高等固体物理 - 2
无相互作用电子气

Notes from P. Phillips (2012)

我们可以从无相互作用电子和声子的角度来理解金属的基本性质。例如，金属的低温比热是电子产生的温度 T 线性项和声子产生的与 T^3 成正比的项之和。这一结果源于无相互作用粒子的图像。非磁性杂质散射所限制的电导也可以用无相互作用电子气很好地描述。此外，从单电子能带理论的知识中，可以发现金属、绝缘体和半导体之间的本质区别。无相互作用模型的显著成功是自相矛盾的，因为电子和离子既有强烈的自相互作用，它们之间也有强烈的相互作用。在取得成功的同时，无相互作用模型也存在巨大的缺陷，最明显的是它无法描述内聚能、超导性、磁性等老问题，以及掺杂 Mott 绝缘体、Kondo 问题和分数量子 Hall 效应等新现象。我们首先回顾无相互作用电子气的物理原理，只有在开发出处理电子相互作用的方法后，才能阐明无相互作用模型如此有效的原因。

金属中的电子是自旋为 $\hbar/2$ 的量子力学粒子，服从 Fermi-Dirac 统计。单个电子的 Hamiltonian 为 $\hat{p}^2/2m$，其中 $\hat{\mathbf{p}}$ 为电子动量（算符），m 为电子质量。其本征态是 $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}/\sqrt{V}$ 形式的平面波，乘以一个自旋因子，其指定了电子自旋在方便轴（通常为 $\hat{z}$）上的投影，即 $\sigma/2$，其中 $\sigma=\pm1$；这里 V 是系统体积。N 个无相互作用电子的 Hamiltonian（算符）

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m} \tag{1}$$

就是各个粒子的动能之和。在这种情况下，本征态是被占据的单粒子平面波态的乘积。每个平面波态最多只能被一个给定自旋的电子占据。用分布函数 $f_{\mathbf{p}\sigma}$ 来标记这些本征态，如果单粒子动量-自旋态被占据则为 1，否则为 0。在基态中，最低的 $N/2$ 个单粒子态被自旋相反的电子双重占据。因此，在基态（温度 $T=0$），分布函数为

$$f_{\mathbf{p}\sigma}=\Theta\left(\mu_0-p^2/2m\right) \tag{2}$$

其中 $\Theta(x)$ 是海维塞德函数，$\Theta(x>0)=1$，否则为 0。这里的 μ_0 是零温电子化学势，在这种情况下就是 Fermi 能，即最高占据态的能量 p_{F}^2，其中 p_{F} 是电子的 Fermi 动量。Fermi 温度 T_{F} 等于 μ_0/k_{B}。

以 $f_{\mathbf{p}\sigma}$ 表示，电子总数为

$$N=\sum_{\mathbf{p},\sigma}f_{\mathbf{p}\sigma} \tag{3}$$

在基态，可以用积分来代替求和，并求得 $T=0$ 时的电子密度：

$$n_{\mathrm{e}}=\frac{N\left(T=0\right)}{V}=\frac{2}{V}\sum_{p<p_{\mathrm{F}}}=2\int_0^{p_{\mathrm{F}}}\frac{d\mathbf{p}}{\left(2\pi\hbar\right)^3}=\frac{p_{\mathrm{F}}^3}{3\pi^2\hbar^3} \tag{4}$$

粒子间的平均间距基本上就是包含单个电子的球体半径 r_{e}，

$$\frac{4\pi r_{\mathrm{e}}^3}{3}n_{\mathrm{e}}=1 \tag{5}$$

因此，根据式 (4)，粒子间距的尺度为

$$r_{\mathrm{e}}=\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{\hbar}{p_{\mathrm{F}}}=1.92\frac{\hbar}{p_{\mathrm{F}}} \tag{6}$$

