ 。
- 系统里的粒子之间没有相互作用：
系统 Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{p}}_i)$
系统本征态

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi_s\rangle = E_s|\Psi_s\rangle$$

分离变量：系统的本征问题可以化为单粒子本征问题

单粒子态和多粒子态（系统态）

- 单粒子本征问题: $\hat{h}|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle$
- 非全同粒子系统波函数 $|\Psi_s\rangle = |\psi_{n_1}(1)\psi_{n_2}(2)\psi_{n_3}(3)\cdots\rangle$

$$\Psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \cdots) = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_3}(\mathbf{r}_3)\cdots$$

- 全同波色子: $|\Psi_s\rangle = A \sum_P P|\psi_{n_1}(1)\psi_{n_2}(2)\psi_{n_3}(3)\cdots\rangle$ P: 交换算符

$$\begin{aligned}\Psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \cdots) = A[& \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_3}(\mathbf{r}_3)\cdots \\ & + \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_3}(\mathbf{r}_3)\cdots \\ & + \psi_{n_3}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_3)\cdots + \cdots]\end{aligned}$$

- 全同费米子: $|\Psi_s\rangle = A \sum_P (-)^P P|\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\cdots\rangle$

$$\begin{aligned}\Psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \cdots) = A[& \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_3}(\mathbf{r}_3)\cdots \\ & - \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_3}(\mathbf{r}_3)\cdots \\ & + \psi_{n_3}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_3)\cdots + \cdots]\end{aligned}$$
Slate 行列式

☞ 本征能量: $E_s = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \cdots$

单粒子态和多粒子态的例子

两个粒子 1,2, 处于两个单粒子基态 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$,

- 非全同粒子

$$|\Psi_1\rangle = |\psi_1(1)\psi_2(2)\rangle \Rightarrow \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$$

$$|\Psi_2\rangle = |\psi_2(1)\psi_1(2)\rangle \Rightarrow \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)$$

- ☞ $|\psi_1\rangle = |\psi_2\rangle$ 时有一个系统态 (多粒子态)
- ☞ $|\psi_1\rangle \neq |\psi_2\rangle$ 时有两个不同的系统态

单粒子态和多粒子态的例子

两个粒子 1, 2, 处于两个单粒子基态 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$,

- 全同 Boson

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_1(1)\psi_2(2)\rangle + \psi_2(1)\psi_1(2)\rangle]$$

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)]$$

👉 不管 ψ_1 是不是和 ψ_2 相等, 都只有一个系统态

- 全同 Fermion

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_1(1)\psi_2(2)\rangle - \psi_2(1)\psi_1(2)\rangle]$$

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)]$$

👉 $\psi_1 = \psi_2$ 时, $|\Psi_1\rangle = 0$, 没有这种系统态 \Rightarrow Pauli 不相容原理

👉 $\psi_1 \neq \psi_2$ 时, 有一个系统态

单粒子态和多粒子态的例子

两个粒子 1, 2, 每个粒子可以处于两个不同单粒子基态 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$, 相应单粒子态能量分别为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$

- 非同粒子所有可能的系统态和系统能量

- $|\Psi_1\rangle = |\psi_1(1)\psi_1(2)\rangle, E_1 = 2\varepsilon_1$

- $|\Psi_2\rangle = |\psi_1(1)\psi_2(2)\rangle, E_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

- $|\Psi_3\rangle = |\psi_2(1)\psi_1(2)\rangle, E_3 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

- $|\Psi_4\rangle = |\psi_2(1)\psi_2(2)\rangle, E_4 = 2\varepsilon_2$

- 全同 Boson 所有可能系统态和系统能量

- $|\Psi_1\rangle = |\psi_1(1)\psi_1(2)\rangle, E_1 = 2\varepsilon_1$

- $|\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_1(1)\psi_2(2)\rangle + |\psi_2(1)\psi_1(2)\rangle, E_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

- $|\Psi_3\rangle = |\psi_2(1)\psi_2(2)\rangle, E_3 = 2\varepsilon_2$

- 全同 Fermion 所有可能系统态和系统能量

- $|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_1(1)\psi_2(2)\rangle - |\psi_2(1)\psi_1(2)\rangle, E_1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

不同统计的比较

- 不同统计唯一不同之处在于系统态的不同，其它处理方法都一样。以上面例子为例。
- 非全同粒子 ($\beta = 1/k_B T$)

$$p(2\varepsilon_1) = \frac{e^{-2\beta\varepsilon_1}}{e^{-2\beta\varepsilon_1} + 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-2\beta\varepsilon_2}}$$
$$p(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \frac{2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}}{e^{-2\beta\varepsilon_1} + 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-2\beta\varepsilon_2}}$$

- 全同 Boson

$$p(2\varepsilon_1) = \frac{e^{-2\beta\varepsilon_1}}{e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-2\beta\varepsilon_2}}$$
$$p(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}}{e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-2\beta\varepsilon_2}}$$

- 全同 Fermion

$$p(2\varepsilon_1) = 0$$
$$p(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = 1$$

物理量的计算：分布函数

$$\begin{aligned}\bar{O} &= \sum_s P(s) \langle \Psi_s | \sum_i \hat{O}(\mathbf{r}_i) | \Psi_s \rangle \\ &= \sum_s P(s) \sum_{in_i} \langle \psi_{in_i}(\mathbf{r}_i) | \hat{O}(\mathbf{r}_i) | \psi_{n_i}(\mathbf{r}_i) \rangle \\ &= \sum_s P(s) \sum_n \sum_{\{i|n_i=n\}} \langle \psi_n(\mathbf{r}) | \hat{O}(\mathbf{r}) | \psi_n \rangle \\ &= \sum_s P(s) \sum_n f_n \langle \psi_n(\mathbf{r}) | \hat{O}(\mathbf{r}) | \psi_n \rangle \\ &= \sum_n \left(\sum_s P_s f_n \right) \langle \psi_n(\mathbf{r}) | \hat{O}(\mathbf{r}) | \psi_n \rangle = \sum_n \bar{f}_n O_n\end{aligned}$$

\bar{f}_n : (单粒子) 分布函数, $|\psi_n\rangle$ 态上的 (平均) 粒子占据数;
 $\propto |\psi_n\rangle$ 被占据的几率。

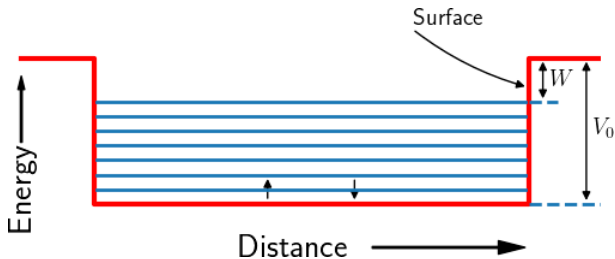
$$\bar{f}_n = \frac{1}{e^{(\varepsilon_n - \mu)/k_B T} + \alpha}$$

$\alpha = 0, +1, -1$: 非全同粒子, Fermion, Boson

二、金属里的电子

单电子 Hamiltonian

$$\begin{aligned}\hat{h} &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r})\end{aligned}$$



其中， $V(\mathbf{r})$ 为电子在金属中的势能，为本征能量，采用自由、独立电子近似，忽略电子-离子实以及电子-电子相互作用，最简单的近似是在金属内外 $V(\mathbf{r})$ 可取为不同常数（Richardson 模型）。

