量子自由电子论

郑奇靖

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/teaching/>

2025 年 6 月 30 日

[Ver. 20250630100800]

目录

1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

目录

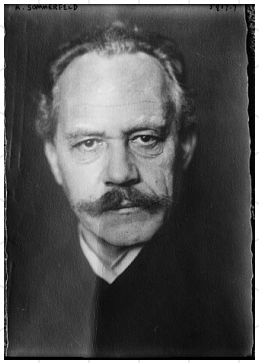
1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

索末菲模型

- 1925 年，泡利（Wolfgang Pauli）提出电子自旋概念以及“泡利不相容原理”（Pauli exclusion principle）[1]，用以解释原子的电子结构以及光谱现象。1926 年底，泡利提议电子满足费米统计，利用费米统计得到自由电子气的顺磁磁化率，发现低温下磁化率和温度无关。

- 1927 年，阿诺德 · 索末菲（Arnold Sommerfeld）[2] 改进了德鲁德模型：[3]
  - 独立电子近似（*independent-electron approximation*）：忽略电子–电子相互作用
  - 自由电子近似（*free-electron approximation*）：忽略电子–离子相互作用
  - 驰豫时间近似（*relaxation-time approximation*）：平均碰撞时间 τ
  - 考虑量子效应，引入泡利排斥（Pauli exclusion principle），用费米–狄拉克统计（*Fermi-Dirac*）代替麦克斯韦–玻尔兹曼（Maxwell-Boltzmann）统计

- 索末菲模型又称为（量子）自由电子气模型（free electron model）。[4]



Arnold Sommerfeld

Wolfgang Pauli

[1] 泡利因此获得 1945 年的诺贝尔物理学奖。

[2] 索末菲门下出了 **7** 个诺贝尔奖获得者，包括四个博士生：海森堡（Werner Heisenberg）、泡利（Wolfgang Pauli）、德拜（Peter Debye）和贝特（Hans Bethe），以及三个博后：泡林（Linus Pauling）、拉比（Isidor I. Rabi）和劳厄（Max von Laue）。索末菲自己则被诺贝尔奖提名 **84** 次，但是一次都没获奖。作为对比，普朗克和爱因斯坦分别被提名 **74** 和 **66** 次，但是他们最终都获奖了。

[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Free_electron_model

[4] 德鲁德模型也是自由电子气，不过遵循经典麦克斯韦-玻尔兹曼分布。

索末菲模型

✍ 在独立电子近似下，金属中 N 个电子的哈密顿量可以写成

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{tot}}(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{j=1}^{n} \hat{\mathcal{H}}_1(\mathbf{r}_j) \quad \Leftarrow \quad \hat{\mathcal{H}}_1(\mathbf{r}_j) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j) \tag{1}$$

索末菲模型

- 在独立电子近似下，金属中 N 个电子的哈密顿量可以写成

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{tot}}(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{j=1}^{n} \hat{\mathcal{H}}_1(\mathbf{r}_j) \quad \Leftarrow \quad \hat{\mathcal{H}}_1(\mathbf{r}_j) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j) \tag{1}$$

- N 个电子的总波函数就可以写成以下薛定谔方程的单电子波函数的*Slater* 行列式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n\,\psi_n(\mathbf{r}) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2}$$

  - 假设有两个电子占据两个态 $\psi_{n\alpha}$ 和 $\psi_{m\beta}$，则总的波函数可以写成以下 Slater 行列式

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{vmatrix} \psi_{n\alpha}(\mathbf{r}_1) & \psi_{m\beta}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_{n\alpha}(\mathbf{r}_2) & \psi_{m\beta}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} = -\,\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \tag{3}$$

$$= \psi_{n\alpha}(\mathbf{r}_1)\psi_{m\beta}(\mathbf{r}_2) - \psi_{n\alpha}(\mathbf{r}_2)\psi_{m\beta}(\mathbf{r}_1) \tag{4}$$

  - 显然，$\psi_{n\alpha} = \psi_{m\beta}$ 时，$\Phi = 0$，即没有这种状态（泡利不相容）。

索末菲模型

- 在独立电子近似下，金属中 N 个电子的哈密顿量可以写成

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{tot}}(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{j=1}^{n} \hat{\mathcal{H}}_1(\mathbf{r}_j) \quad \Leftarrow \quad \hat{\mathcal{H}}_1(\mathbf{r}_j) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j) \tag{1}$$

- N 个电子的总波函数就可以写成以下薛定谔方程的单电子波函数的*Slater* 行列式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n\,\psi_n(\mathbf{r}) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2}$$

  - 假设有两个电子占据两个态 $\psi_{n\alpha}$ 和 $\psi_{m\beta}$，则总的波函数可以写成以下 Slater 行列式

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{vmatrix} \psi_{n\alpha}(\mathbf{r}_1) & \psi_{m\beta}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_{n\alpha}(\mathbf{r}_2) & \psi_{m\beta}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} = -\,\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \tag{3}$$

$$= \psi_{n\alpha}(\mathbf{r}_1)\psi_{m\beta}(\mathbf{r}_2) - \psi_{n\alpha}(\mathbf{r}_2)\psi_{m\beta}(\mathbf{r}_1) \tag{4}$$

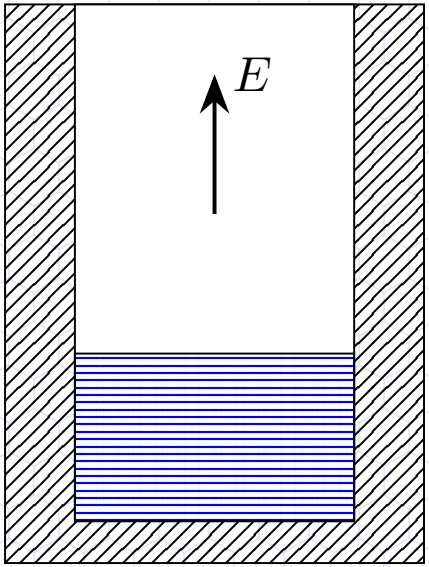
  - 显然，$\psi_{n\alpha} = \psi_{m\beta}$ 时，$\Phi = 0$，即没有这种状态（泡利不相容）。

- $T = 0\,\mathrm{K}$，根据泡利不相容原理，N 个电子按照能量从低到高占据每个能级 ϵ_n，每个能级可以填充上下自旋两个电子。

自由电子近似以及周期性边界条件

- 在自由电子近似下，$V(\mathbf{r})=0$，于是单电子薛定谔方程变成

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n(\mathbf{r})=\epsilon_n\,\psi_n(\mathbf{r})\qquad(n=0,1,2,\ldots)\tag{5}$$



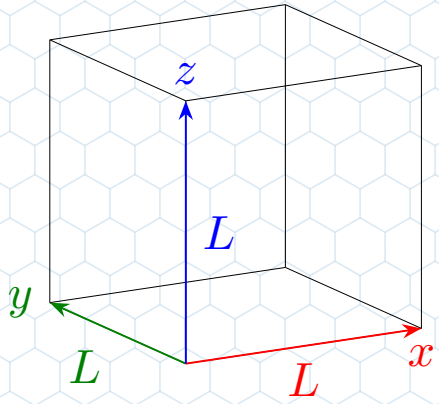
- 上式的解取决于边界条件（*Boundary condition*），假设是零值边界条件（zero boundary condition），则解为驻波。索末菲取的是周期性边界条件（periodic boundary condition），于是本征波函数和本征值为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{V_c}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\qquad\epsilon_{\mathbf{k}}=\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}\tag{6}$$

其中，V_c 是金属的体积，$\frac{1}{\sqrt{V_c}}$ 为归一化因子。

- 周期性边界条件对 $\mathbf{k}$ 的取值有要求[5]，设金属是一边长为 L 的立方体

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(x+L,y,z)&=\psi_{\mathbf{k}}(x,y,z)\\ \psi_{\mathbf{k}}(x,y+L,z)&=\psi_{\mathbf{k}}(x,y,z)\\ \psi_{\mathbf{k}}(x,y,z+L)&=\psi_{\mathbf{k}}(x,y,z)\end{aligned}\quad\Rightarrow\quad\begin{bmatrix}k_x=\frac{2\pi}{L}n\\ k_y=\frac{2\pi}{L}m\\ k_z=\frac{2\pi}{L}l\end{bmatrix}\quad(n,m,l\in\mathbb{N})\tag{7}$$



[5] 思考：零值边界条件对 $\mathbf{k}$ 的要求是什么？

费米波矢、费米能级

- 在 $T = 0\,\mathrm{K}$ 的情况下，从能量最低能级 $\mathbf{k} = 0$ 开始往上，每个能级填充上下自旋两个电子，直至所有 N 个电子填完，此时电子的波矢记为 $\mathbf{k}_F$，一维的情况下

$$2 \times 2k_F/\Delta k = 2 \times 2k_F/\frac{2\pi}{L} = N$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{k_F = \frac{1}{2}\pi n} \tag{8}$$

- k_F 就称为**费米波矢**（*Fermi wavevector*），对应的能量

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \tag{9}$$

就称为**费米能**（*Fermi energy*）。能量为费米能 ϵ_F 的等值面称为 **费米面**（*Fermi surface*）。

- 一维自由电子气的费米面为两个点。

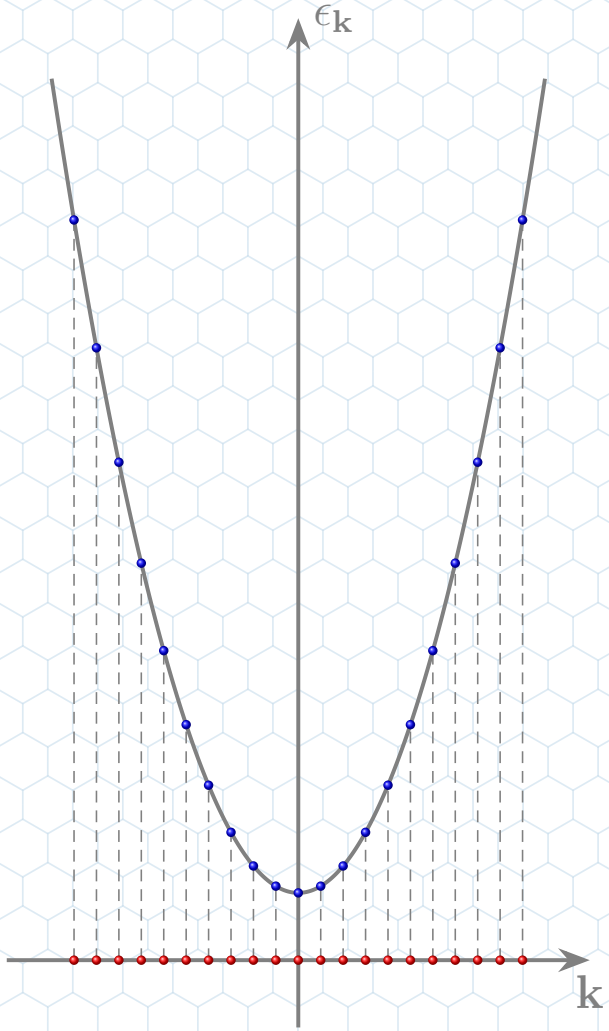


图 – 一维自由电子气的色散曲线（灰色），横坐标**红点**标记了边界条件运行的 k 点，**蓝点**为对应的能量。

- 二维自由电子气 $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_F$ 的等值面（费米面）为一个圆：

$$2 \times [\pi k_F^2/\Delta\mathbf{k}] = 2 \times [\pi k_F^2/\frac{(2\pi)^2}{S}] = N$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{k_F = \sqrt{2\pi n}} \tag{10}$$

因此，二维自由电子气的费米能与电子密度的关系式为

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{m}\pi n \tag{11}$$

- 三维自由电子气 $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_F$ 的等值面（费米面）为一个球面：

$$2 \times [\frac{4}{3}\pi k_F^3/\Delta\mathbf{k}] = 2 \times [\frac{4}{3}\pi k_F^3/\frac{(2\pi)^3}{V_c}] = N$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{k_F = \left[3\pi^2 n\right]^{1/3}} \tag{12}$$

因此，三维自由电子气的费米能与电子密度的关系式为

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left[3\pi^2 n\right]^{2/3} \tag{13}$$

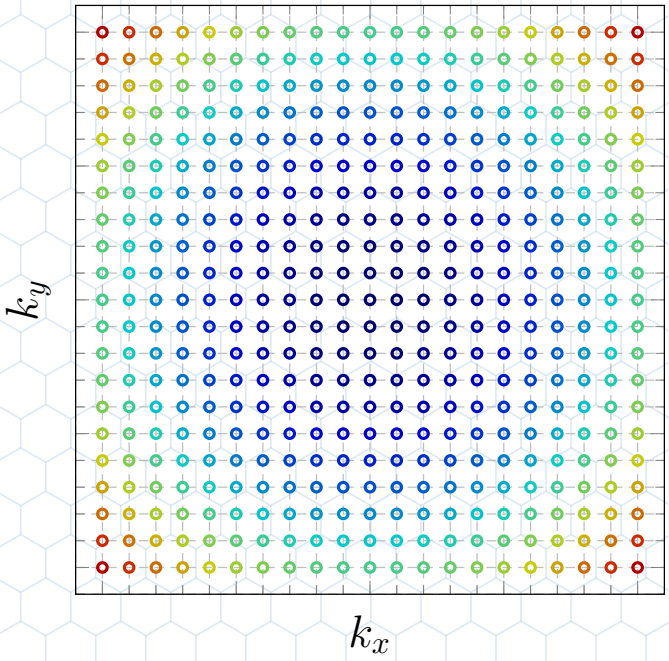


图 – 二维自由电子气的色散曲线的 $\mathbf{k}$ 点，点的颜色代表能量。

费米波矢、费米速度、费米能、费米温度

- 三维自由电子气的费米波矢 $\mathbf{k}_F$：

$$\mathbf{k}_F = \left[3\pi^2 n\right]^{1/3} = \left[3\pi^2 \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_s^3}\right]^{1/3} = \left[\frac{9\pi}{4}\right]^{1/3} \frac{1}{r_s} \tag{14}$$

