

Thus the history of solid-state physics in general, and of semiconductors in particular, is not so much about great men and women and their glorious deeds, as about the unsung heroes of thousands of clever ideas and skillful experiments—reflection of an age of organization rather than of individuality.

– Ernest Braun

本章介绍在 1900-1930 年发展出的一些重要的固体理论. 让我们假想我们回到 1900 年. 那时我们对物质世界的了解处在一个非常有意思的状态. 那时, 人们刚刚已经知道物质是由原子构成的, 发现电子并提出电子是原子的组成部分. 已经有了完整的热力学、经典统计力学和电磁学理论, 对物质的电学性质有初步的了解, 早期的能量量子化假说. 当时, 人们对晶体的微观结构已经有一些初步的猜测, 但是晶体结构的确立, 要等到 1913 年布拉格父子的 x 光衍射实验. 1925-1926 年, 基于矩阵力学和薛定谔方程的量子力学被提出. 那个时代的物理学家提出的早期理论, 已经能够较好地解释当时已知的许多实验现象, 提升了人们对固体材料的微观世界了解, 为固体物理学的发展奠定了基础.

虽然我们在历史的场景下讨论这些早期的成功理论, 这一章的主要内容和主要目的并不是回顾历史. 即便是在今天, 早期简单的模型和理论为许多问题的理解提供物理图像, 甚至可以提供数量级或者半定量估算, 在对很多实验的基本描述中, 非常有用. 那时引入的许多概念, 如弛豫时间、能带等等, 也是现代固体物理学基本语言的一部分. 通过对早期理论的学习, 我们在初步了解到一些在固体物理学中所关注的问题. 我们会发现, 我们往往会通过描述微观粒子 (如电子和原子核) 的运动, 导出关于固体宏观性质的理论, 包括热力学和输运性质等. 也会学习一些常用的概念, 例如 k 空间及其求和、能带色散关系、磁性、声子等等, 为进一步的学习奠定基础.

1.1 德鲁达的金属电子理论

即便是在远古时代, 人们就认识到金属是一类特别的物质. 比较确定的考古证据显示人们最早在公元前 5000 年掌握了熔炼铜的技术¹, 开启了铜器时代. 另一些考古证据显示, 在公元前 14 世纪的商代中期, 人们已经掌握了铁的冶炼方法². 金属具有优越的力学性质和可延展性, 可以用来锻铸工具, 给当时的人们带来技术革新. 金属还展示不同颜色的光泽, 是电和热的良导体. 事实上, 1799 年伏打制作伏打电堆时, 就用铜、银或者锌制作电极或者电线, 说明人们已经知道金属可以传导电荷. 十九世纪 20 年代, 安培定律和欧姆定律被提出, 说明人们对电流已经有非常深入的认识了. 然而在微观层面上, 金属中的电流是什么, 是由什么微观粒子的运动造成的, 人们并不清楚.

1897 年, 约瑟夫·汤姆孙通过观测阴极射线在电场下的偏转, 认为阴极射线管中的稀薄气体释放出带电粒子, 提出电子是组成原子的一部分.³这对人

1.1 德鲁达的金属电子理论	1
(1) 直流电场中的电子	3
(2) 交流电场中的电子和等离子震荡	4
(3) 电场和磁场中的电子	6
(4) 热输运	7
1.2 索末菲的自由电子气体模型	8
(1) 自由电子气	8
(2) k -空间求和与积分	10
(3) 电子气的热学性质	13
(4) 电子气的顺磁性	14
1.3 固体的原子比热	16
(1) 爱因斯坦的固体	17
(2) 德拜的理论	18
1.4 早期理论的局限	20

1: Radivojevic et al. J. Archaeol. Sci. 37 2775 (2010)

2: 陈建立等. 《文物》9(8), 45 (2012).

3: 汤姆孙当时称之为 corpuscle, 后来人们才称之为电子 electron.

4: Paul Drude. 发音大概是 [ˈdruːda]

们对物质的认识带来了极为深刻的影响. 特别地, 在固体物质中传导电流的微观粒子是不是电子呢? 在 1900 年, 德国物理学家保尔·德鲁达⁴基于玻尔兹曼的经典气体的动理学理论, 提出了关于带有电荷的电子气体在金属中的运动理论. 德鲁达的理论不依赖于对金属的微观结构的详细了解, 而后者在当时人们还缺少微观的了解 (下一章中我们会详细讨论). 德鲁达的理论非常的成功, 对金属导电性提供了第一个微观理论. 时至今日, 仍然为我们提供了对金属中电子传导的图像理解和简便的估算.

德鲁达的理论中, 电子是带电的经典气体粒子. 也就是说, 电子具有电荷 $-e$, 不考虑其量子效应. 在此基础上, 德鲁达引入三个对金属中电子运动的基本设定:

(1) 在大多数时候, 电子-电子以及电子-离子相互作用被忽略不计. 在外加的电磁场作用下, 电子会在电磁力作用下按照牛顿力学做经典运动.