在金属内部 $V(\mathbf{r})$ 是常数，其可能的解为平面波：

$$\varphi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

其中 V 是金属体积，波矢 \mathbf{k} 是标记波函数的量子数，它的方向为平面波的传播方向。取 $V(\mathbf{r}) = 0$ ，将波函数代入本征方程后，得到的电子相应能量为： $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$ 。

单粒子本征态

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

$\varphi_{\mathbf{k}}$ 同时也是动量算符 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$ 的本征态,

$$\mathbf{p}\varphi_{\mathbf{k}} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \hbar\mathbf{k}\varphi_{\mathbf{k}},$$

因此状态为 $\varphi_{\mathbf{k}}$ 具有确定的动量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 。

相应的速度是 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m = \hbar\mathbf{k}/m$,

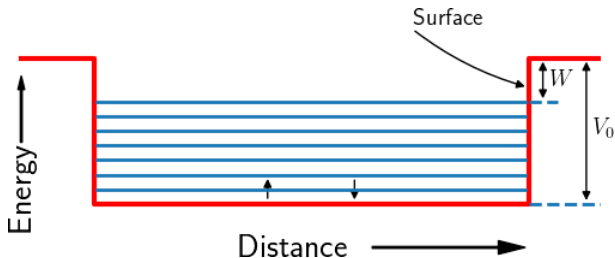
能量可以表示为 $\varepsilon(\mathbf{k}) = m\mathbf{v}^2/2$ 。

$\varphi_{\mathbf{k}}$ 是一个行进波, 描述一个在空间中以速度 $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m$ 匀速运动的电子。

边界条件

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$



由于表面的反射，金属中电子的本征态不是行进的平面波，而是这些平面波的叠加， $\hbar\mathbf{k}$ 可能取值也由边界决定。

在体积很大时，一般情况下，金属表面对物理性质的贡献可以忽略不计。因此选择不同边界条件，最终得到的结果不会有区别。选取的边界条件既要反映出电子是在有限体积中运动的特点，又要在数学上便于操作，前面说的周期性边界条件（Born-Karman 边界条件）是人们通常采用的最适合的方法。

周期性边界条件的优点是保持了晶格平移不变，从而最大程度地保持材料中的粒子和自由空间中的粒子的相似性。

金属里电子的单粒子态

假设金属是一个 $L_x \times L_y \times L_z$ 的长方体，周期性边界条件

$$\begin{aligned}\varphi_{\mathbf{k}}(x, y, z) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ &= \varphi_{\mathbf{k}}(x + L_x, y, z) = \varphi_{\mathbf{k}}(x, y + L_y, z) = \varphi_{\mathbf{k}}(x, y, z + L_z)\end{aligned}$$

$$\Rightarrow e^{ik_x L_x} = e^{ik_y L_y} = e^{ik_z L_z} = 1$$

由此导致波矢 \mathbf{k} 取值的量子化，可以给出：

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z, \quad n_x, n_y, n_z \text{ 为整数。}$$

相应的单电子能量也是量子化的：

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{2\pi n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{2\pi n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{2\pi n_z}{L_z} \right)^2 \right]$$

☞ 允许的波矢和声子 / 格波相同

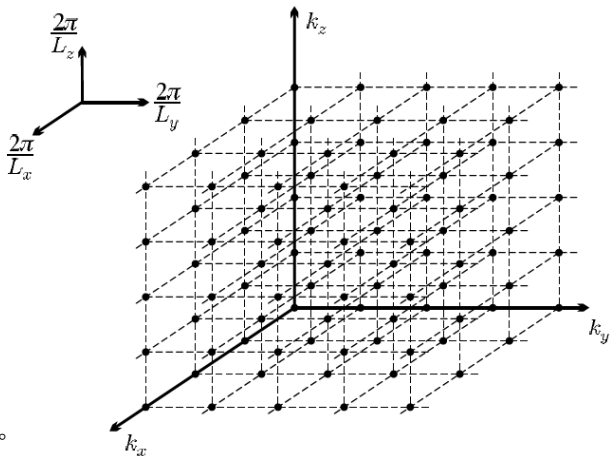
单电子态密度

我们把波矢看作是空间矢量，相应的空间称为 k -空间， k -空间中许可的取值用分立点表示，这些点在 k -空间里均匀分布，每个点在 k -空间占据的体积相等，为

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{k} &= \Delta k_x \cdot \Delta k_y \cdot \Delta k_z \\ &= \frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}.\end{aligned}$$

k -空间单位体积内许可态的数目，即 k -空间态密度为常数：

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Delta \mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3}.$$



单电子态密度

尽管允许的态是离散的点，但是每个 \mathbf{k} 占据的体积很小，这些 \mathbf{k} 在 \mathbf{k} -空间分布非常稠密，因此很多时候可以把它们近似看成是连续的。这样 \mathbf{k} -空间里体积为 $\Delta\Omega$ 的体积元里允许的态就近似为 $\Delta\Omega\rho(\mathbf{k})$ ，和这个体积元形状无关。

在求各个宏观物理量的时候，我们经常要对 \mathbf{k} 求和。但是在数学上对离散点的求和比较麻烦，我们可以利用 \mathbf{k} 很稠密这个特点，把光滑函数 $O(\mathbf{k})$ 对 \mathbf{k} 的求和用积分近似，

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{k},s} O(\mathbf{k}) &= N_s \int \frac{d^3\mathbf{k}}{\Delta\mathbf{k}} O(\mathbf{k}) = N_s \int d^3\mathbf{k} \rho(\mathbf{k}) O(\mathbf{k}) \\ &= N_s V \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} O(\mathbf{k}),\end{aligned}$$

其中 s 是电子的其他自由度指标，只考虑自旋的时候， $s = \uparrow, \downarrow$ ， $N_s = 2$ 。

单电子态密度： $g(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k},s} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k}))$

很多时候， $O(\mathbf{k})$ 只是能量的函数 $O(\mathbf{k}) = O(\varepsilon(\mathbf{k}))$ ，这时候我们可以引入单粒子态密度 $g(\varepsilon)$ 来进一步简化计算：

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k},s} O(\varepsilon(\mathbf{k})) &= \sum_{\mathbf{k},s} \int d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) O(\varepsilon(\mathbf{k})) \\ &= \int d\varepsilon O(\varepsilon) \sum_{\mathbf{k},s} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) = \int d\varepsilon O(\varepsilon) g(\varepsilon). \end{aligned}$$

☞ $g(\varepsilon)\Delta\varepsilon$ 是能量处于 $\varepsilon - \varepsilon + \Delta\varepsilon$ 之间的单粒子态数目。

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \sum_{\mathbf{k},s} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) = N_s V \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) \\ g(\varepsilon)\Delta\varepsilon &= \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\Delta\varepsilon} d\varepsilon' g(\varepsilon') = N_s \sum_{\{\mathbf{k} | \varepsilon < \varepsilon(\mathbf{k}) < \varepsilon+\Delta\varepsilon\}} 1 \end{aligned}$$

单电子态密度： $g(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k},s} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k}))$

态密度计算方法一：直接计算 δ 函数积分，

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= 2V \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \iint_{\varepsilon(\mathbf{k})=\varepsilon} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) dS_{\mathbf{k}} dk_{\perp} \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \iint_{\varepsilon(\mathbf{k})=\varepsilon} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon(\mathbf{k})|} \end{aligned}$$