对于金属锂，其费米波矢为

$$\mathbf{k}_F^{\mathsf{Li}} = \left[\frac{9\pi}{4}\right]^{1/3} \frac{1}{3.264 \times 0.529\,\text{Å}} = 1.11\,\text{Å}^{-1} = 1.11 \times 10^8\,\mathsf{cm}^{-1} \tag{15}$$

- 费米速度（Fermi velocity）：$\mathbf{v}_F$

$$\mathbf{v}_F = \frac{\hbar}{m}\mathbf{k}_F \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{v}_F^{\mathsf{Li}} = 1.28 \times 10^6\,\mathsf{m/s} \tag{16}$$

作为对比，$T = 300\,\mathsf{K}$ 的热运动均方根速率大概$1.17 \times 10^5\,\mathsf{m\,s}^{-1}$。

- 费米能（Fermi energy）ϵ_F

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}_F^2 \qquad \Rightarrow \qquad \epsilon_F^{\mathsf{Li}} = 4.72\,\mathsf{eV} = k_B \times 54\,584.5\,\mathsf{K} \tag{17}$$

费米能对应的温度称为费米温度，$T_F = \epsilon_F / k_B$。[6]

[6] 类比德拜频率、德拜温度。

金属的费米面相关参数

Valency	Metal	Electron Density $[10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}]$	Wigner-Seitz Radius [Bohr]	Fermi Wavevector $[10^{8}\,\mathrm{cm}^{-1}]$	Fermi Velocity $[10^{6}\,\mathrm{m\,s}^{-1}]$	Fermi Energy [eV]	Fermi Temperature $[10^{4}\,\mathrm{K}]$
1	Li	4.70	3.25	1.11	1.29	4.72	5.48
	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
2	Be	24.20	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
3	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
4	Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
	Sn(w)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

图 – 一些金属的费米面的相关参数，摘自 Kittel 书。

电子态密度

- 单位体积的电子态密度可以写成

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{NV} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}) \tag{18}$$

上式中 V 是原胞的体积，N 是原胞的个数，σ 是对自旋求和。

- 因为 $\mathbf{k}$ 是准连续的，因此对 $\mathbf{k}$ 的求和写成积分的形式：

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{N\Delta\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}}\Delta\mathbf{k} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\Omega}\int \mathrm{d}\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^D}\int \mathrm{d}\mathbf{k} \tag{19}$$

其中 D 是体系的维度，Ω 是布里渊区体积。

- 结合式(18)和式(19)，我们可以得到电子态密度的表达式

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\sigma} \int \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma})\, \mathrm{d}\mathbf{k} \tag{20}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\sigma} \oint_{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}=\epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}}\, \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}|}\, \mathrm{d}S \tag{21}$$

从式(20)到(21)利用了 δ 函数的特性，式(21)中面积分的范围是在 $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon$ 的等值面上。

电子态密度

- 单位体积的电子态密度可以写成

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{NV} \boxed{\sum_{\sigma}} \boxed{\sum_{\mathbf{k}}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}) \tag{18}$$

上式中 V 是原胞的体积，N 是原胞的个数，σ 是对自旋求和。

- 因为 $\mathbf{k}$ 是准连续的，因此对 $\mathbf{k}$ 的求和写成积分的形式：

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{N\Delta\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}}\Delta\mathbf{k} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\Omega}\int \mathrm{d}\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^D}\int \mathrm{d}\mathbf{k} \tag{19}$$

其中 D 是体系的维度，Ω 是布里渊区体积。

- 结合式(18)和式(19)，我们可以得到电子态密度的表达式

$$\rho(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^D} \int \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma})\,\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{20}$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^D} \oint_{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}=\epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}}\,\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}|}\,\mathrm{d}S \tag{21}$$

从式(20)到(21)利用了 δ 函数的特性，式(21)中面积分的范围是在 $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon$ 的等值面上。

电子气态密度

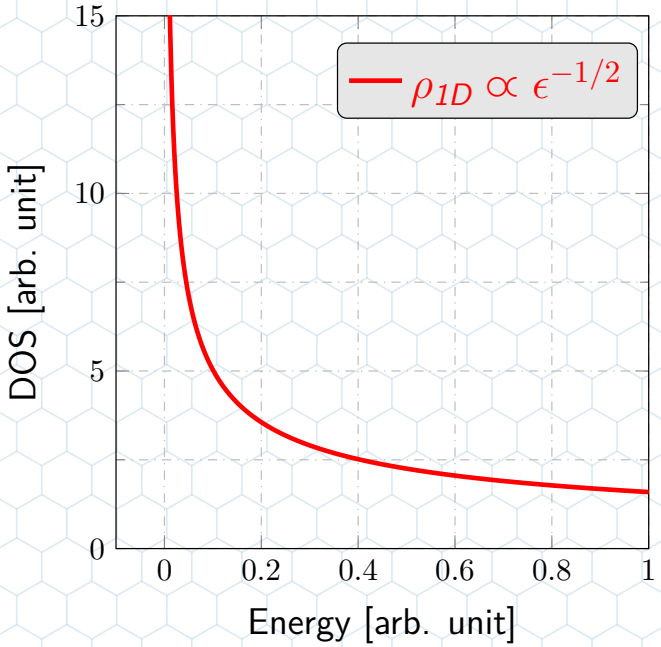
- 自由电子气的色散关系为

$$\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \alpha\,\mathbf{k}^2 \qquad (\alpha = \frac{\hbar^2}{2m}) \tag{22}$$

- 一维自由电子气

$$\rho_{1D}(\epsilon) = \frac{2}{2\pi} \oint\limits_{\alpha k^2=\epsilon} \frac{1}{2\alpha k}\,\mathrm{d}S \tag{23}$$

$$= \frac{1}{\pi\alpha}\sqrt{\frac{\alpha}{\epsilon}} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\sqrt{\frac{1}{\epsilon}} \tag{24}$$



电子气态密度

- 自由电子气的色散关系为

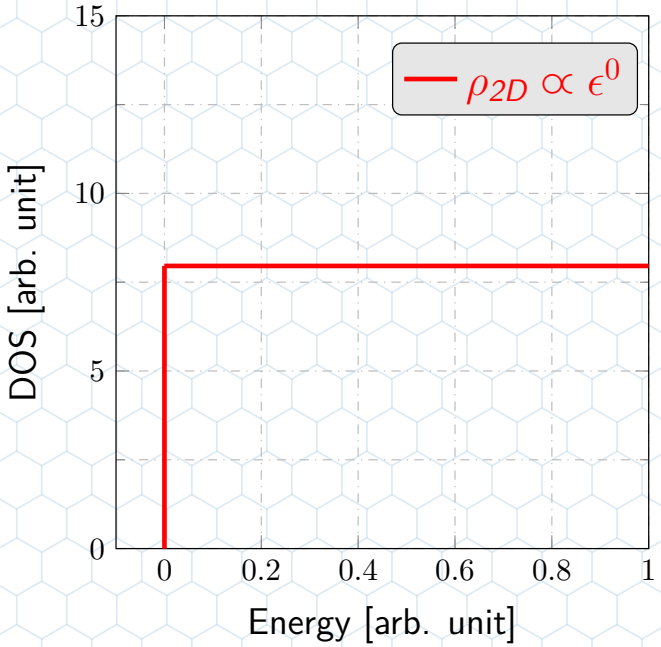
$$\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \alpha\,\mathbf{k}^2 \qquad (\alpha = \frac{\hbar^2}{2m}) \tag{22}$$

- 二维自由电子气

$$\rho_{2D}(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^2} \oint\limits_{\alpha k^2=\epsilon} \frac{1}{2\alpha k}\,\mathrm{d}S \tag{25}$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^2}\frac{2\pi k}{2\alpha k} \tag{26}$$

$$= \frac{1}{2\pi\alpha} = \frac{m}{\pi\hbar^2} \tag{27}$$



电子气态密度

- 自由电子气的色散关系为

$$\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \alpha\,\mathbf{k}^2 \qquad (\alpha = \frac{\hbar^2}{2m}) \tag{22}$$

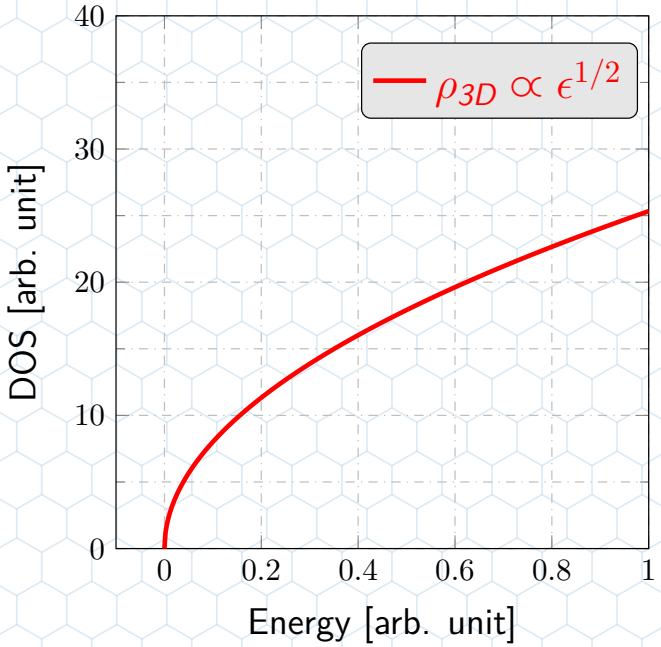
- 三维自由电子气

$$\rho_{2D}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \oint\limits_{\alpha k^2=\epsilon} \frac{1}{2\alpha k}\,\mathrm{d}S \tag{28}$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^3}\frac{4\pi k^2}{2\alpha k} = \frac{1}{2\pi^2\alpha}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\alpha}} \tag{29}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2}\left[\frac{2m}{\hbar^2}\right]^{3/2}\sqrt{\epsilon} \tag{30}$$

$$= \frac{m}{\pi^2\hbar^2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\sqrt{\epsilon} \tag{31}$$



电子气态密度

$$\rho_{1\mathrm{D}} = \frac{2}{\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{\sqrt{\epsilon}}; \qquad \rho_{2\mathrm{D}} = \frac{m}{\hbar^2}; \qquad \rho_{3\mathrm{D}} = \frac{m}{\pi^2\hbar^2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\sqrt{\epsilon} \tag{32}$$

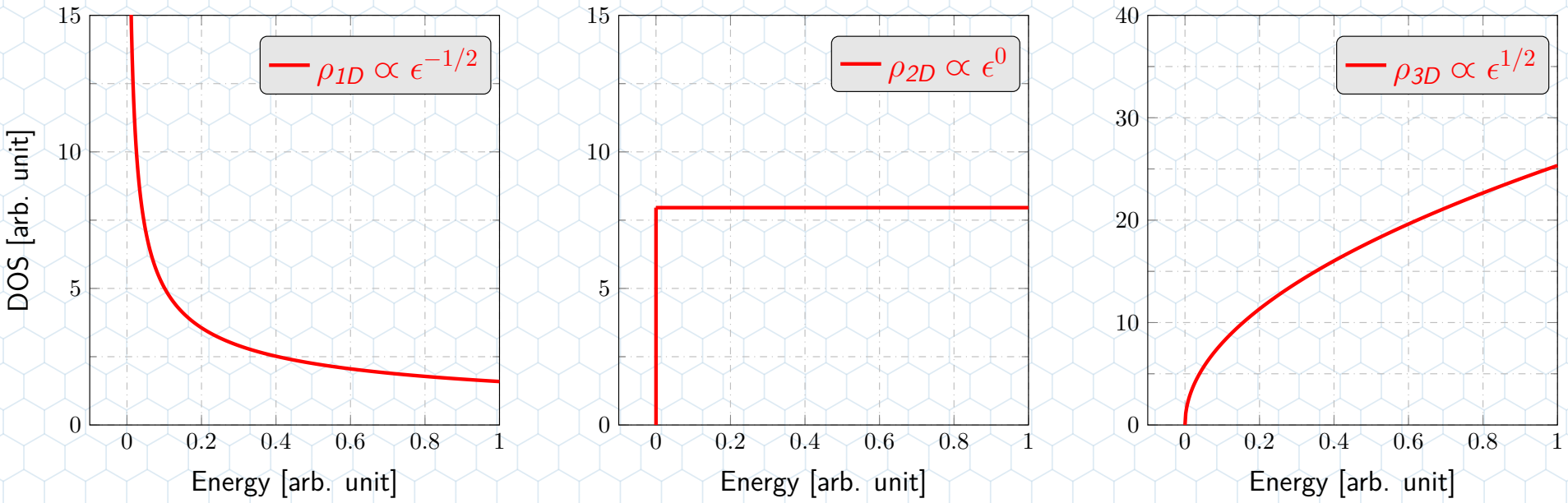


图 – 一维、二维和三维自由电子气的态密度示意图。

电子气态密度

- 三维电子气的态密度也可以如下求解，半径为 k 的 k-空间球内的 $\mathbf{k}$ 点的数目

$$n(\mathbf{k}) = \frac{4}{3}\pi k^3 / \frac{\Omega}{N} \tag{33}$$

其中，每个 k 点占据的体积为 $\frac{\Omega}{N} = \frac{8\pi^3}{NV}$，其中 Ω 和 V 分别是布里渊区和单胞的体积。

- 每个 k 点贡献两个态，利用色散关系，则 $E < \epsilon$ 中的态的数目为

$$n(\epsilon) = 2 \times n(\mathbf{k}) = \frac{1}{NV} \times 2 \times \frac{4}{3}\pi k^3 \times \frac{1}{8\pi^3/NV} \tag{34}$$

$$= \frac{1}{3\pi^2}\left[\frac{2m}{\hbar^2}\right]^{3/2} \epsilon^{3/2} \tag{35}$$