与晶格间距相当。对于 $r_{\mathrm{e}}=1\mathbf{r}A$，发现 Fermi 速度 $v_{\mathrm{F}}=p_{\mathrm{F}}/m\approx\hbar/mr_{\mathrm{e}}\approx10^{8}\mathrm{cm/s}\approx c/300$，其中 c 是光速。（相对论效应对于基态电子的运动通常并不重要）。传统的方法是使用无量纲比率 $r_{\mathrm{s}}=r_{\mathrm{e}}/a_0$，其中 $a_0=\hbar^2/me^2$ 是 Bohr 半径；这个量可以衡量电子密度。致密极限对应 $r_{\mathrm{s}}\ll1$，稀疏环境对应 $r_{\mathrm{s}}\gg1$。在金属中，r_{s} 在 2 到 6 之间变化。事实上，铯是所有金属中最稀疏的一种。正是这个较大的 r_{s} 值导致了铯密度的不均匀性。还可以利用式 (4) 求解零温化学势

$$\mu_0=\left(3\pi^2\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}n_{\mathrm{e}}^{2/3} \tag{7}$$

对于钠，$\mu_0=3.1\mathrm{eV}$；通常在金属中，μ_0 在 1 到 5 eV 之间。

	Li	Na	K	Rb	Cs
r_{s}	3.25	3.93	4.86	5.2	5.62

系统的总能量是按单粒子能量 $\epsilon_{\mathbf{p}}=p^2/2m$ 加权的被占据态的总和：

$$E=\sum_{\mathbf{p},\sigma}\epsilon_{\mathbf{p}}f_{\mathbf{p}\sigma} \tag{8}$$

在 $T=0$ 时，能量为

$$E_0=\frac{p_{\mathrm{F}}^5V}{10m\pi^2\hbar^3}=\frac{3}{5}N\mu_0 \tag{9}$$

根据热力学关系 $P=-\left(\partial E/\partial V\right)_{T,N}$，可以得出基态压力 $P_0=2\mu_0n_{\mathrm{e}}/5$。这个量的量级为 10^6atm，完全来自粒子之间的排斥原理。

在有限温度下，我们定义了介于 0 和 1 之间的分布函数，用于测量单粒子态的平均占据。对于在化学势 μ 下处于平衡状态的系统，

$$f_{\mathbf{p}\sigma}=\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}}-\mu)}+1} \tag{10}$$

是 Fermi-Dirac 分布，其中 $\beta=1/k_{\mathrm{B}}T$。Fermi-Dirac 分布函数使给定能量和电子数下的熵最大化。一般来说，熵 S 由微观状态数 W 的对数给出，

$$S=k_{\mathrm{B}}\ln W \tag{11}$$

与系统的宏观热力学状态一致。对于电子问题，微观态以动量 $\mathbf{p}$ 为索引，占据数为 0 或 1。然而，分布函数 $f_{\mathbf{p}\sigma}$ 是所有动量态的光滑函数。为了构造这个函数，将动量态分组为单元，每个单元包含 g_i 个动量态和 n_i 个粒子。因为每个单元包含 g_i 个动量态，

$$\sum_i g_i\cdots=\sum_{\mathbf{p},\sigma}\cdots \tag{12}$$

对于第 i 个单元，n_i 个粒子在 g_i 个状态下的不同分布方式的数量由组合因子 $W_i = g_i!/n_i!\,(g_i - n_i)!$ 给出。对 W_i 应用 Stirling 近似

$$\ln N! \approx N\,(\ln N - 1) \tag{13}$$

得到

$$\begin{aligned}\ln W_i &\approx -\,n_i \ln \frac{n_i}{g_i} - (g_i - n_i)\ln \frac{g_i - n_i}{g_i} &(14)\\ &= -g_i\left[\frac{n_i}{g_i}\ln\frac{n_i}{g_i} + \left(1 - \frac{n_i}{g_i}\right)\ln\left(1 - \frac{n_i}{g_i}\right)\right] &(15)\end{aligned}$$