由于自由电子能量 $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/(2m)$ ，因此在 \mathbf{k} -空间中，自由电子的等能面是球面，半径为 $k = \sqrt{2m\varepsilon}/\hbar$ 。

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \iint_{\varepsilon(\mathbf{k})=\varepsilon} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon(\mathbf{k})|} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^2}{\hbar^2 k/m} \Big|_{k=\sqrt{2m\varepsilon}/\hbar} \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4m\pi}{\hbar^2} \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \end{aligned}$$

单电子态密度： $g(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}, s} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k}))$

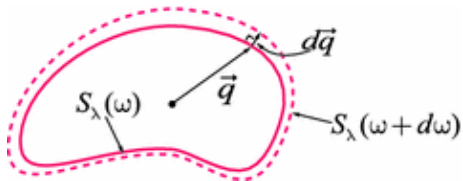
态密度计算方法二：通过计算等能面 ε 之内的态数计算

$$Z(\varepsilon) = N_s \cdot \rho(\mathbf{k}) \cdot \frac{4\pi k^3}{3} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2}$$

$$g(\varepsilon) = \frac{dZ(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

不同的方法计算出来的结果是完全一样的。

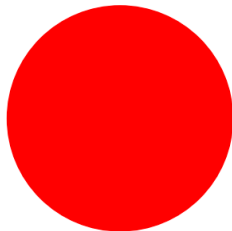
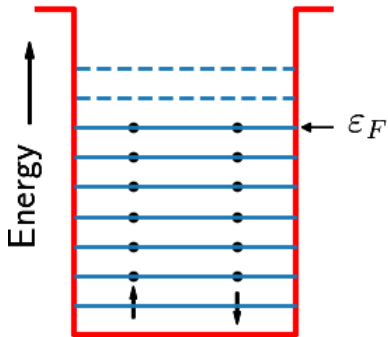
☞ 在凝聚态里，我们关系的往往是密度等强度量，因此经常令 $V = 1$ ，这样得到的是单位体积里的态密度。



系统的基态

电子是全同 Fermion，从量子力学中我们知道没有相互作用的电子体系的本征态波函数是被占据的单粒子态的 Slater 行列式。因此一旦知道了每个单粒子态的占据情况，我们就可以写出这种情况下的体系波函数。

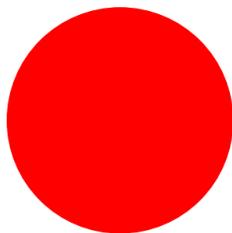
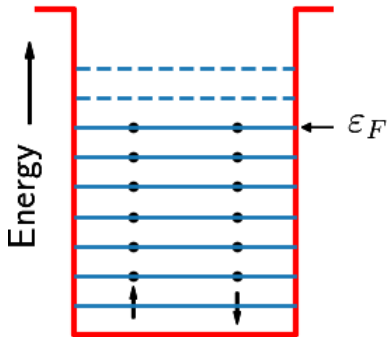
在一个系统中，不能有两个电子占据相同的单粒子态，否则系统的波函数为零。这就是 Pauli 不相容原理。利用这个原理，我们可以确定系统处于基态时每个单粒子态的占据情况，从而确定独立（无相互作用）电子体系的基态。



系统的基态

基态是能量最低的状态。所以最好电子都填在能量最低的单粒子态上。但是由于 Pauli 不相容原理，这是不可能的。如能量低的单粒子态已经有填有电子，其他电子就必须填在能量较高的态上。所以，在 k -空间中，系统处于基态时，电子从能量最低点开始，由低能量到高能逐层向外填充，一直到所有电子都填满为止。由于等能面为球面，所以，在 k -空间中，电子填充的部分为球体，称为 Fermi 球 (Fermi sphere)。

因此，体系的基态是一个 Fermi 球，其表面是一个等能面，称为 Fermi 面，对应的能量是 Fermi 能。Fermi 面是占据态和非占据态的边界。



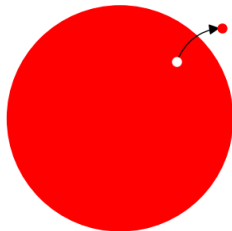
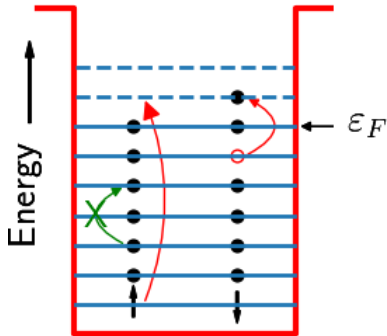
系统的低能激发态

系统的低能激发态：Fermi 面下的占据态激发到 Fermi 面以上的空态。

因此我们可以看到，由于 Pauli 不相容原理，系统的基态和低能激发态并不反映单粒子的基态和低能激发态，而是反映 Fermi 面以及 Fermi 面附近的态的性质。

从 k 空间看，这种激发相当于有一个电子从 Fermi 球里跳到球外，在 Fermi 球里留下一个空洞。因此这种激发又被成为粒子—空穴激发 (particle-hole excitation)。

这里的“空穴”指的是 Fermi 球里缺少一个电子，和能带论里的“空穴”概念稍有差别。



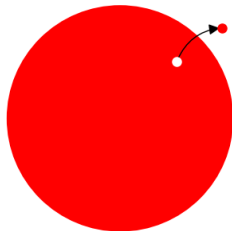
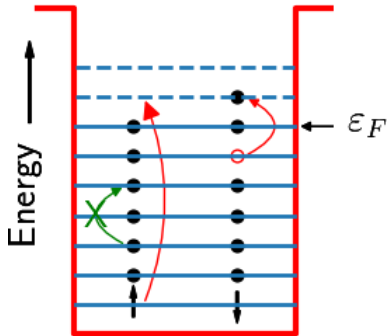
系统的低能激发态

低激发态能量:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{ex} - E_g \\ &= E_g + \varepsilon_2 \boxed{> \varepsilon_F} - \varepsilon_1 \boxed{< \varepsilon_F} - E_g \\ &= \varepsilon_2 - \varepsilon_F + (\varepsilon_F - \varepsilon_1) \\ &= \varepsilon_p \boxed{> 0} + \varepsilon_h \boxed{> 0}\end{aligned}$$

系统激发态能量可以表示为粒子型激发的能量和空穴型激发的能量之和。处于低能激发态时， ε_p 和 ε_h 都很小，也就是说 ε_1 和 ε_2 都很接近 ε_F 。

在低温时，远离 Fermi 面的那些单粒子态，不管是高能还是低能态，其自由度都被冻结，不会被激发。低温下，只有能量在 Fermi 面附近的 $k_B T$ 范围内的态对热力学性质有贡献。



Fermi 面

因此，Fermi 面在固体（尤其是金属）中扮演了非常重要的角色。我们可以给出一系列的和 Fermi 面相关的物理量的定义：

- Fermi 能 ε_F
- Fermi 温度 T_F , $k_B T_F = \varepsilon_F$
- Fermi 动量 p_F , $\varepsilon_F = p_F^2/2m$, $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$
- Fermi 波矢 k_F : $k_F = p_F/\hbar = \sqrt{2m\varepsilon_F}/\hbar$
- Fermi 速度 v_F : $v_F = p_F/m = \hbar k_F/m$