- 则单位体积态密度 $\rho(\epsilon)$ 可以写成

$$\rho(\epsilon) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} n(\epsilon) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\sqrt{\epsilon} \tag{36}$$

零温自由电子气总能量

- 在 $T = 0\,\mathrm{K}$ 情况下，三维自由电子气的总能量为

$$U_0 = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon\, \rho(\epsilon)\, \mathrm{d}\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \left[\underbrace{\frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}}_{A} \sqrt{\epsilon} \right] \mathrm{d}\epsilon = \frac{2}{5} A\, \epsilon_F^{5/2} \tag{37}$$

- 体系总的电子数可由态密度积分到费米能得到

$$n = \int_0^{\epsilon_F} \rho(\epsilon)\, \mathrm{d}\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} A\sqrt{\epsilon}\, \mathrm{d}\epsilon = \frac{2}{3} A\, \epsilon_F^{3/2} \tag{38}$$

- 根据式(38)，费米面处的态密度

$$n = \frac{2}{3} \epsilon_F\, \rho(\epsilon_F) \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\rho(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F}} \tag{39}$$

- $T = 0\,\mathrm{K}$ 下，平均每个电子的能量为：

$$U_0/n = \frac{3}{5} \epsilon_F \tag{40}$$

- 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）：根据量子理论，电子分布必须服从泡利不相容原理，即使在绝对零度也不可能所有电子都处于最低能量状态。

目录

1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

费米—狄拉克分布

❀ 费米-狄拉克统计（*Fermi–Dirac statistics*），简称费米统计，是统计力学中描述由大量满足泡利不相容原理的费米子组成的系统中粒子处在不同量子态的统计规律。该统计规律的命名源于恩里科 · 费米（Enrico Fermi）和保罗 · 狄拉克（Paul Dirac），他们分别独立地发现了该统计律。[7]

$$f(\epsilon;T)=\frac{1}{\exp[(\epsilon-\mu)/k_BT]+1} \tag{41}$$

其中化学势 $\mu(T)$ 是温度的函数，其物理意义是体系粒子数增加一个所需要的自由能：$\mu=\frac{\partial G}{\partial n}$，且当 $\epsilon=\mu$ 时，$f=0.5$。

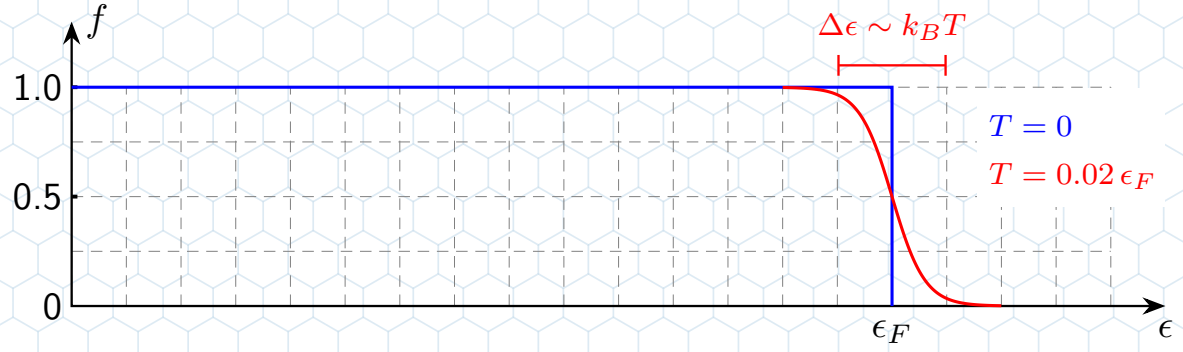


图 – 零温（蓝实线）和有限温度（红实线）下的费米–狄拉克分布曲线。

- $T=0\,\mathrm{K}$ 时费米–狄拉克分布变成阶梯函数（*Heaviside step function*）

$$H(\epsilon;\epsilon_F)=\begin{cases}1, & \epsilon\leqslant\epsilon_F\\ 0, & \epsilon>\epsilon_F\end{cases}$$

- $T=0\,\mathrm{K}$ 的化学势就是费米能（*Fermi energy*）

$$\mu(T=0)\equiv\epsilon_F \tag{42}$$

[7] 1926 年，恩里科 · 费米、保罗 · 狄拉克各自独立地在发表了有关这一统计规律的两篇学术论文。另据马克斯 · 玻恩（Max Born）说，P · 乔丹（Pascual Jordan）在 1925 年也对这项统计规律进行了研究，他称之为“泡利统计”，不过他并未及时地发表他的研究成果。狄拉克称此项研究是费米完成的，他称之为“费米统计”，并将对应的粒子称为“费米子”。—Wiki

❀ 式(41)关于能量的偏导为

$$-\frac{\partial}{\partial\epsilon}f(\epsilon;T)=\frac{1}{k_BT}\frac{e^{(\epsilon-\mu)/k_BT}}{[e^{(\epsilon-\mu)/k_BT}+1]^2} \tag{43}$$

式(43)在 $\epsilon=\mu$ 两边是对称的，且 $\int_{-\infty}^{\infty}[-\partial_\epsilon f(\epsilon;T)]\,\mathrm{d}\epsilon=1$

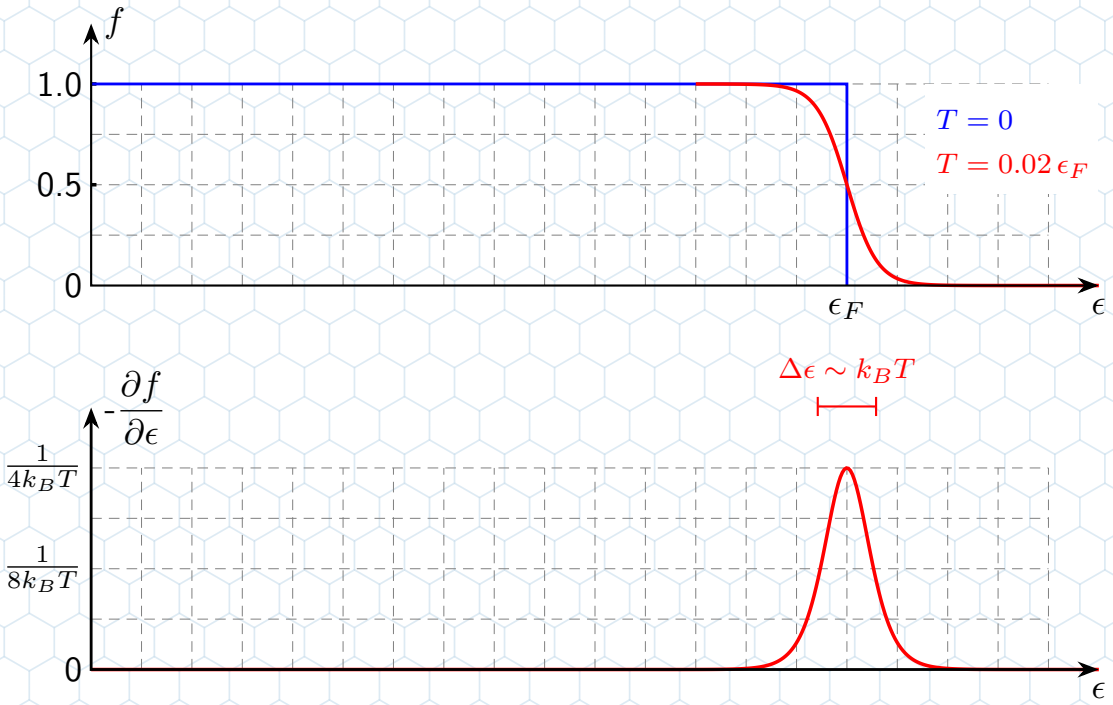


图 – 零温(蓝色实线)和 $T=0.02\,\epsilon_F$(红色虚线)时的费米–狄拉克分布函数(上图)以及 $T=0.02\,\epsilon_F$ 的费米–狄拉克分布函数梯度（下图）。在上小图中，两个曲线仅在能量尺度为 k_BT 的范围内有明显区别。注意，由于总粒子数不变时，化学势 μ 一般会随温度变化，这里因为 $k_BT/\epsilon_F\ll 1$，因此认为化学势随温度变化忽略不计 $\mu\approx\epsilon_F$。

费米—狄拉克分布

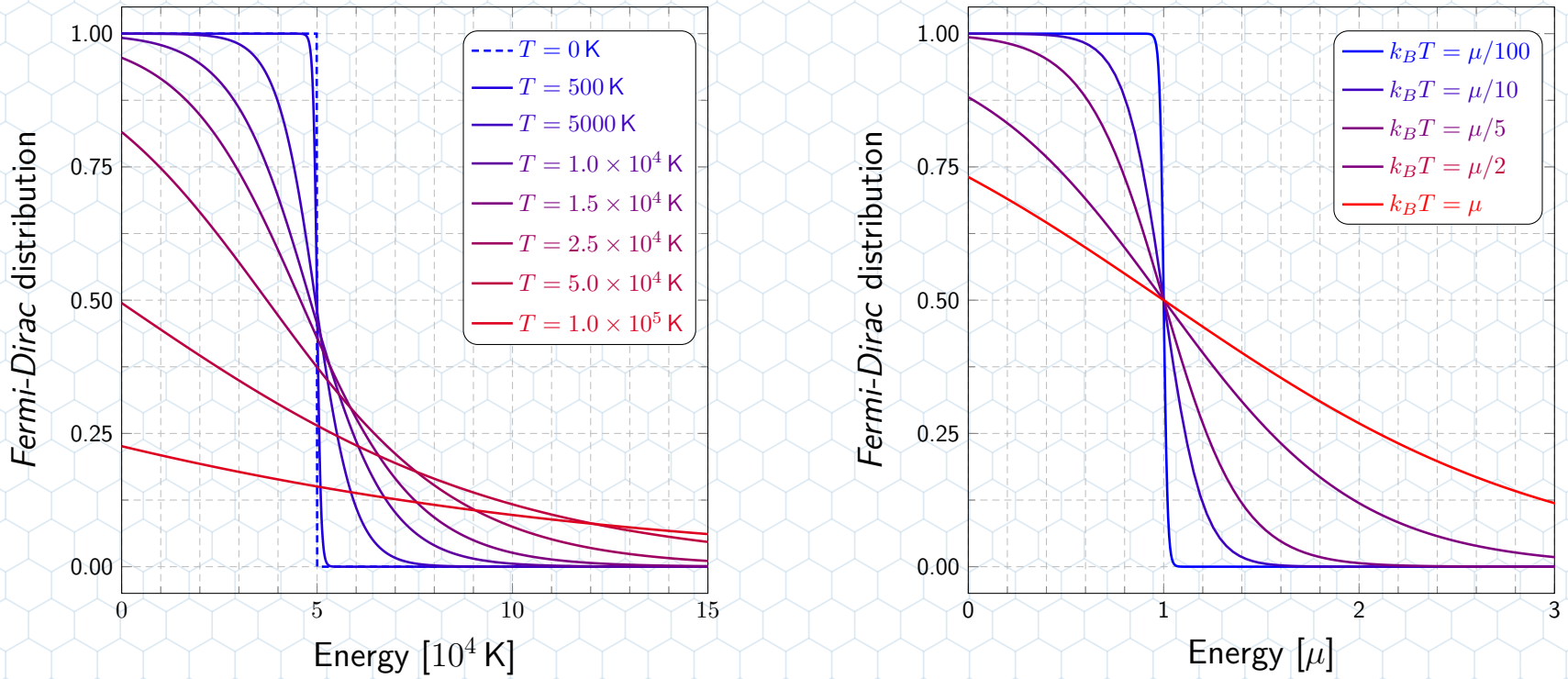


图 – 不同温度下的费米—狄拉克分布函数。左图：总的粒子数固定，即化学势 μ 随温度而变化 ($f(\mu) = 0.5$)，其中零温下费米能 $\mu_F = 5 \times 10^4$ K；右图：化学势 μ 为固定值。

几种统计分布的对比

❀ 当 $(\epsilon-\mu)\gg 1$ 时，费米–狄拉克分布和玻色–爱因斯坦分布趋近于麦克斯韦–玻尔兹曼分布。这种情况就是所谓的经典极限，对应于高温和低密度的情况。

$$\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_BT}\pm 1}\to e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \tag{44}$$