其中，n_i/g_i 是第 i 个单元中占据态的分数。事实上，$n_i/g_i = f_i$ 就是所寻求的光滑分布函数。如果我们把这个表达式代入 $\ln W_i$ 的方程，就会得到熟悉的熵的结果，

$$S = -k_{\mathrm{B}} \sum_{\mathbf{p},\sigma} \left[f_{\mathbf{p}\sigma}\ln f_{\mathbf{p}\sigma} + (1 - f_{\mathbf{p}\sigma})\ln(1 - f_{\mathbf{p}\sigma})\right] \tag{16}$$

其中利用式 (12) 将对单元的求和转换为对自旋和动量态的求和。为了得到分布函数，我们在粒子数和能量固定的约束条件下使熵最大化。将 $S - E/T + \mu N/T$ 对 $f_{\mathbf{p}\sigma}$ 求极值，发现

$$0 = \epsilon_{\mathbf{p}\sigma} - \mu - k_{\mathrm{B}}T \ln\left(f_{\mathbf{p}\sigma}^{-1} - 1\right) \tag{17}$$

这意味着 $f_{\mathbf{p}\sigma}$ 是式 (10) 中的 Fermi 分布函数。

现在根据热力学关系计算热容

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{18}$$

为了计算熵对温度的导数，要考虑熵的一般变分

$$\begin{aligned}\delta S &= -2k_{\mathrm{B}}\sum_{\mathbf{p}} \delta f_{\mathbf{p}} \ln\frac{f_{\mathbf{p}}}{1 - f_{\mathbf{p}}} = 2k_{\mathrm{B}}\sum_{\mathbf{p}} \delta f_{\mathbf{p}} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu}{k_{\mathrm{B}}T} &(19)\\ &= 2Vk_{\mathrm{B}}\int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}\delta f_{\mathbf{p}} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu}{k_{\mathrm{B}}T} &(20)\end{aligned}$$

与分布函数 $f_{\mathbf{p}\sigma}$ 有关。通过引入单位体积的单粒子态密度，可以进一步简化这一表达式

$$\begin{aligned}N(\epsilon) &= 2\int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}\delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{p}}) &(21)\\ &= \frac{1}{\pi^2\hbar^3}\int p^2 \frac{dp}{d\epsilon_{\mathbf{p}}}\delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{p}})\,\mathrm{d}\epsilon_{\mathbf{p}} &(22)\\ N(\epsilon_{\mathbf{p}}) &= \frac{mp}{\pi^2\hbar^3} &(23)\end{aligned}$$

这里的关键点在于单粒子态密度是动量的线性函数。这个量的等价写法是 $N(\epsilon_{\mathbf{p}}) = (dp/d\epsilon_{\mathbf{p}})\,(p^2/\pi^2\hbar^3)$。如果用态密度来重写 δS

$$\delta S = \frac{V}{T}\int d\epsilon_{\mathbf{p}}\delta f_{\mathbf{p}} N(\epsilon_{\mathbf{p}})\,(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu) \tag{24}$$

得到了一个积分，可以使用 Sommerfeld 展开进行求值。虽然这种展开是标准的，但还是要回顾一下。

0.0.1 Sommerfeld 展开

考虑形式如下的积分

$$I=\int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) h(\epsilon) \tag{25}$$

其中 $h(\epsilon)$ 是任意光滑函数，$f(\epsilon)=1/\left(e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1\right)$。对 I 进行分部积分：

$$I=\int_0^{\infty} f'(\epsilon) H(\epsilon) d\epsilon \tag{26}$$

其中

$$H=-\int_0^{\epsilon} h(x) dx \tag{27}$$

由于 $f'(\epsilon)$ 在化学势处有强烈的峰值，因此可以在 $\epsilon=\mu$ 附近用 Taylor 级数展开 H，

$$H(\mu)+(\epsilon-\mu)\left(\frac{\partial H}{\partial \epsilon}\right)_{\epsilon=\mu}+\frac{1}{2}(\epsilon-\mu)^2\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \epsilon^2}\right)_{\epsilon=\mu}+\cdots \tag{28}$$