Fermi 面

Fermi 能的计算:

$$N \text{ (总电子数)} = 2 \text{ (自旋因子)} \times \frac{4\pi k_F^3}{3} \text{ (k 空间中 Fermi 球体积)} \\ \times \frac{V}{(2\pi)^3} \text{ (k 空间中 } k \text{ 的密度)}$$

$$n \text{ (电子密度)} = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

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

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

$$g(\varepsilon_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}$$

Fermi 面

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

Fermi 面参量和 Wigner-Seitz 半径 r_s 的关系

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

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

$$k_F = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = \frac{3.63}{r_s/a_0} \text{ \AA}^{-1}$$

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4.20}{r_s/a_0} \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50.19}{(r_s/a_0)^2} \text{ eV}$$

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} = \frac{58.26}{(r_s/a_0)^2} \times 10^4 \text{ K}$$

Fermi 面

Table 1 Calculated free electron Fermi surface parameters for metals at room temperature

(Except for Na, K, Rb, Cs at 5 K and Li at 78 K)

Metal	Electron concentration, in cm^{-3}	Radius ^a parameter r_n	Fermi wavevector, in cm^{-1}	Fermi velocity, in cm s^{-1}	Fermi energy, in eV	Fermi temperature $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$, in deg K
Li	4.70×10^{22}	3.25	1.11×10^8	1.29×10^8	4.72	5.48×10^4
Na	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
K	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
Rb	1.15	5.20	0.70	0.81	1.85	2.15
Cs	0.91	5.63	0.64	0.75	1.58	1.83
Cu	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
Ag	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
Au	5.90	3.01	1.20	1.39	5.51	6.39
Be	24.2	1.88	1.93	2.23	14.14	16.41
Mg	8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
Ca	4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
Sr	3.56	3.56	1.02	1.18	3.95	4.58
Ba	3.20	3.69	0.98	1.13	3.65	4.24
Zn	13.10	2.31	1.57	1.82	9.39	10.90
Cd	9.28	2.59	1.40	1.62	7.46	8.66
Al	18.06	2.07	1.75	2.02	11.63	13.49
Ga	15.30	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
In	11.49	2.41	1.50	1.74	8.60	9.98
Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
Sn(<i>w</i>)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

Fermi 面

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

系统的基态能量:

$$U = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{5/2}$$
$$u = \frac{U}{V} = \frac{3}{5} n \varepsilon_F \quad \Rightarrow \quad u_0 = \frac{U}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

显然, 即使在绝对零度, 电子仍有相当大的平均能量 (平均动能), 这与经典 (非全同) 粒子以及全同 Boson 的结果是截然不同的。根据经典理论, 电子的平均动能为: $3k_B T/2$, 当温度 $T \rightarrow 0$ K 时, 应为零。而根据量子理论, 电子分布必须服从泡利原理, 即使在绝对零度也不可能所有电子都处于最低能量状态, 计算表明, 0K 时电子仍有惊人的平均速度, $v \sim 10^6$ m/s。

电子简并压:

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_N = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{3} u \propto n^{5/3} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{TN} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T$$

简并压对金属的压缩系数或者体模量有重要贡献。

三、Fermi 统计

温度为 T 的热力学平衡态下，单粒子分布函数只和能量有关 $f(\mathbf{k}) = f[\varepsilon(\mathbf{k})]$ 。

- 对于非全同的粒子，满足 Maxwell-Boltzmann 分布

$$f(\varepsilon) = e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}}$$

- 全同的 Fermion（自旋为半整数的粒子，如电子、质子、中子等），满足 Fermi-Dirac 分布

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1}$$

- 全同的 Boson（自旋为整数的粒子，如光子、声子等），满足 Bose-Einstein 分布

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} - 1}$$

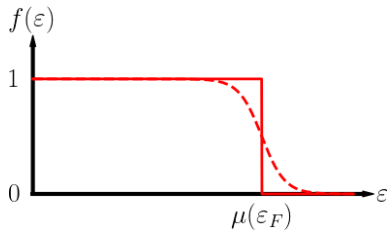
其中 μ 为化学势。在高温区， $\mu \ll 0$ ，这三种分布区别不大，都近似为 Boltzmann 分布。但是在低温，这三者有很大的区别。

Fermi 统计 : $f(\varepsilon) = \{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1\}^{-1}$

在 $T = 0 \text{ K}$ 时, 系统的热平衡态就是基态, 我们可以从单粒子分布函数角度来理解这个基态: 能量低于 Fermi 能的所有单粒子态都被占据, 其分布函数为一。能量高于 Fermi 能的态都没有被占据, 分布函数为零。

从 Fermi 分布, $T = 0$ 时,

$$f(\varepsilon) = \Theta(\mu - \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu \\ 0 & \varepsilon > \mu \end{cases} .$$



☞ $T = 0 \text{ K}$ 时的化学势 μ 就是 Fermi 能 ε_F 。

☞ $T \neq 0 \text{ K}$ 时, 当 $\varepsilon = \mu$ 时, $f(\mu) = 0.5$, 代表填充几率为 $1/2$ 的态的能量。

Fermi 能 ε_F 和零温时的化学势 $\mu(T = 0)$

$$\Rightarrow \mu(T = 0, N, V) = \mu(T = 0, n = N/V) = \varepsilon_F(n)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \xrightarrow{\Delta T=0, \Delta V=0} \Delta F = \mu \Delta N$$

$$\begin{aligned} \mu(T, N, V) &= F(T, N + 1, V) - F(T, N, V) \\ &= [U(T, N + 1, V) - TS(T, N + 1, V)] - [U(T, N, V) - TS(T, N, V)] \\ &\xrightarrow{T=0} U(T, N + 1, V) - U(T, N, V) = \varepsilon_F \end{aligned}$$

\Rightarrow $T = 0$ 时，化学势 μ 为增加一个粒子后系统能量的增加。从 Pauli 不相容原理，新增加的粒子能量只能是 ε_F 。

Fermi 统计

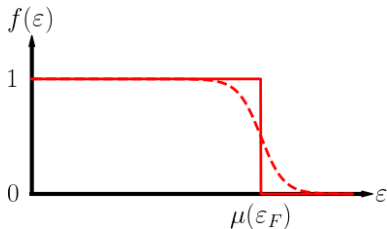
$$f(\varepsilon) = \{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1\}^{-1}$$

$$f(\varepsilon) \simeq e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T} \quad \varepsilon - \mu \gg k_B T$$

$$f_h = 1 - f(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$

$$= \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T}}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T} + 1}$$

$$\simeq e^{-(\mu - \varepsilon)/k_B T} \quad \mu - \varepsilon \gg k_B T$$



- 当 $\varepsilon - \mu >$ 几个 $k_B T$ 时, 电子分布函数接近于经典的 Boltzmann 分布。且 $f(\varepsilon)$ 随 ε 的增大而迅速趋于零。这表明, $\varepsilon - \mu >$ 几个 $k_B T$ 的能态是没有电子占据的空态。
- 当 $\mu - \varepsilon >$ 几个 $k_B T$ 时, 电子分布函数接近一, 这些态基本上是满态。“空穴”分布函数接近于经典的 Boltzmann 分布。
- 激发出来的“粒子”和“空穴”分布函数从化学势算起是对称。
- 能量高于 $k_B T$ 的“粒子”和“空穴”激发数目都很少。