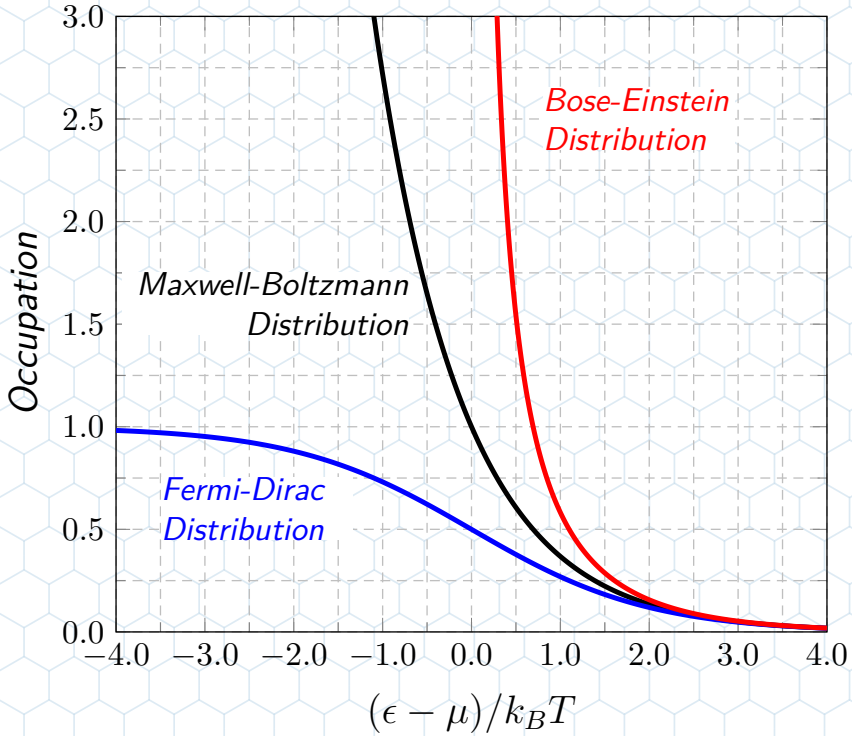


图 – 玻尔兹曼分布、费米—狄拉克分布以及玻色—爱因斯坦分布示意图。

☞ 低密度极限：当体系密度比较低时，费米能也比较小，甚至可以达到室温的量级 $\epsilon_F\sim k_BT$，在高能区域（几个 k_BT 的能量），很容易满足 $(\epsilon-\mu)/k_BT\gg 1$ 的条件。

☞ 高温极限：注意到化学势 μ 并不是常数，而是温度的函数 $\mu(T)$。三维体系中，在总粒子数不变的情况下，化学势随温度的升高而减小（后面我们会看到三维自由电子气 $\Delta\mu(T)\propto -T^2$）。

$$\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{k_BT}\right)\propto\exp\left(\frac{\epsilon-\epsilon_F}{k_BT}\right)\exp\left(\frac{-\Delta\mu}{k_BT}\right)\gg 1$$

索末菲展开（Sommerfeld Expansion）

- 索末菲展开（*Sommerfeld expansion*）是由阿诺德 · 索末菲发展的一种近似计算方法，专门用于计算在凝聚态物理和统计物理中出现的一类特定的积分。在物理中，这类积分表示的是采用费米–狄拉克分布计算的统计平均。

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} H(\epsilon)\, f(\epsilon;\mu)\, \mathrm{d}\epsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\epsilon)\, \mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 H'''(\mu) + \mathcal{O}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6 \tag{45}$$

其中，μ 为化学势，$f(\epsilon;\mu)$ 是费米–狄拉克分布（Fermi-Dirac distribution）：

$$f(\epsilon;\mu) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \tag{46}$$

- 注意，只有当 $H(\epsilon)$ 在 $\epsilon \to -\infty$ 时 $H(\epsilon) \to 0$，且 $\epsilon \to +\infty$ 时 $H(\epsilon)$ 的增长速度不快于任意多项式，我们才能使用式(45)。
- 索末菲展开中的第一项也可以进一步在零温费米能级 ϵ_F 附近做展开

$$\int_{-\infty}^{\mu} H(\epsilon)\, \mathrm{d}\epsilon \approx \int_{-\infty}^{\epsilon_F} H(\epsilon)\, \mathrm{d}\epsilon + [\mu - \epsilon_F]\, H(\epsilon_F) \tag{47}$$

目录

1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

化学势的温度依赖

❀ 假设总的电子数 N 不变，则化学势与温度的关系由下式决定

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\epsilon) f(\epsilon;\mu)\,\mathrm{d}\epsilon \tag{48}$$

直接套用索末菲展开，保留到温度的二次项，我们可以得到

$$N = \int_{-\infty}^{\mu} \rho(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \rho'(\mu) \tag{49}$$

$$\approx \underbrace{\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon}_{=N} + [\mu - \epsilon_F]\rho(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \rho'(\epsilon_F) \tag{50}$$

$$\Rightarrow \quad [\mu(T) - \epsilon_F]\rho(\epsilon_F) = -\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \rho'(\epsilon_F) \tag{51}$$

$$\Rightarrow \quad \mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\rho'(\epsilon_F)}{\rho(\epsilon_F)} \tag{52}$$

化学势的温度依赖

- 考虑到三维自由电子气的态密度 $\rho(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$，于是 $\rho'(\epsilon)/\rho(\epsilon) = \frac{1}{2}\epsilon^{-1}$，因此化学势随温度依赖关系最终可以写成

$$\mu(T) = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2\right] \tag{53}$$

$$= \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \tag{54}$$

- 可以看到，三维自由电子气的化学势随着温度的升高而降低。

- 考虑到有一般情况下 $k_B T/\epsilon_F \ll 1$，因此实际上化学势的变化量非常小。右图给出了按照索末菲展开得到的化学势式(54)与按照式(48)严格数值求解得到的值的对比，可以看到当温度 $k_B T \ll \epsilon_F$ 时，两者的结果符合地很好，而当温度进一步升高时，需要考虑索末菲展开中的高次项。

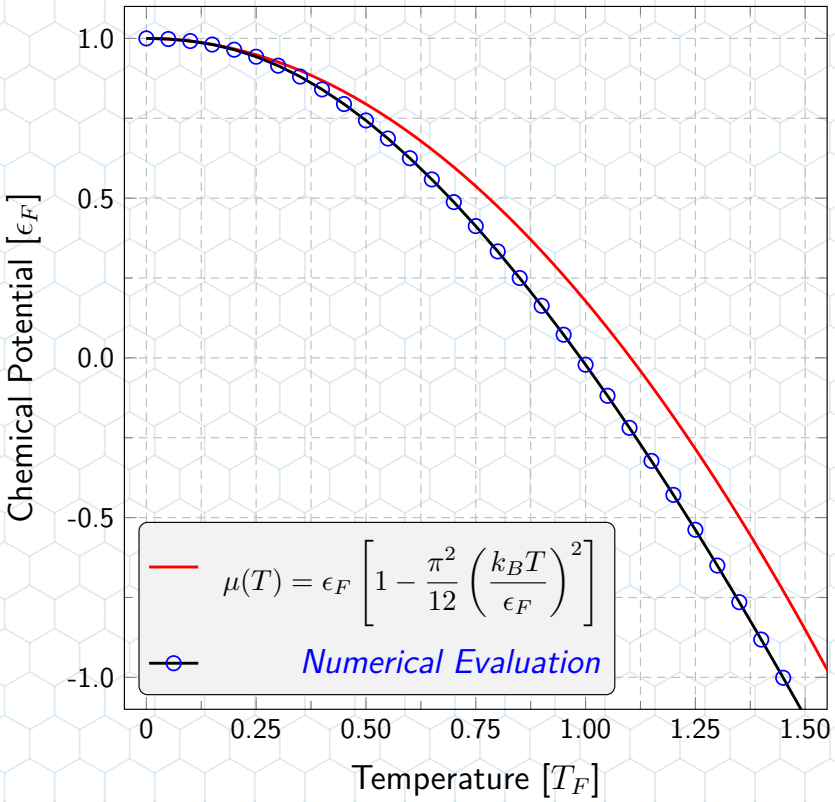


图 – 化学势 μ 与温度 T 的依赖关系，红色实线为索末菲展开到结果，蓝色空心圈为数值计算的结果。

化学势的温度依赖

- 我们可以定性理解式(54)。因为体系总粒子数不变，因此从费米面以下激发的电子数等于费米面以上的电子数，写成等式：

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon)[\underbrace{\Theta(\epsilon;\epsilon_F)}_{1} - f(\epsilon;\mu)]\,\mathrm{d}\epsilon$$

$$= \int_{\epsilon_F}^{\infty} \rho(\epsilon)[f(\epsilon;\mu) - \underbrace{\Theta(\epsilon;\epsilon_F)}_{0}]\,\mathrm{d}\epsilon$$

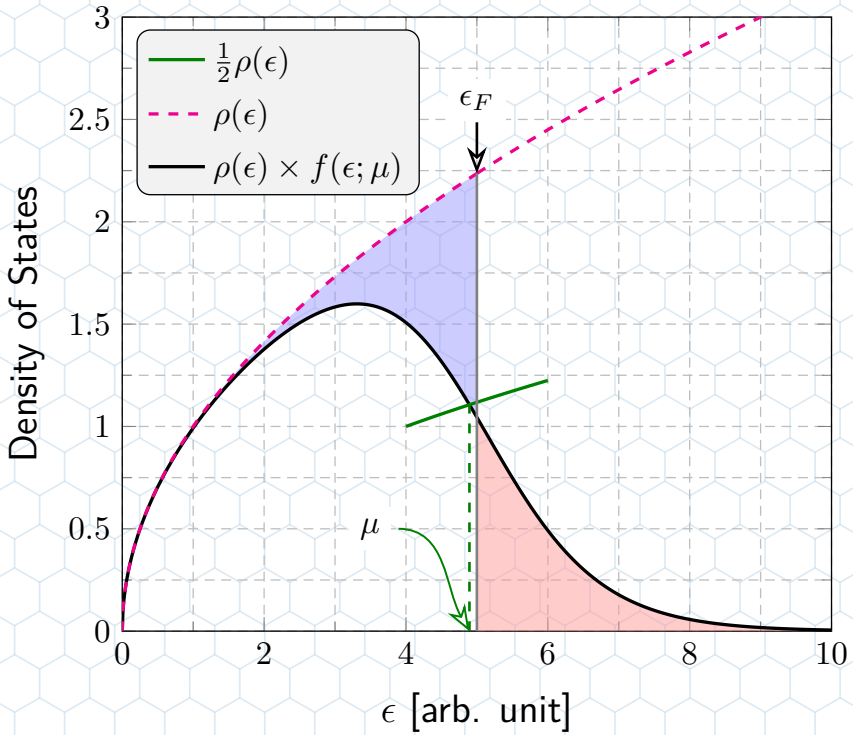


图 – 三维自由电子气态密度（虚线）以及态密度乘上费米–狄拉克分布曲线（实线），其中费米能 $\epsilon_F = 5.0$ a.u.，温度 $k_B T = 0.8$ a.u.，化学势 $\mu \approx 4.895$ a.u.。蓝色阴影的面积表示费米能以下被激发的电子数，应该等于费米能以上红色阴影的面积。图中用箭头表示了费米能和化学势的位置。

化学势的温度依赖

❀ 粒子数守恒要求：

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon)[1 - f(\epsilon;\mu)]\,\mathrm{d}\epsilon = \int_{\epsilon_F}^{\infty} \rho(\epsilon)[f(\epsilon;\mu)]\,\mathrm{d}\epsilon \tag{55}$$

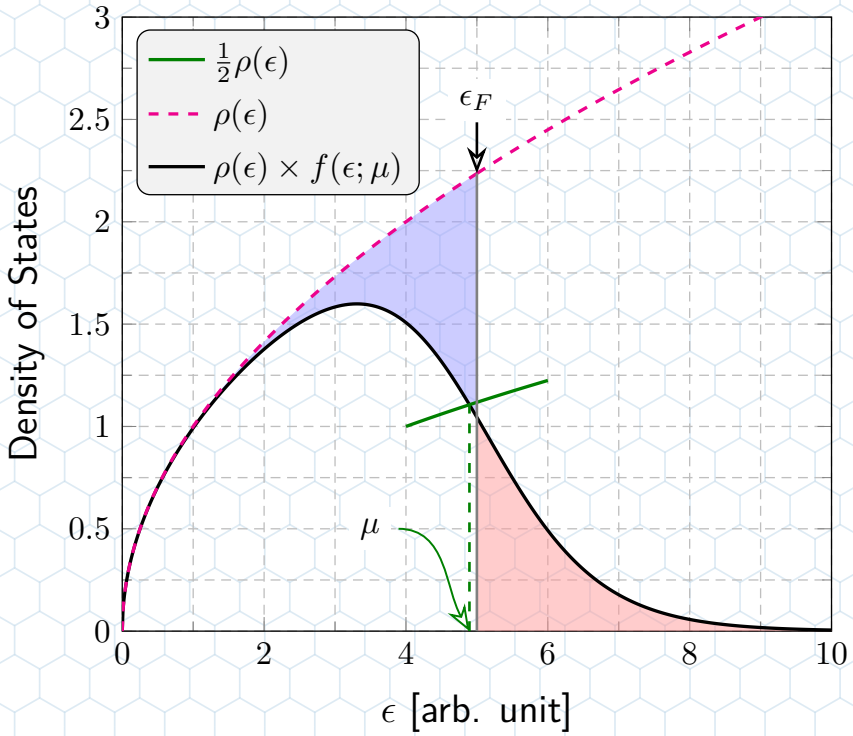


图 – 三维自由电子气态密度（虚线）以及态密度乘上费米–狄拉克分布曲线（实线），其中费米能 $\epsilon_F = 5.0$ a.u.，温度 $k_B T = 0.8$ a.u.，化学势 $\mu \approx 4.895$ a.u.。蓝色阴影的面积表示费米能以下被激发的电子数，应该等于费米能以上红色阴影的面积。图中用箭头表示了费米能和化学势的位置。

化学势的温度依赖

- 粒子数守恒要求：

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon)[1-f(\epsilon;\mu)]\,\mathrm{d}\epsilon = \int_{\epsilon_F}^{\infty} \rho(\epsilon)[f(\epsilon;\mu)]\,\mathrm{d}\epsilon \tag{55}$$