由此得到一系列形式如下的积分

$$L_j=-\int_0^{\infty}(\epsilon-\mu)^j f'(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon \tag{29}$$

要计算。对于 $j=0$，$L_0=-f(\infty)+f(0)=1$。在其余的积分中，可以将下限替换为 ∞。令 $x=\beta(\epsilon-\mu)$，则有

$$L_j=\frac{1}{\beta^j}\int_{-\infty}^{\infty} x^j \frac{e^x}{\left(e^x+1\right)^2} dx \tag{30}$$

由于 j 为奇数时，被积函数为 x 的奇数，因此只有偶数 j 存在。L_j 的前几个值是

$$L_0=1 \tag{31}$$

$$L_2=\frac{\pi^2}{3}\left(k_{\mathrm{B}} T\right)^2 \tag{32}$$

$$L_4=\frac{7\pi^4}{15}\left(k_{\mathrm{B}} T\right)^4 \tag{33}$$

因此，系统地得到了 I 的级数展开：

$$I=\int_0^{\mu} h(\epsilon) d\epsilon+\frac{\pi^2}{6}\left(k_{\mathrm{B}} T\right)^2 h'(\mu)+\frac{7\pi^4}{360}\left(k_{\mathrm{B}} T\right)^4 h'''(\mu)+\cdots \tag{34}$$

对于与温度无关的函数 h，该展开的第一项与温度无关，因此在固定的 μ 下，

$$\int_0^{\infty} d\epsilon \delta f(\epsilon) h(\epsilon)=\frac{\pi^2}{3} h'(\epsilon=\mu) k_{\mathrm{B}}^2 T \delta T \tag{35}$$

是 $f_{\mathbf{p}}$ 随温度变化时的领头项。

现在回到低温熵的计算上来。我们要计算固定粒子数下熵的温度变分。首先计算固定 μ 的，然后证明这里可以忽略固定粒子数下化学势随温度的变化。如果现在将式 (35) 代入式 (24)，就会发现单位体积熵的变分，

$$\delta s=\frac{\pi^2}{3}k_{\mathrm{B}}^2N\left(\epsilon_{\mathrm{F}}\right)\delta T \tag{36}$$

是一个与温度无关的常数。单位体积的热容，

$$c_V=T\left(\frac{\delta s}{\delta T}\right)_V=\frac{\pi^2}{3}k_{\mathrm{B}}^2N\left(\epsilon_{\mathrm{F}}\right)T \tag{37}$$

是温度的线性函数。这一贡献完全来自传导电子。每个电子的贡献为

$$\frac{c_V}{n_{\mathrm{e}}}=\frac{\pi^2k_{\mathrm{B}}^2mT}{p_{\mathrm{F}}^2}=\frac{\pi^2}{2}k_{\mathrm{B}}\frac{T}{T_{\mathrm{F}}} \tag{38}$$

将这一结果与经典热容 $3k_{\mathrm{B}}/2$ 相比，发现量子力学值要小一个因子 $\pi^2T/3T_{\mathrm{F}}$。在金属中，只有一部分电子处于 Fermi 能级。比率 T/T_{F} 定义了 Fermi 能的 $k_{\mathrm{B}}T$ 内的这部分电子。电子越低于 Fermi 能，其对热容的贡献就越小。

可以利用 Sommerfeld 展开来证明，在低 T 条件下，化学势与密度和温度的函数关系为

$$\mu\left(n_{\mathrm{e}},T\right)=\mu\left(n_{\mathrm{e}},0\right)\left(1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)^2\right) \tag{39}$$

其中 $\mu\left(n_{\mathrm{e}},0\right)=\epsilon_{\mathrm{F}}$。这一结果的证明与推导熵的类似。从式 (39) 可以看出，固定 n_{e} 时化学势的一阶修正为 T^2 量级，因此在计算低温熵式 (36) 时可以忽略这一修正。