强简并 Fermi 气体

低温($T \ll T_F$ 或 $k_B T \ll \mu$)时, Fermi 分布函数和经典的 Boltzmann 统计差别很大, 这种情况我们称为强简并。这里的“简并”指的是量子全同性重要与否, 不是不同量子态能量相同的简并。强简并时, 只有费米面附近的态参与激发, 其它态都被冻结。

- 而对于半导体, $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_F \sim 10^2 \text{ K}$ 。当室温附近时, 其分布已经很接近于经典分布了。
- 金属而言, 其熔点均低于 T_F , 因此, 在正常情况下, $T \ll T_F$ 总是满足的。所以, 我们将金属自由电子气称为强简并的费米气体。
- ☞ 强简并 Fermi 气体可以看成时 Fermi 球背景加上少量的“粒子”和“空穴”激发。在计算强简并情况时, 可以利用这个特点来计算 \Rightarrow Sommerfeld 展开

Sommerfeld 展开

温度 $T > 0$ K 时的 Fermi 气体物理量计算比较复杂，但在低温下可以分别计算 Fermi 球背景和“粒子 - 空穴”激发的贡献。数学上利用 $f(\varepsilon)$ 和零温的 $f(\varepsilon) = \Theta(\mu - \varepsilon)$ 很接近这个特点，把结果按照温度展开。在计算任意光滑函数 $I(\varepsilon)$ 的积分时

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} I(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} I(\varepsilon) [f(\varepsilon) - \Theta(\varepsilon - \mu) + \Theta(\varepsilon - \mu)] d\varepsilon \\ &= \int_0^{\mu} I(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\mu}^{\infty} I(\varepsilon) f(\varepsilon) \boxed{\text{粒子型}} - \int_0^{\mu} I(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] d\varepsilon \boxed{\text{空穴型}} \\ &= I_0 + \int_{\mu}^{\infty} \frac{I(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} d\varepsilon - \int_0^{\mu} \frac{I(\varepsilon)}{e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T} + 1} d\varepsilon \\ &= I_0 + \int_0^{\infty} \frac{I(\mu + \varepsilon) - I(\mu - \varepsilon)}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} d\varepsilon + \int_{\mu}^{\infty} \frac{I(\mu - \varepsilon)}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} \boxed{\sim e^{-\mu/k_B T} \sim 0} \\ &= I_0 + 2I'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} d\varepsilon + 2 \frac{I^{(3)}(\mu)}{3!} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} d\varepsilon + \dots \\ &= I_0 + 2I'(k_B T)^2 \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx + 2 \frac{I^{(3)}(k_B T)^4}{3!} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x + 1} dx + \dots \end{aligned}$$

积分计算

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^s}{e^x + 1} dx = \int_0^{\infty} x^s \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} dx = \int_0^{\infty} x^s \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} e^{-nx} dx$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^{s+1}} \int_0^{\infty} y^s e^{-y} dy = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^{s+1}} \Gamma(s+1)$$

$$= \Gamma(s+1) \left[\sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^{s+1}} - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{2^{s+1} p^{s+1}} \right]$$

$$= \Gamma(s+1) \left[\sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^{s+1}} - \frac{1}{2^{s+1}} \zeta(s+1) \right]$$

$$\zeta(s+1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{s+1}} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{2^{s+1} p^{s+1}} + \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^{s+1}}$$

$$= \frac{\zeta(s+1)}{2^{s+1}} + \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^{s+1}} \Rightarrow \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^{s+1}} = \left[1 - \frac{1}{2^{s+1}} \right] \zeta(s+1)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^s}{e^x + 1} dx = \left[1 - \frac{1}{2^s} \right] \Gamma(s+1) \zeta(s+1)$$

化学势随温度的变化

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{1 \times 1!}{2} \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}$$

$$I = \int_0^{\infty} I(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x + 1} dx = \frac{7 \times 3!}{8} \zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}$$

$$= I_0 + 2I'(k_B T)^2 \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx + 2 \frac{I^{(3)}(k_B T)^4}{3!} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x + 1} dx + \dots$$

$$= \int_0^{\mu} I(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} I'(\mu) + \frac{7\pi^4 (k_B T)^4}{360} I^{(3)}(\mu) + \dots$$

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \dots$$

$$= \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \dots$$

$$\simeq N + g(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F)$$

$$\Delta\mu = \mu - \varepsilon_F \simeq -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}$$

$$= -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\ln g(\varepsilon_F)]' = -\frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F}$$

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

化学势随温度的变化

- 热激发沿 μ 对称分布

$$f(\mu + \Delta\varepsilon) = 1 - f(\mu - \Delta\varepsilon)$$

☞ 右上图中面积 1 = 面积 2

- 总粒子数

$$N = \int f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon$$

态密度不对称

☞ 右下图中面积 1 \neq 面积 2

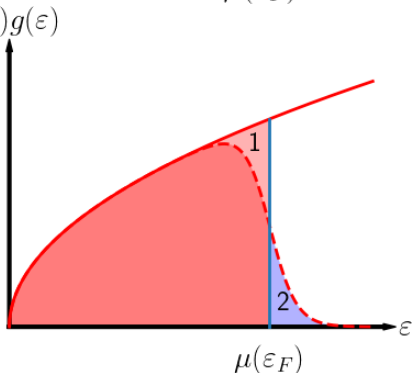
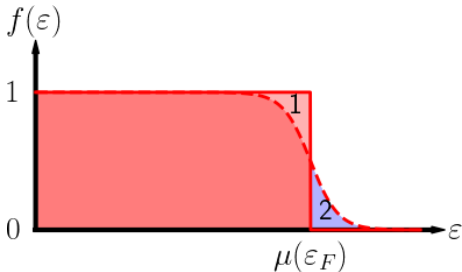
- 为了保持总粒子数不变，化学势 $f(\varepsilon)g(\varepsilon)$ 势必然随温度改变

$$\Delta\mu \simeq -\frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} (k_B T)^2$$

☞ $g'(\varepsilon) > 0$ 时， μ 随温度上升而下降

☞ $g'(\varepsilon) < 0$ 时， μ 随温度上升而上升

☞ $g'(\varepsilon) = 0$ 时， μ 基本不随温度改变



Fermi 函数积分的 Polylogarithm (多重对数函数) 表示

在做数值计算的时候, 经常用 Polylogarithm 表示 Fermi 函数的积分。

$$Li_s(z) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^{x/z} - 1} dx = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^s} \quad (|z| < 1)$$

$$\begin{aligned} I_j &= \int_0^\infty \frac{\varepsilon^j}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} d\varepsilon \\ &= (k_B T)^{j+1} \int_0^\infty \frac{x^j}{e^{x/z} + 1} dx \quad z = e^{\mu/k_B T} \\ &= -(k_B T)^{j+1} \Gamma(j+1) Li_{j+1}(-z) \end{aligned}$$

$$Li_s(-e^y) = y^s \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k [1 - 2^{1-2k}] (2\pi)^{2k} \frac{B_{2k}}{(2k)! \Gamma(s+1-2k)} \frac{y^{-2k}}{\Gamma(s+1-2k)}$$

B_n 是 Bernoulli 数, $B_0 = 1$, $B_2 = \frac{1}{6}$, $B_4 = -\frac{1}{30}$, \dots

四、电子热容

由于自由电子服从 Fermi-Dirac 分布，只有位于费米面附近 $k_B T$ 的少数电子才能受到热激发，对热容有贡献。其它大部分电子是不能被激发，不参与热过程的，因此对热容等热力学性质没有贡献，可以解决低温（实际上室温附近）下电子热容很小这个难题。