- 假设化学势不随温度变化，即 $\mu(T)=\epsilon_F$，由于 $1-f(\epsilon;\epsilon_F)$ 和 $f(\epsilon;\epsilon_F)$ 关于费米能级 ϵ_F 是对称的，而 $\rho(\epsilon)$ 在费米能级两侧不对称，从而导致式(55)不成立。

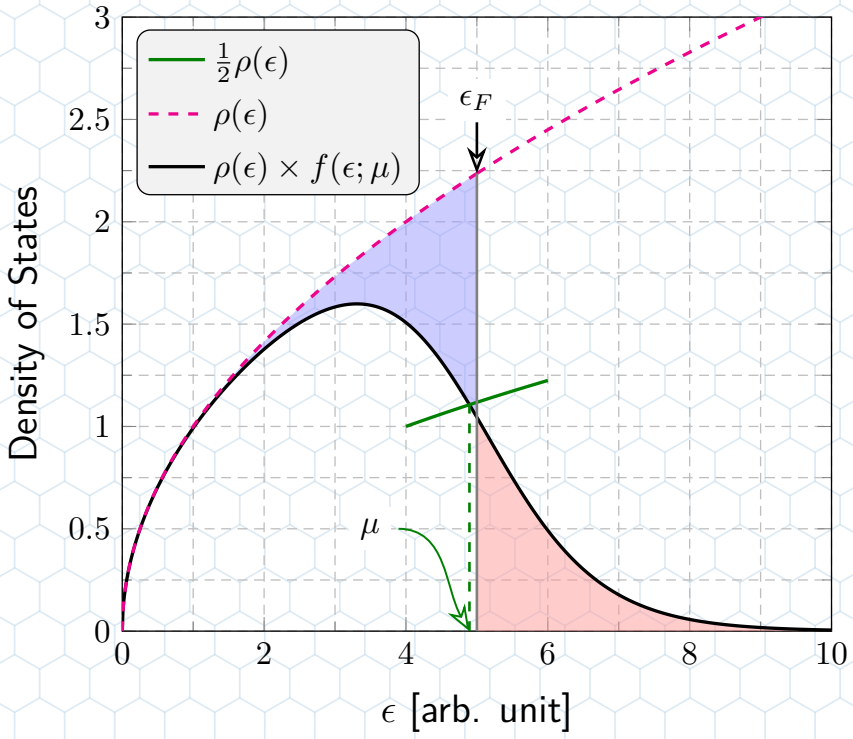


图 – 三维自由电子气态密度（虚线）以及态密度乘上费米–狄拉克分布曲线（实线），其中费米能 $\epsilon_F = 5.0$ a.u.，温度 $k_B T = 0.8$ a.u.，化学势 $\mu \approx 4.895$ a.u.。蓝色阴影的面积表示费米能以下被激发的电子数，应该等于费米能以上红色阴影的面积。图中用箭头表示了费米能和化学势的位置。

化学势的温度依赖

- 粒子数守恒要求：

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon)[1 - f(\epsilon;\mu)]\,\mathrm{d}\epsilon = \int_{\epsilon_F}^{\infty} \rho(\epsilon)[f(\epsilon;\mu)]\,\mathrm{d}\epsilon \tag{55}$$

- 假设化学势不随温度变化，即 $\mu(T) = \epsilon_F$，由于 $1 - f(\epsilon;\epsilon_F)$ 和 $f(\epsilon;\epsilon_F)$ 关于费米能级 ϵ_F 是对称的，而 $\rho(\epsilon)$ 在费米能级两侧不对称，从而导致式(55)不成立。
- 由于三维自由电子气的态密度 $\rho \propto \sqrt{\epsilon}$，也即费米能以下的态密度小于费米能以上的态密度，为了确保等式成立就要求 $\epsilon = \epsilon_F$ 处：$1 - f(\epsilon_F;\mu) > f(\epsilon_F;\mu)$，因此 $\mu(T) < \epsilon_F$。

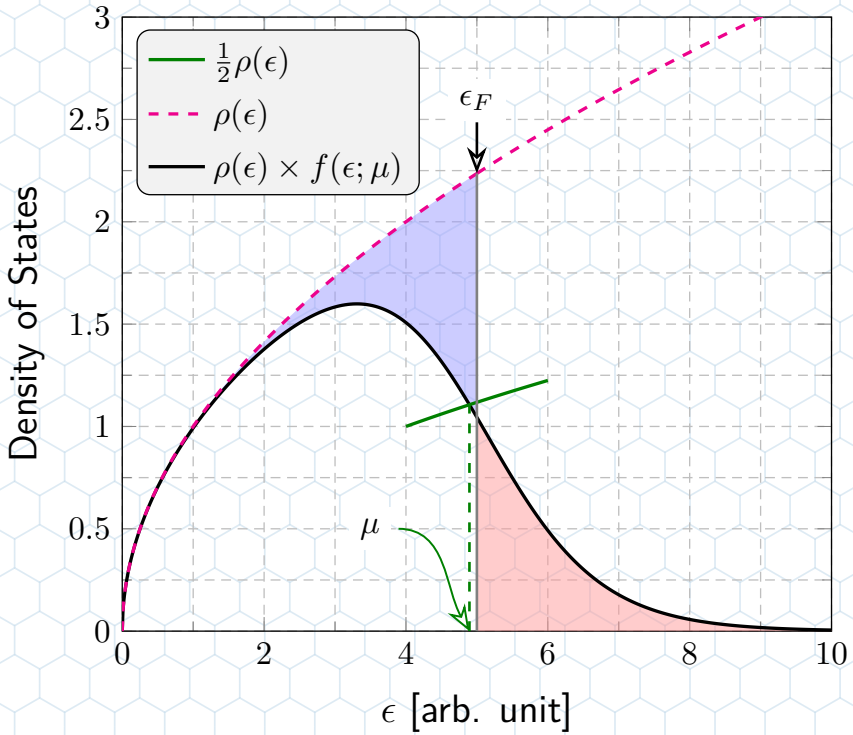


图 – 三维自由电子气态密度（虚线）以及态密度乘上费米–狄拉克分布曲线（实线），其中费米能 $\epsilon_F = 5.0$ a.u.，温度 $k_B T = 0.8$ a.u.，化学势 $\mu \approx 4.895$ a.u.。蓝色阴影的面积表示费米能以下被激发的电子数，应该等于费米能以上红色阴影的面积。图中用箭头表示了费米能和化学势的位置。

化学势的温度依赖

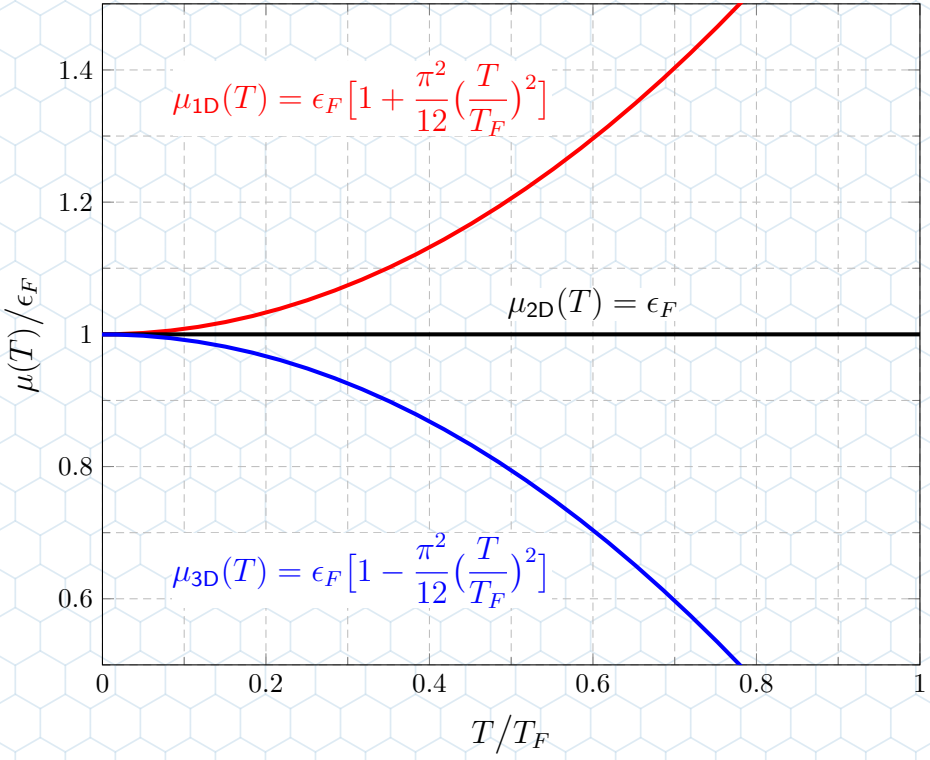


图 – 利用索末菲展开得到的低温下一维、二维和三维自由电子气的化学势随温度变化关系。

☞ 对于低维自由电子气，由于费米能级处的态密度梯度不一定大于零，化学势有可能不随温度变化（二维情况，$\rho'(\epsilon_F) = 0$），或者随温度上升而上升（一维情况，$\rho'(\epsilon_F) < 0$）。

二维自由电子气的化学势

- 二维自由电子气的态密度是常数，$\rho(\epsilon) = \frac{m}{\pi\hbar^2} \equiv \alpha$。根据粒子数守恒

$$n = \int_0^{\epsilon_F} \rho(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon = \int_0^{\infty} \rho(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}\,\mathrm{d}\epsilon \xrightarrow{y=\epsilon-\mu} \alpha \int_{-\mu}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta y}+1}\,\mathrm{d}y \tag{56}$$

$$\Rightarrow \quad \alpha\,\epsilon_F = \alpha \int_{-\mu}^{\infty} \frac{e^{-\beta y}}{e^{-\beta y}+1}\,\mathrm{d}y \xrightarrow{z=e^{-\beta y}} -\frac{\alpha}{\beta} \int_{e^{\beta\mu}}^{0} \frac{1}{z+1}\,\mathrm{d}z \tag{57}$$

$$\Rightarrow \quad \epsilon_F = \frac{1}{\beta}\ln[1+e^{\beta\mu}] = \frac{1}{\beta}\ln[e^{\beta\mu}(1+e^{-\beta\mu})] \tag{58}$$

- 于是，二维自由电子气化学势 $\mu(T)$ 与温度的关系为

$$\boxed{\epsilon_F = \mu + \frac{1}{\beta}\ln[1+e^{-\beta\mu}]} \tag{59}$$

- 当 $T \ll \mu$ 时，我们可以得到

$$\epsilon_F \approx \mu + k_B T e^{-\beta\mu} \quad \Leftarrow \quad \ln[1+x] \approx x \tag{60}$$

- 二维自由电子气化学势随温度变化的原因是因为能量有个下限，从而导致费米分布不能保持对称。

目录

1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

自由电子气总能量

❀ 自由电子气的总能量可以写成

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon\, \rho(\epsilon) f(\epsilon;\mu)\, \mathrm{d}\epsilon \tag{61}$$

利用索末菲展开，保留到温度的二次项

$$U = \int_{-\infty}^{\mu} \epsilon\, \rho(\epsilon)\, \mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left[\rho(\mu) + \mu\, \rho'(\mu)\right] \tag{62}$$

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon\, \rho(\epsilon)\, \mathrm{d}\epsilon}_{U_0} + \underbrace{\left[\mu - \epsilon_F\right] \rho(\epsilon_F)}_{-\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \rho'(\epsilon_F)}\, \epsilon_F + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left[\rho(\epsilon_F) + \epsilon_F\, \rho'(\epsilon_F)\right] \tag{63}$$

由三维自由电子气态密度 $\rho(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$，易得 $\epsilon\, \rho'(\epsilon) = \frac{1}{2}\rho(\epsilon)$，同时考虑式(51)，我们可以得到

$$U = U_0 - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \underbrace{\rho'(\epsilon_F)\, \epsilon_F}_{\frac{1}{2}\rho(\epsilon_F)} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left[\frac{3}{2}\rho(\epsilon_F)\right] \tag{64}$$

$$= \boxed{U_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2\, \rho(\epsilon_F)} \tag{65}$$

❀ 易得自由电子气的比热为

$$c_v(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \rho(\epsilon_F)\, T = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \frac{3}{2}\frac{n}{\epsilon_F}\, T = \frac{3}{2} n k_B \left[\frac{\pi^2}{3}\frac{T}{T_F}\right] \tag{66}$$