电子热容贡献的大体估计：

☞ 参与热过程的电子数 \Leftrightarrow “粒子—空穴” 激发数目

$$N_t \approx g(\varepsilon_F) \times k_B T$$

（Fermi 面态密度） × （可以被激发的能量范围）

☞ 每个电子贡献的热激发能量 $\approx 3k_B T/2$ （能量均分原理）

$$\text{☞ 热激发能量 } \Delta U \approx N_t \times 3k_B T/2 = 3g(\varepsilon_F) k_B T^2/2$$

$$\text{☞ 热容 } C_e \approx \frac{\partial \Delta U}{\partial T} = 3g(\varepsilon_F) k_B^2 T = 3 \frac{3N}{2\varepsilon_F} k_B^2 T = \frac{9Nk_B T}{2T_F} \propto \frac{T}{T_F}。$$

☞ 从元激发角度看，Fermi 球背景不起作用。低温下“粒子 - 空穴”激发数目比较少，因此热容比较小。

电子热容的严格计算

严格计算要用到 Sommerfeld 展开,

$$U_0 = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon$$

$$U \simeq \int_0^{\mu} g(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 [g(\mu)\mu]' \quad \Delta\mu = -\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}$$

$$\simeq U_0 + [g(\varepsilon_F)\varepsilon_F]\Delta\mu + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 [g(\varepsilon_F)\varepsilon_F]'$$

$$\Delta U = g(\varepsilon_F)\varepsilon_F \left[-\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{g'(\varepsilon)}{g(\varepsilon_F)} \right] + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 [g'(\varepsilon_F)\varepsilon_F + g(\varepsilon_F)]$$

$$= \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(\varepsilon_F)$$

$$C_e = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} g(\varepsilon_F) k_B^2 T$$

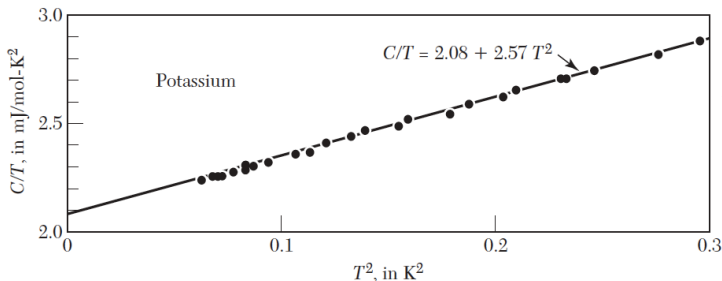
$$= \frac{\pi^2}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} = \gamma T$$

γ -Sommerfeld 参数

$$I = \int_0^{\infty} I(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \\ = \int_0^{\mu} I(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 I'(\mu) + \dots$$

电子热容：
$$C_e = \frac{\pi^2}{3} g(\varepsilon_F) k_B^2 T = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} = \gamma T$$

- 室温附近，晶格振动的摩尔热容为经典值 $C_v = 3R/2$ 。电子摩尔热容 $C_e \approx 5RT/T_F$ ，对于金属， $T_F \sim 10^4\text{--}5$ K，所以 $C_e \ll C_v$ ，一般只有 C_v 的 1% 左右。
- 低温度下（低于 Debye 温度 Θ_D ），晶格热容 $C_v = bT^3$ ，总热容 $C = C_e + C_v = \gamma T + bT^3$ 。



钾的低温热容，Kittel, Fig 6.9.

$C/T = \gamma + bT^2$ ，画出 $C/T - T^2$ ，在 y 轴上的截距是 γ ，斜率是 b 。实验上测出 $\gamma(\text{observed}) = 2.08$ ，自由电子模型得到 $\gamma(\text{free}) = 1.67$ ，二者稍有差距。

Sommerfeld 参数

- Sommerfeld 参数 γ : $C_e = \gamma T$

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} g(\epsilon_F) k_B^2 = \frac{\pi^2}{3} \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F \boxed{= \hbar^2 k_F^2 / 2m}} k_B^2 \propto mn^{1/3}$$

- 热有效质量

$$\frac{m_{th}}{m} = \frac{\gamma(\text{observed})}{\gamma(\text{free})}$$

☞ 周期势、电声子相互作用以及电子之间的相互作用的对 m_{th} 都有贡献。

☞ Heavy Fermion: 某些合金例如 UBe_{13} 和 $CeAl_3$, m_{th} 是电子质量的几百倍, 甚至是上千倍。Heavy Fermion 是重要的强关联系统。

- $\gamma \propto g(\epsilon_F)$

电子热容的实验测量结果也是对费米面附近态密度大小的反映, 因此低温电子热容的测量成为金属费米面实验研究的手段之一。

热有效质量: $m_{th}/m = \gamma(observed)/\gamma(free)$

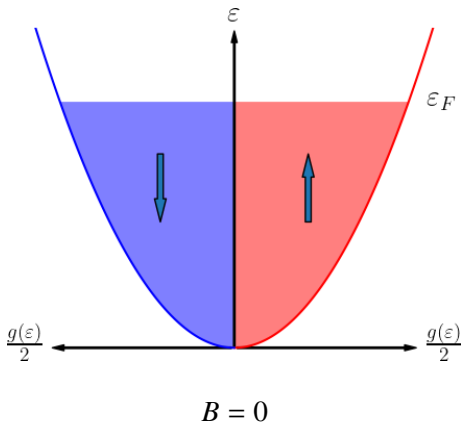
Table 2 Experimental and free electron values of electronic heat capacity constant γ of metals

(From compilations kindly furnished by N. Phillips and N. Pearlman. The thermal effective mass is defined by Eq. (38).)

Li		Be											B	C	N
1.63	0.17														
0.749	0.500														
2.18	0.34														
Na		Mg											Al	Si	P
1.38	1.3												1.35		
1.094	0.992												0.912		
1.26	1.3												1.48		
Observed γ in $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$.															
Calculated free electron γ in $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$.															
$m_{th}/m = (\text{observed } \gamma)/(\text{free electron } \gamma)$.															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn(γ)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
2.08	2.9	10.7	3.35	9.26	1.40	9.20	4.98	4.73	7.02	0.695	0.64	0.596		0.19	
1.668	1.511									0.505	0.753	1.025			
1.25	1.9									1.38	0.85	0.58			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn ^(w)	Sb	
2.41	3.6	10.2	2.80	7.79	2.0	—	3.3	4.9	9.42	0.646	0.688	1.69	1.78	0.11	
1.911	1.790									0.645	0.948	1.233	1.410		
1.26	2.0									1.00	0.73	1.37	1.26		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(α)	Tl	Pb	Bi	
3.20	2.7	10.	2.16	5.9	1.3	2.3	2.4	3.1	6.8	0.729	1.79	1.47	2.98	0.008	
2.238	1.937									0.642	0.952	1.29	1.509		
1.43	1.4									1.14	1.88	1.14	1.97		

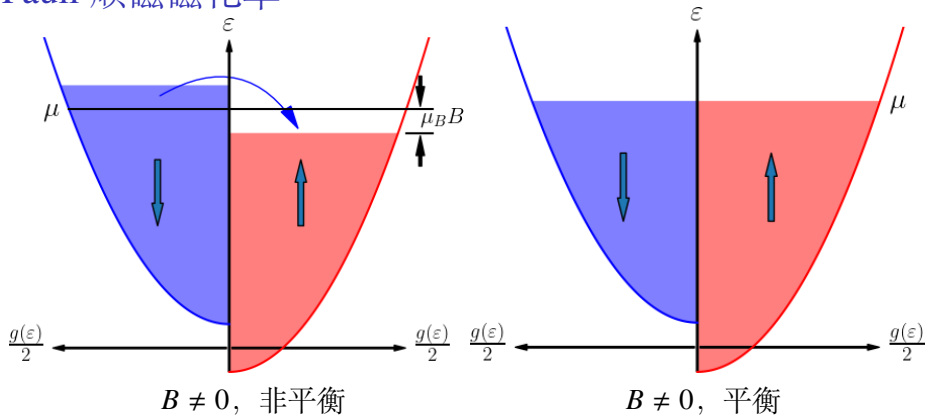
Pauli 顺磁磁化率

电子具有一个自旋磁矩： μ_B 。但是在无外磁场时，自由电子磁矩取向是混乱的，自旋向上和向下的几率相同，总磁矩为零，因此金属没有宏观磁矩。施加外磁场后，电子磁矩就有趋于外场的趋势，以至金属在外磁场方向显示出宏观磁矩，这就是金属的顺磁性。



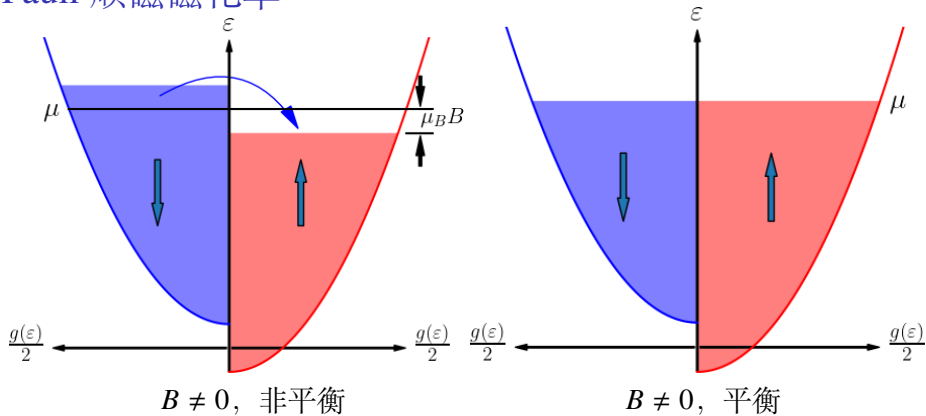
Langevin 利用统计物理，得到顺磁磁化率的 Curier 定律 $\chi(T) = C/T$ ，即低温下金属应该有很大的磁化率。但实验上观测到低温磁化率是个很小的常数，和温度无关。

Pauli 顺磁磁化率



磁场中不同自旋取向的电子能量不同，波矢为 \mathbf{k} 自旋平行于磁场的电子能量 $\varepsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) = -\mu_B B + \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ ，反平行的能量 $\varepsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}) = \mu_B B + \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ 。加上磁场之后，电子化学势相差 $2\mu_B B$ 。因此自旋向下的电子翻转成自旋向上，直到二者的化学势相同为止。这样不同自旋电子数目不同，由此产生了宏观磁矩。

Pauli 顺磁磁化率



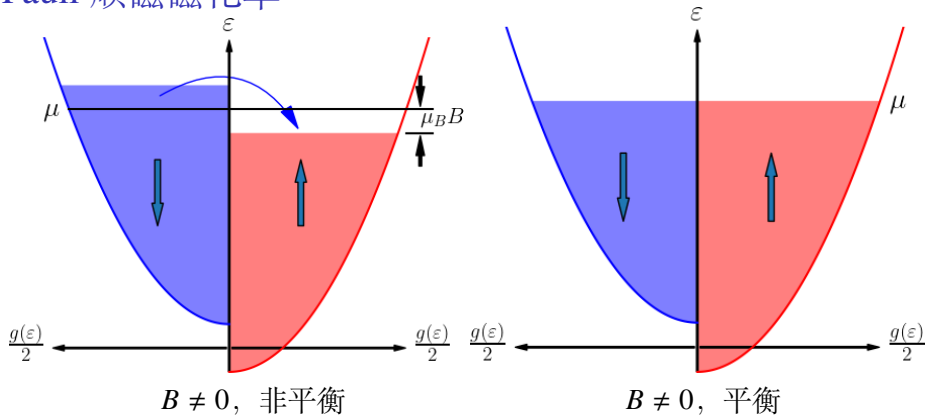
一般情况的求解方法

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = \sum_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_{\uparrow}(\mathbf{k})) + \sum_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_{\downarrow}(\mathbf{k})) \Rightarrow$$

求解出化学势：在低温，
低场下， $\mu \simeq \varepsilon_F$ 。

$$M = \mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = \mu_B \sum_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_{\uparrow}(\mathbf{k})) - \mu_B \sum_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}))$$

Pauli 顺磁磁化率



低温下 ($k_B T \ll \varepsilon_F$) 低场下 ($\mu_B B \ll \varepsilon_F$), 化学势 $\mu \approx \varepsilon_F$, 发生自旋翻转的电子数 $\Delta N = g(\varepsilon_F) \mu_B B / 2$, 宏观磁矩 $M = 2 \Delta N \mu_B = g(\varepsilon_F) \mu_B^2 B$ 。

☞ Pauli 顺磁性: 磁化率和温度为基本无关的常数

$$\chi(T) = \frac{M}{H} = \frac{M}{B/\mu_0} = g(\varepsilon_F) \mu_0 \mu_B^2 = \frac{3N \mu_0 \mu_B^2}{2\varepsilon_F}$$

五、金属电导率

Sommerfeld 修正后的 Drude 模型

Drude 模型的基本假设

- 金属由带负电荷的电子和带正电荷的离子实组成
- 电子质量小，可以自由移动
- ☞ 不考虑电子之间的相互作用

Drude-Lorentz 假设：☞ 平衡态下速度满足 Maxwell-Boltzmann 分布

平均速度 $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$, $\langle mv^2/2 \rangle = 3k_B T/2$, $C_V = 3Nk_B/2$ 。

Sommerfeld 假设：☞ 平衡态下电子满足 Fermi-Dirac 分布
 $\langle mv^2/2 \rangle = mv_F^2/2$, $C_V = \gamma T = [\pi^2 Nk_B/(2T_F)]T$ 。

- 离子实质量很大，基本不动
- 在外加电磁场作用下，电子会被驱动，偏离平衡
- 电子受到离子实的无规散射，回覆平衡

直流电导

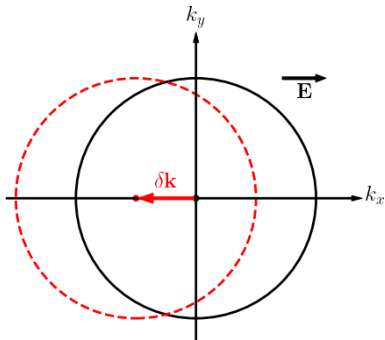
$$\frac{d\mathbf{v}_d}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m} - \frac{\mathbf{v}_d}{\tau} = -\frac{e}{m}(\mathbf{E} + \mathbf{v}_d \times \mathbf{B}) - \frac{\mathbf{v}_d}{\tau}$$