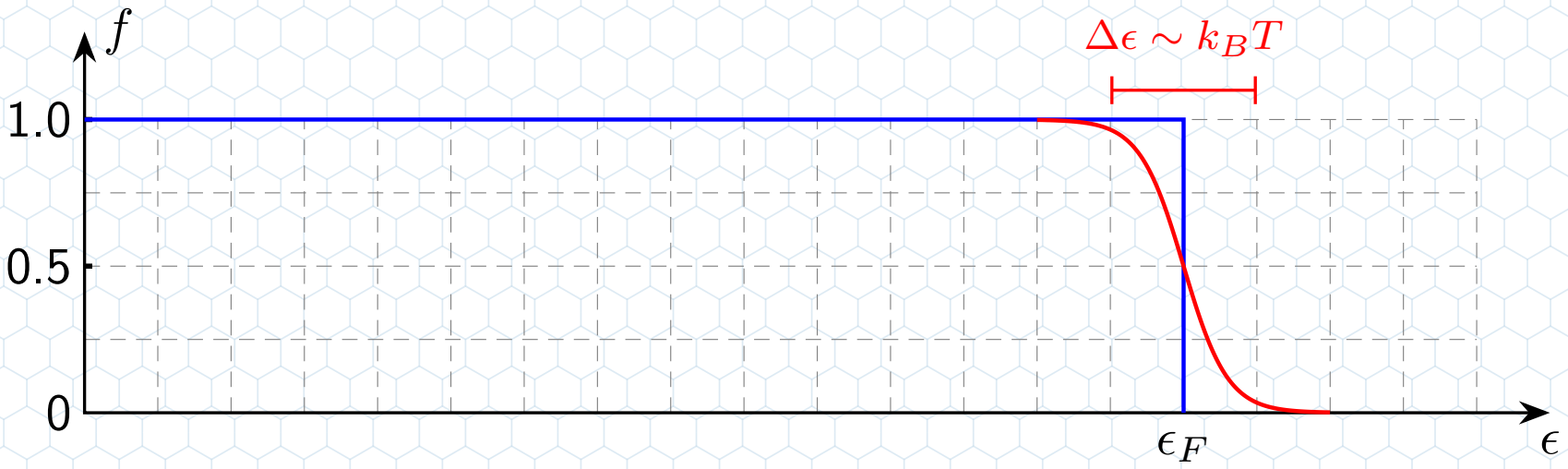


图 – 有限温度下的费米-狄拉克分布函数（红色虚线），费米面以下的电子被激发到费米面以上。

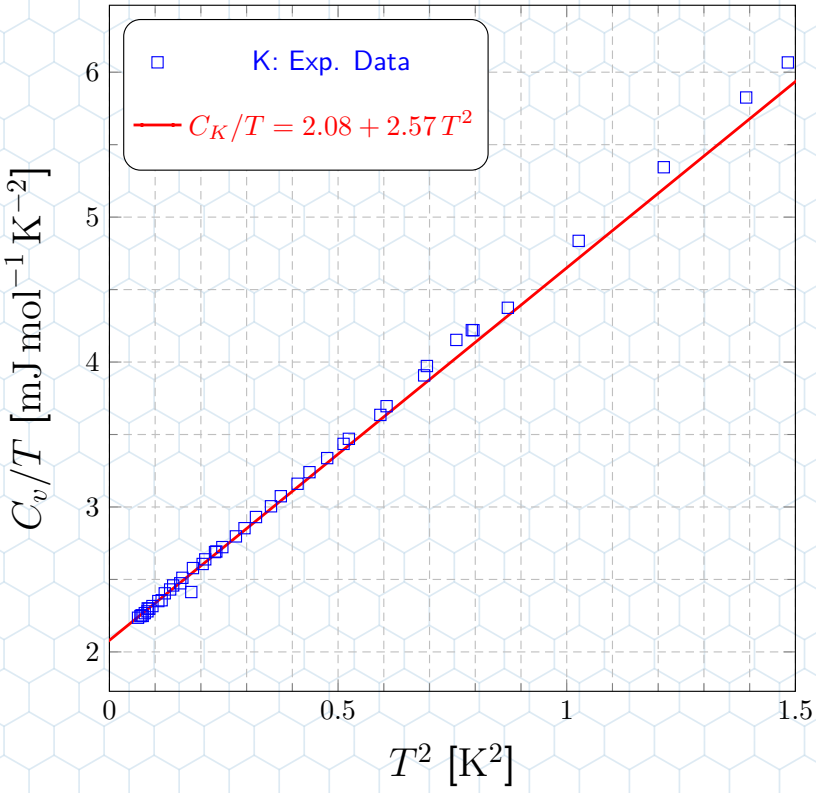
✍ 我们可以定性去理解式(66)：由于电子遵循费米–狄拉克统计，只有位于费米能附近 $\sim k_B T$ 能量范围的少数电子才能受到热激发，被激发的热电子数：$N_e \simeq g(\epsilon_F) \times k_B T$；根据能量均分定理，每个电子贡献的热激发能：$E_k = \frac{3}{2} k_B T$；于是总的热能：$U \simeq N_e \times E_k = \frac{3}{2}\, g(\epsilon_F)(k_B T)^2$；从而电子贡献的比热为：$c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3 k_B^2\, \rho(\epsilon_F)\, T$。

金属比热的实验结果

- 当温度 T 远低于德拜温度 Θ_D 和费米温度的情况下，金属的比热可以写成电子和声子两部分的贡献之和，即

$$C_v(T) = \gamma T + A T^3 \tag{67}$$

其中 γ 和 A 与材料相关。



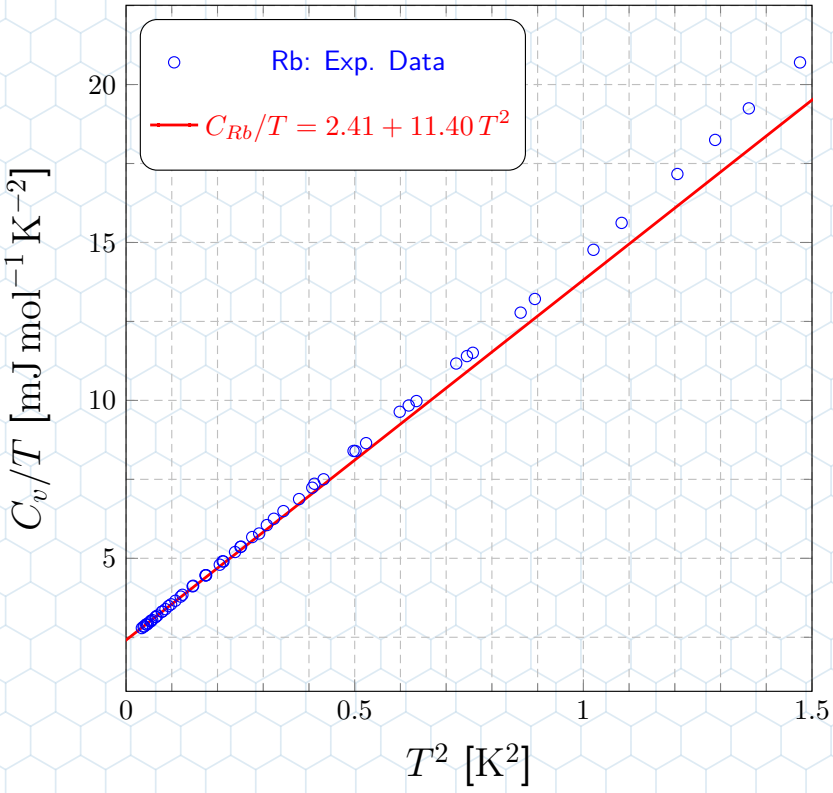


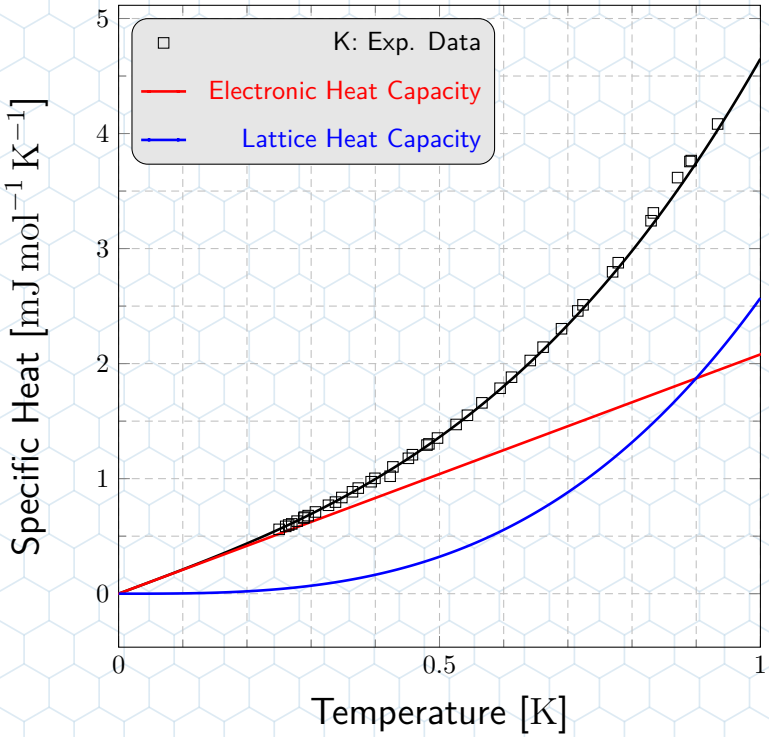
图 – 碱金属钾（左）和铷（右）的低温比热实验数据（蓝色）及其拟合结果（红线），原始数据取自文献 *Phys. Rev.*, **133**, A1370–A1377 (1964)，注意纵轴的单位以及 $3R = 24.9433\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$。

金属比热的实验结果

❀ 低温下，存在一个临界温度，在此温度以下，电子对热容贡献超过晶格

$$\gamma T_c = A T_c^3 \qquad \Rightarrow \qquad T_c = \sqrt{\frac{\gamma}{A}} = \sqrt{\left[\frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{1}{T_F}\right] / \left[\frac{12}{5}\pi^4 n k_B \frac{1}{\Theta_D^3}\right]} = \boxed{\sqrt{\frac{5\Theta_D^3}{24\pi^2 T_F}}}$$

✍ $\Theta_D \sim 10^2\,\mathrm{K}$，$T_F \sim 10^4\,\mathrm{K}$，因此对于简单金属 $T_C \sim 1\,\mathrm{K}$。



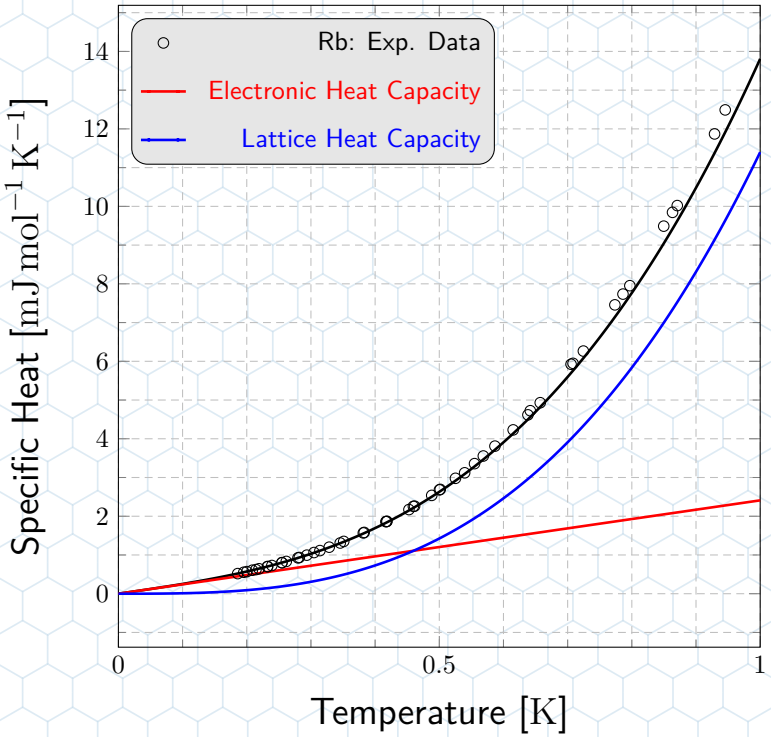


图 – 碱金属钾（左）和铷（右）的低温比热实验数据（蓝色）及其拟合结果（红线），原始数据取自文献 *Phys. Rev.*, **133**, A1370–A1377 (1964)。

金属比热的实验结果

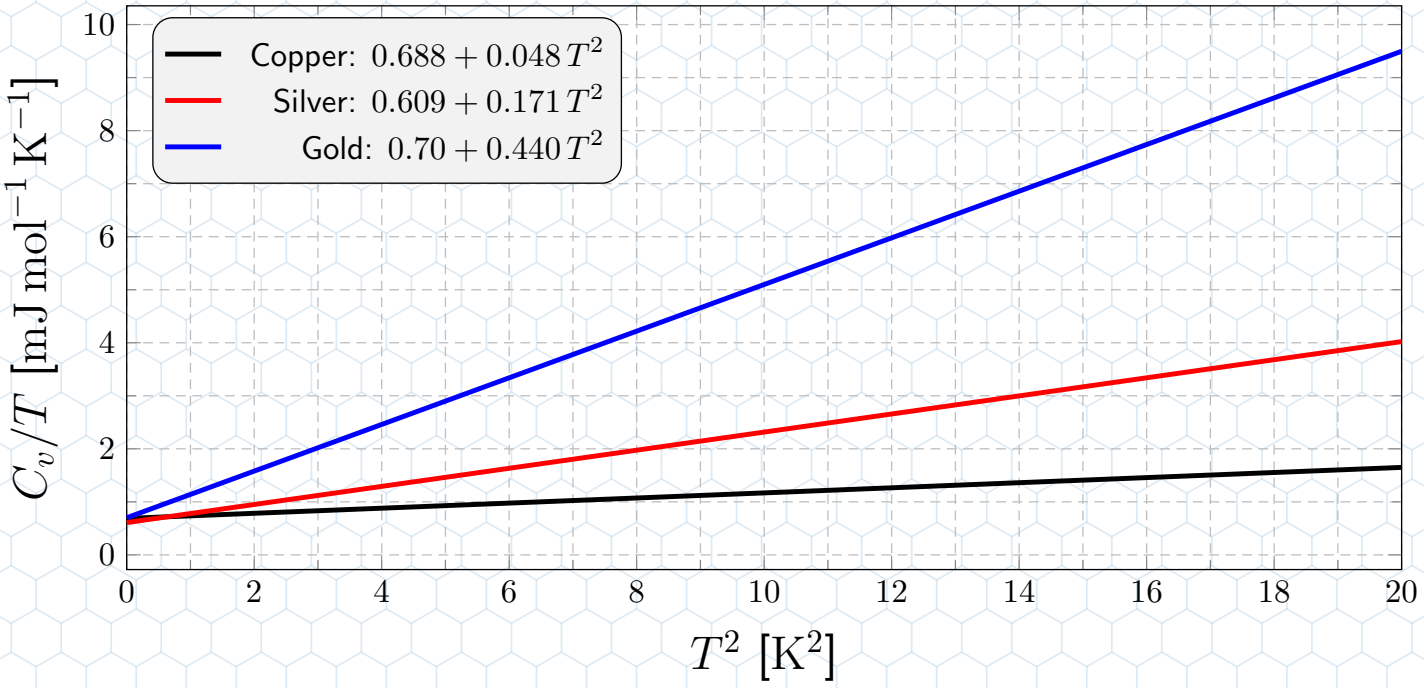


图 – 铜、银和金的低温比热，数据引自 *Phys. Rev.*, **98**, 1699 (1955) 。

☞ 显然，从上图中可以看出三种材料的德拜温度 $\Theta_D^{Au} < \Theta_D^{Ag} < \Theta_D^{Cu}$

索末菲参数（Sommerfeld Parameter）

❀ 低温电子比热的比例系数 γ 也被称为**索末菲参数（*Sommerfeld parameter*）**：

$$\gamma_{\text{free}} = \frac{\pi^2}{2} k_B^2 \frac{n}{\epsilon_F} = \frac{\pi^2}{2} k_B^2 n \Big/ \left[\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}\right] = \frac{\pi^2}{(3\pi^2)^{2/3}} \frac{k_B^2}{\hbar^2} n^{1/3} m \tag{68}$$

☞ 显然，**γ 正比于电子质量**。把金属钾的数据代进去，其中电子质量取自由电子质量 m_e

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{free}}^{\text{K}} &= \frac{\pi^2}{(3\pi^2)^{2/3}} \left[\frac{1.3806 \times 10^{-23}\,\text{J}\,\text{K}^{-1}}{1.0546 \times 10^{-34}\,\text{J}\,\text{s}}\right]^2 \times [1.4 \times 10^{28}\,\text{m}^{-3}]^{1/3} \times 9.11 \times 10^{-31}\,\text{kg} \\
&= 38.806\,\text{J}\,\text{m}^{-3}\,\text{K}^{-2} \\
&\Rightarrow 1000 \times \frac{38.806}{1.4 \times 10^{28}/6.022\,140\,857 \times 10^{23}} = 1.669\,\text{mJ}\,\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-2}
\end{aligned}$$

✍ 而实验测量得到的 $\gamma_{\text{exp}}^{\text{K}} = 2.08\,\text{mJ}\,\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-2}$。在实际应用中，将两者的比值称为**热有效质量（*thermal effective mass*）**：

$$\boxed{m_{\text{th}} \equiv \frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{free}}} m_e} \tag{69}$$

索末菲参数（Sommerfeld Parameter）

✍ 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。

	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Al
γ_{free}	0.749	1.094	1.668	1.911	2.238	0.500	0.992	1.511	1.790	1.937	0.912
γ_{exp}	1.630	1.380	2.080	2.410	3.200	0.170	1.300	2.900	3.600	2.700	1.350
m_{th}	2.176	1.261	1.247	1.261	1.430	0.340	1.310	1.919	2.011	1.394	1.480
	Ti	**Zn**	**Cu**	**Au**	**Ag**	**Ga**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Hg**	**Pb**
γ_{free}	1.290	0.753	0.505	0.642	0.645	1.025	0.948	1.233	1.410	0.952	1.509
γ_{exp}	1.470	0.640	0.695	0.729	0.646	0.596	0.688	1.690	1.780	1.790	2.980
m_{th}	1.140	0.850	1.376	1.136	1.002	0.581	0.726	1.371	1.262	1.880	1.975

图 – 一些金属的索末菲参数实验值 γ_{exp}、自由电子气计算值 γ_{free} 以及热有效质量 m_{th}。索末菲参数 γ 的单位为mJ mol^{-1} K^{-2}，而热有效质量的单位为自由电子质量 m_e。

✍ 一些金属化合物，比如 UBe_{13}、$CeAl_3$ 中，热有效质量高达上千，称为重费米子（*heavy fermion*）材料。

目录

1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

自由电子的顺磁磁化率

- 电子具有一个自旋磁矩 μ_B。

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2740 \times 10^{-24}\,\mathrm{J/T} \tag{70}$$

$$= 5.7884 \times 10^{-5}\,\mathrm{eV/T} \tag{71}$$

- 无外磁场时，自由电子的磁矩取向是随机的，因此自由电子没有宏观磁矩。
- 在外磁场中，自旋上下的电子会产生塞曼劈裂（*Zeeman splitting*），劈裂大小

$$\Delta E = 2\mu_B \cdot B \xrightarrow{B = 1.0\,\mathrm{T}} \approx 1.157\,676 \times 10^{-4}\,\mathrm{eV} \tag{72}$$

因此，电子磁矩趋于外场方向，显示宏观磁性，这就是金属的顺磁性。

- 这个模型下，金属的顺磁磁化率应该遵循居里定律 $\chi(T) \propto \frac{1}{T}$，即低温下应该有很大的磁化率。
- 然而，实验上观测到低温磁化率是个很小的常数，和温度无关。

自由电子气的顺磁磁化率

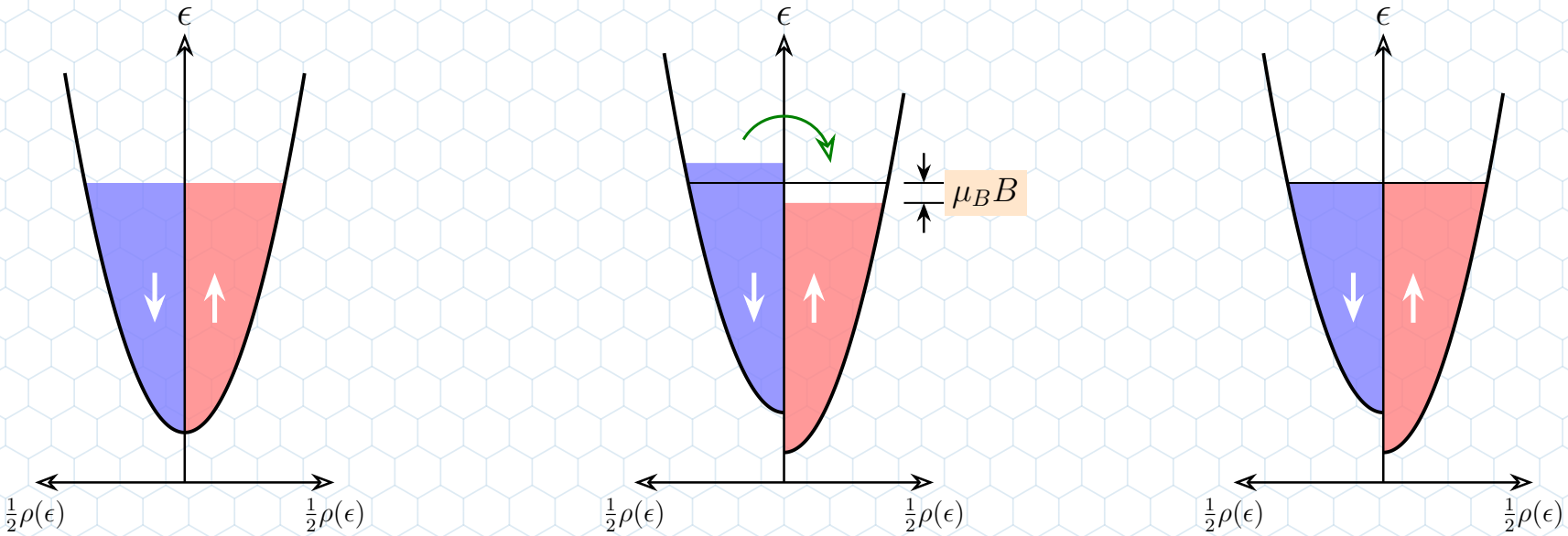


图 – 金属泡利顺磁性的物理机制示意图。

- 考虑 $T \ll T_F$ 的情况，此时 $\mu \approx \epsilon_F$

$$M = \frac{1}{2}\rho(\epsilon_F) \times \mu_B B \times 2\mu_B = \rho(\epsilon_F)\mu_B^2 B = \rho(\epsilon_F)\mu_0\mu_B^2 H$$

$$\Rightarrow \quad \chi = \frac{M}{H} = \rho(\epsilon_F)\mu_0\mu_B^2$$

- 泡利顺磁性：磁化率 χ 是与温度无关的常数 $\rho(\epsilon_F)\mu_0\mu_B^2$，对磁化率有贡献的是费米面附近的一小部分电子。

目录

1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

❀ 在德鲁德模型中，我们已经知道在直流电场下每个电子平衡时的平均动量增加了

$$\Delta\mathbf{p} = eE_0\tau \quad \Rightarrow \quad \Delta\mathbf{k} = \frac{eE_0\tau}{\hbar} \tag{73}$$

电导率表达式为

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = \frac{ne^2\tau}{m}E_0 \quad \Rightarrow \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{74}$$

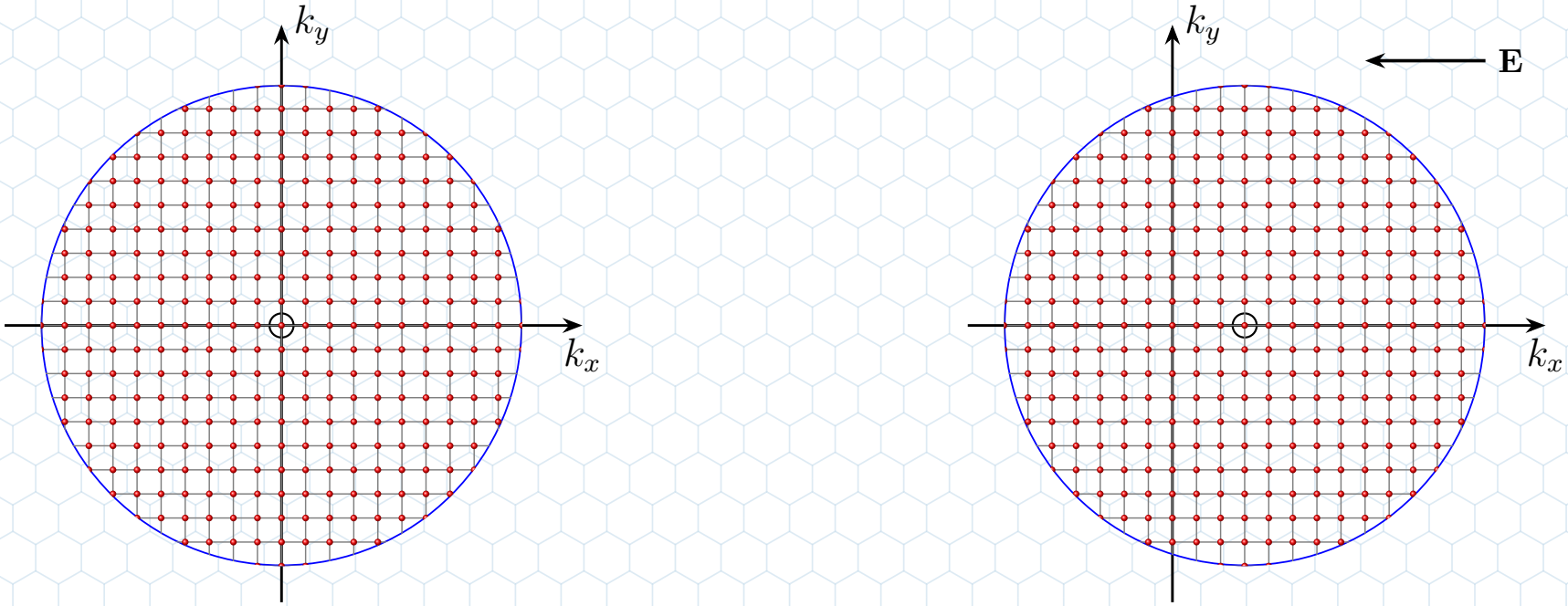


图 – $t = 0$ 时刻的费米球在 $\mathbf{k}$ 空间的分布（左）以及在直流电场下费米球在 $\mathbf{k}$ 空间的分布（右）。

- 电输运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，参与的电子数目正比于 $|\Delta\mathbf{k}|/k_F$。

$$j = e \times n\frac{|\Delta\mathbf{k}|}{k_F} \times v_F = ne\frac{eE_0\tau_F}{\hbar k_F}\frac{\hbar k_F}{m} = \frac{ne^2\tau_F}{m}E_0 \tag{75}$$