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\tau}{m}\mathbf{E}$$

$$\boxed{\mathbf{B} = 0, \text{ 稳态}}$$

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

$$\mathbf{J} = n(-e)\mathbf{v}_d = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E}$$



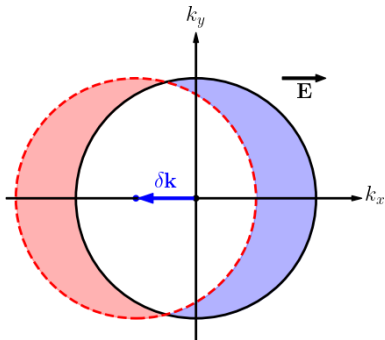
☞ 当外电场 $\mathbf{E} = 0$ 时，费米球的球心在原点，这时任何一个量子态 \mathbf{k} ，都有一个反方向的 $-\mathbf{k}$ 态与之对应，处在这两种量子态的电子具有大小相等、方向相反的速度，所以，系统的总电流为 0。

☞ 当外电场 $\mathbf{E} \neq 0$ 时，在电场作用下，整个电子分布将在 \mathbf{k} 空间沿 \mathbf{E} 的反方向移动。所以，费米球的球心将偏离原点位置，从而使原来对称的分布偏向一边，这样就有一部分电子对电流的贡献不能被抵消，而产生宏观电流。

☞ 所有电子都参与输运，以一个小的飘移速度 \mathbf{v}_d 运动。

直流电导

电运输的另外一种理解方法：并非所有电子都参与了传输电流的过程，只有在费米面附近的电子才对金属的导电有贡献，但由于在费米面附近的电子具有很高的速度 ($v_F \sim 10^6$ m/s 的数量级)，所以，虽然参与导电的电子数少，其效果与大量的低漂移速度的电子对电流的贡献相当。



参与导电的电子数目比例 $\sim |\delta k|/k_F$ ，它们的运动速度 $\sim v_F$ ，因此电流贡献

$$J = ne \times \frac{|\delta k|}{k_F} \times v_F = ne \frac{e\tau_F E}{\hbar k_F} \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{ne^2\tau_F}{m} E \quad \Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m}$$

τ_F 为能量为 Fermi 面附近的电子的驰豫时间。

直流电导

- 直流电导两种理解
 - 所有电子都参与导电，每个电子有一点点小贡献
 - 只有 Fermi 面附近的电子才参与导电，每个电子贡献很大
- 如果弛豫时间和能量 / 动量无关的话，这两种理解没有区别。
- 如果弛豫时间与能量 / 动量有关，那么只有 Fermi 面附近的电子参与导电这种理解更准确一点。

基于 Boltzmann 方程的严格理论计算发现 $\sigma = ne^2\tau(\epsilon_F)/m$ ，只依赖于 Fermi 面上的弛豫时间。

这种理解符合 Pauli 不相容原理。能量比 ϵ_F 低得多的电子，其附近的状态仍被其他电子所占据，没有空状态来接纳它，因此，这些电子不能吸收电场的能量而跃迁到较高的能态，对电导作出贡献，能被电场激发的只有在费米面附近的一小部分电子。

Wiedemann-Franz 定律

金属热导率

热导率的表达式和经典模型一样，仍然是

$$\kappa_e = C_e v_T l / 3 = C_e v_T^2 \tau / 3.$$

Sommerfeld 模型得到 $C_e = \frac{\pi^2}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} k_B^2 T$ 。因为参与输运的都是 Fermi 面附近的电子， v_T 应该用 Fermi 速度 v_F 代替。
 $l = v_T \tau = v_F \tau_F$ 。因此

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{2} \frac{N}{m v_F^2 / 2} k_B^2 T v_F^2 \tau_F / 3 = \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{3m} \tau_F.$$

☞ 经典统计里， $C_e = 3R/2$ 是常数， $v_T^2 \propto T$

☞ Fermi 统计里， $C_e \propto T \ll 3R/2$ ，但是 v_F^2 是远大于 v_T^2 的常数。

Wiedemann-Franz 定律

Lorenz 常数 $L = \kappa/\sigma T$

$$L_{\text{Sommerfeld}} = \frac{\pi^2 N k_B^2 T \tau_F / (3m)}{T \times N e^2 \tau_F / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} (\text{V/K})^2$$

$$L_{\text{Lorentz}} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$$

$$L_{\text{Drude}} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.23 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$$

$$L_{\text{exp}} \sim 2 - 3 \times 10^{-8} (\text{V/K})^2$$

TABLE 3-1 ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND LORENZ NUMBER FOR SOME METALLIC ELEMENTS*

Metal	T = 100K		T = 273K	
	Electrical Conductivity (ohm ⁻¹ m ⁻¹)	Lorenz Number (volt/kelvin) ²	Electrical Conductivity (ohm ⁻¹ m ⁻¹)	Lorenz Number (volt/kelvin) ²
	σ	$L = (\kappa_e/\sigma T)$	σ	$L = (\kappa_e/\sigma T)$
Copper	2.9×10^8	1.9×10^{-8}	6.5×10^7	2.3×10^{-8}
Gold	1.6×10^8	2.0×10^{-8}	5.0×10^7	2.4×10^{-8}
Zinc	6.2×10^7	1.8×10^{-8}	1.8×10^7	2.3×10^{-8}
Cadmium	4.3×10^7	2.1×10^{-8}	1.5×10^7	2.4×10^{-8}
Aluminum	2.1×10^8	1.5×10^{-8}	4.0×10^7	2.2×10^{-8}
Lead	1.5×10^7	2.0×10^{-8}	5.2×10^6	2.5×10^{-8}
Tungsten	9.8×10^7	2.8×10^{-8}	2.1×10^7	3.0×10^{-8}
Iron	8.0×10^7	3.1×10^{-8}	1.1×10^7	2.8×10^{-8}

* Values for σ are taken from G. T. Meaden, *Electrical Resistance of Metals* (Plenum Press, 1965). Thermal conductivity data from *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, 3rd edition, 1971) then permits calculation of the Lorenz number.

Arnold Sommerfeld

- 最重要的工作包括：实际原子模型（相对论效应 + 椭圆轨道）、转动量子化、对应原则、Fermi-Dirac 统计在金属电子论中的应用
- 四个博士生获得 Nobel 物理学奖
Heisenberg, Pauli, Debye, Bethe
- 三个博士后获得 Nobel 奖
Linus Pauling, Isidor I. Rabi, and Max von Laue
- 其他有名的博士生
Walter Heitler, Rudolf Peierls, Karl Bechert, Hermann Brück, Paul Peter Ewald, Eugene Feenberg, Herbert Fröhlich, Erwin Fues, Ernst Guillemin, Helmut Hönl, Ludwig Hopf, Adolf Kratzer, Otto Laporte, Wilhelm Lenz, Karl Meissner, Rudolf Seeliger, Ernst C. Stückelberg, Heinrich Welker, Gregor Wentzel, Alfred Landé, and Léon Brillouin
- 一系列物理教科书
- 被提名 84 次 Nobel 物理学奖但未获奖
Butler, “Close but no Nobel: the scientists who never won”, Nature News, Oct 11, 2016