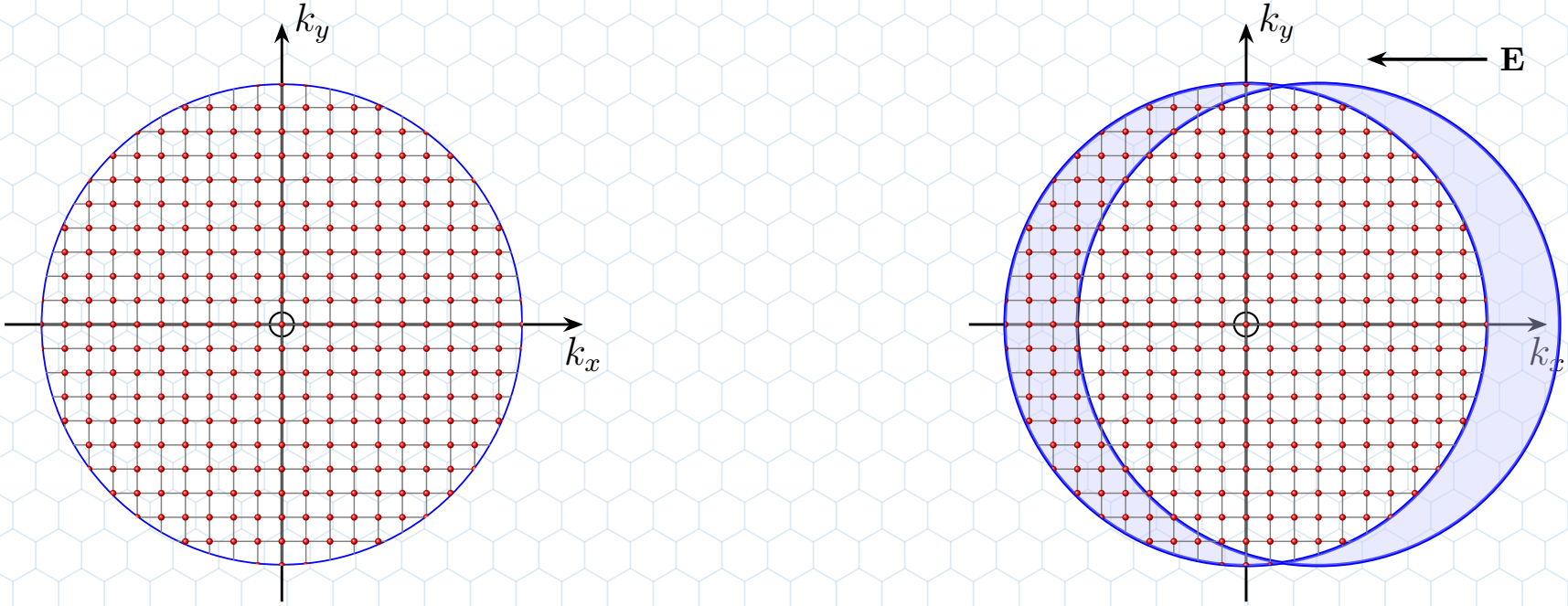


图 – $t = 0$ 时刻的费米球在 $\mathbf{k}$ 空间的分布（左）以及在直流电场下费米球在 $\mathbf{k}$ 空间的分布（右）。

- 索末菲模型下的电子热导形式与德鲁德模型的一样

$$\kappa = \frac{1}{3} v_F \ell C_v = \frac{1}{3} v_F^2 \tau C_v \tag{76}$$

- 因为参与输运的都是费米面附近的电子，因此速度应该用费米速度 v_F 代替。
- 于是，在索末菲模型下，Wiedemann-Franz 定律

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = [\frac{1}{3} v_F^2 \tau_F C_v] / [\frac{ne^2 \tau_F}{m} \times T] \tag{77}$$

$$= [\frac{1}{3} \frac{2\epsilon_F}{m} \tau_F \frac{\pi^2}{2} k_B^2 \frac{n}{\epsilon_F} T] / [\frac{ne^2 \tau_F}{m} \times T] = \boxed{\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2}} \tag{78}$$

$$\mathcal{L}_{\text{Sommerfeld}} = \frac{\pi^2}{3} \left[\frac{1.380\,648\,52 \times 10^{-23}}{1.602\,176\,620\,8 \times 10^{-19}} \right]^2 = 2.44 \times 10^{-8}\,\mathrm{W \cdot \Omega / K^2} \tag{79}$$

- 作为对比，德鲁德模型给出的 Lorenz 数为

$$\mathcal{L}_{\text{Lorentz}} = \frac{3}{2} \frac{k_B^2}{e^2} = \frac{3}{2} \left[\frac{1.380\,648\,52 \times 10^{-23}}{1.602\,176\,620\,8 \times 10^{-19}} \right]^2 = 1.11 \times 10^{-8}\,\mathrm{W \cdot \Omega / K^2} \tag{80}$$

德鲁德 vs. 索末菲模型

	Drude-Lorentz Model	Sommerfeld Model
Basic Assumptions	free-electron approx. independent-electron approx. relaxation-time approx.	
Statics	Maxwell-Boltzmann Distribution $f(\mathbf{v}) = \left[\frac{m_e}{2\pi k_B T}\right]^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m_e \mathbf{v}^2}{2k_B T}\right]$	Fermi-Dirac Distribution $f(\epsilon; T) = \frac{1}{\exp[(\epsilon-\mu)/k_B T]+1}$
Specific Heat	$C_v = \frac{3}{2} n k_B$	$C_v(T) = \frac{3}{n} n k_B \left[\frac{\pi^2}{3}\frac{T}{T_F}\right]$
Average Electron Energy	$\frac{3}{2} k_B T$	$\frac{3}{5}\epsilon_F$
Wiedemann–Franz law	$\mathcal{L}_{\text{Lorentz}} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2}\left[\frac{k_B}{e}\right]^2$ $= 1.11 \times 10^{-8}\,\mathrm{W}\cdot\Omega/\mathrm{K}^2$	$\mathcal{L}_{\text{Sommerfeld}} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left[\frac{k_B}{e}\right]^2$ $= 2.44 \times 10^{-8}\,\mathrm{W}\cdot\Omega/\mathrm{K}^2$

Thermal Conductivity $\Rightarrow$ $\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau C_v$, Electrical Conductivity $\Rightarrow$ $\sigma = \frac{n e^\tau}{m}$

表 – 德鲁德和索末菲模型的对比。

索末菲模型

Despite its numerous successes, serious failings were apparent in the Sommerfeld theory, even to Sommerfeld's own circle in Munich. Predictions often disagreed with experimental findings, for example, on the size and functional dependence of the resistivity, the magnetoresistance, and various thermoelectric and galvanomagnctic effects, such as the Hall effect. *The theory had no explanation of the electron mean free path*; Sommerfeld estimated it to be about 100 atomic separations in silver at room temperature, but did not inquire how the electrons managed to avoid the ions so successfully. More generally, *Sommerfeld does not seem to have asked why the ions did not influence the electrons between collisions, or why the effects arising from motion of the ions could be neglected.* As Bethe recalls, "he didn't even care terribly much why the electrons were free, which I thought was a very important thing to know." Neglect of the ions also disturbed other physicists, including Heisenberg and Frenkel. Schottky wrote to Sommerfeld that "to assume a field free condition inside a metal appears to me to be too specialized for the problem." *Sommerfeld was aware of these problems, but, as Peierls reflected recently, he was optimistic that in one way or another they would be resolved.*

— L. Hoddeson et al., "Out of the crystal maze", P. 104

謝謝

Thanks

目录

1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

目录

1. 量子自由电子论
   - 索末菲模型
   - 费米–狄拉克分布
   - 化学势的温度依赖
   - 电子气总能量、比热的温度依赖
   - 电子气顺磁磁化率
   - 电子电导、热导以及 Wiedemann-Franz 定律
2. 附录
   - 索末菲展开的推导

索末菲展开的推导

- 或者我们可以按照 Ashcroft/Mermin 书附录中的证明方法，首先利用分步积分把 I 写成

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} H(\epsilon)\, f(\epsilon;\mu)\, \mathrm{d}\epsilon = \int_{-\infty}^{\infty} K(\epsilon) \left(-\frac{\partial f(\epsilon;\mu)}{\partial \epsilon} \right) \mathrm{d}\epsilon \tag{81}$$

其中 $K(\epsilon)$ 和 $H(\epsilon)$ 满足以下关系

$$K(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} H(\tau)\, \mathrm{d}\tau \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\epsilon} K(\epsilon) = H(\epsilon) \tag{82}$$

费米–狄拉克分布关于能量的偏微分为

$$-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} = \frac{1}{k_B T} \frac{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T}}{[e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1]^2} \tag{83}$$

索末菲展开的推导

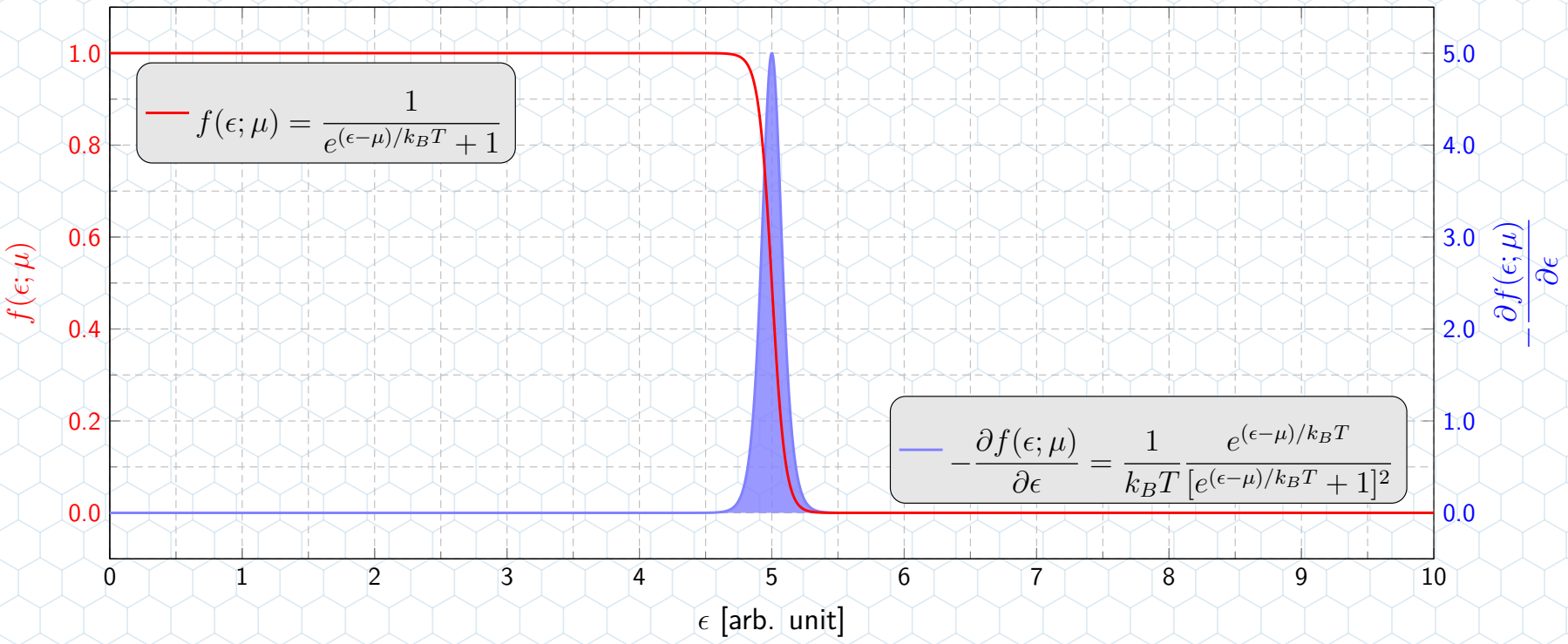


图 – 费米–狄拉克分布（红实线）以及其偏微分（蓝色色块），其中化学势 $\mu = 5.0$，温度 $k_BT = 0.01\mu$。

❀ 从上图可以看出，当 $k_BT \ll \mu$ 的时候，$-\dfrac{\partial f}{\partial \epsilon}$ 基本就在 μ 附近几个 k_BT 的能量范围内不为零。假设 $H(\epsilon)$ 在 μ 附近没有奇点，那么 $K(\epsilon)$ 就可以在 $\epsilon = \mu$ 附近用泰勒展开，即

$$K(\epsilon) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\epsilon-\mu)^n}{n!}\left[\frac{\mathrm{d}^n K(\epsilon)}{\mathrm{d}\epsilon^n}\right]_{\epsilon=\mu} \tag{84}$$

索末菲展开的推导

❀ 把式(84)代入式(81)，我们得到

$$I = K(\mu)\int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\partial f(\epsilon;\mu)}{\partial\epsilon}\,\mathrm{d}\epsilon + \sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{\mathrm{d}^n K(\epsilon)}{\mathrm{d}\epsilon^n}\right]_{\epsilon=\mu}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{(\epsilon-\mu)^n}{n!}\left(-\frac{\partial f(\epsilon;\mu)}{\partial\epsilon}\right)\mathrm{d}\epsilon \tag{85}$$

根据图20不难看出，$-\dfrac{\partial f}{\partial\epsilon}$ 关于 $\epsilon=\mu$ 对称，因此上式的求和只剩下 n 为偶数项。在上式中，我们进行变量替换 $x=(\epsilon-\mu)/k_BT$，同时考虑到式(82)，积分 I 转化成

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\mu} H(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon \times [f(-\infty)-f(\infty)] + \sum_{m=1}^{\infty}\frac{(k_BT)^{2m}}{(2m)!}\left[\frac{\mathrm{d}^{2m-1}H(\epsilon)}{\mathrm{d}\epsilon^{2m-1}}\right]_{\epsilon=\mu}\times\left[\int_{-\infty}^{\infty}\frac{x^{2m}e^x}{[e^x+1]^2}\,\mathrm{d}x\right] \\ &\approx \int_{-\infty}^{\mu} H(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_BT)^4H'''(\mu) \end{aligned} \tag{86}$$

上式利用了以下的积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{x^2e^x}{[e^x+1]^2}\,\mathrm{d}x = \frac{\pi^2}{3}; \qquad \int_{-\infty}^{\infty}\frac{x^4e^x}{[e^x+1]^2}\,\mathrm{d}x = \frac{7}{15}\pi^4 \tag{87}$$