(2) 自由运动的电子会有一些的几率发生碰撞, 连续两次碰撞的平均时间间隔称为弛豫时间 τ . 在气体的动理学理论中, 碰撞事件可以瞬间改变粒子的动量. 德鲁达认为, 碰撞事件主要来自于电子被离子所散射. 从今天的观点来看, 确实电子-电子散射在一般的金属传导中是最不重要的. 然而把电子的碰撞归结为离子散射也不准确, 那是后话. 目前我们只要认定在金属中的电子会发生某种碰撞即可.

(3) 在经历一次碰撞事件后, 电子会在瞬间和它的环境达成热平衡. 也就是说, 碰撞后被散射的电子的速度与碰撞前的状态无关, 其分布只决定于碰撞事件附近的局域温度. 在没有外场时, 处于平衡状态的金属中的电子永不停息地向不同方向做热运动, 然而这并不会引起宏观的电流, 因此可以推断平衡态的电子的平均速度为零.

德鲁达的理论将电子的输运过程视为随机过程, 因为散射是随机事件, 其中基本的问题是: 假设在 t 时刻, 电子的动量为 \mathbf{p} , 那么在 $t + dt$ 时刻, 电子的动量是多少? 根据上面的基本设定 (2), 我们所知道的是碰撞发生的频率或者在某时间段上碰撞发生的几率. 因此当我们谈及电子的动量或者速度时, 严格讲我们说的是电子的平均动量或者速度, 也就是对随机事件平均后的期望值.

在 t 到 $t + dt$ 这段时间里, 如果电子没有发生散射, 其速度由外力 \mathbf{f} 加速, 动量为 $\mathbf{p} + \mathbf{f}dt$; 与之相应, 发生了散射, 其平均速度变为零. 根据弛豫时间 τ 的定义, 在 t 到 $t + dt$ 这段时间里, 电子发生散射的几率为 dt/τ . 于是我们得出

$$\mathbf{p}(t + dt) = (1 - dt/\tau)(\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}dt) + (dt/\tau)\mathbf{p}_{\text{eq}}. \quad (1.1)$$

按照假设 (3), $\mathbf{p}_{\text{eq}} = \mathbf{0}$, 由此我们得到运动方程

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{f} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}. \quad (1.2)$$

我们看到, 如果外力为零, 则 $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(0) \exp(-t/\tau)$, 电子的平均速度会弛豫到零.

(1) 直流电场中的电子

我们通常引入电导率张量, 来描述物质中电流密度和外加电场这两个矢量的线性关系⁵

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \tag{1.3}$$

电流密度是单位面积上穿过的电流, $\mathbf{j} = I/A$. 根据欧姆定律, $I = V/R = EL/R$, 所以, 电导率是 $\sigma = L/AR$. 我们也可以定义材料的电阻率

$$\rho = \sigma^{-1}, \mathbf{E} = \rho \mathbf{j}. \tag{1.4}$$

电导率和电阻率是材料的内禀性质, 不依赖于所测量样品的几何形状和尺寸.

设导体中的电子密度为 n , 以平均速度 $\langle \mathbf{v} \rangle$ 做定向运动, 则会形成平行于 \mathbf{v} 方向的电流. 在 dt 时间内, 电子前进的距离为 $\mathbf{v}dt$, 那么穿过面积 A 的电量为 $-nevAdt$, 则电流密度为

$$\mathbf{j} = -en\langle \mathbf{v} \rangle, \tag{1.5}$$

这里的 n 是电子的密度. 在直流情形下, 电子做匀速定向运动, 则 $\dot{\mathbf{p}} = 0$. 那么根据方程 (1.2), 电子的平均运动速度为

$$\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}, \tag{1.6}$$

由此立刻可以得到导体的直流电导率为

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}. \tag{1.7}$$

这里用下标 0 标记直流 (零频) 的情况.

如果我们测量材料的电导率, 并且知道电子的密度, 则可以推算弛豫时间. 在下表中, 我们看到在室温这些单质金属的电阻率大概在 $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 数量级⁶. 我们可以估算金属的中电子的弛豫时间的数量级. 原子的半径大概是 3 埃, 对于碱金属每个原子有一个价电子, 因此我们可以假设平均每个电子的体积是半径为 3 埃的球体积

$$n \sim \frac{3}{4\pi(3.0 \times 10^{-10} \text{m})^3} \approx 8.84194 \times 10^{27} \text{m}^{-3}$$

使用电子的静质量 $9.10938 \times 10^{-31} \text{kg}$, 典型电阻率 $\rho \sim 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 有

$$\tau \sim \frac{(10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})(9.10938 \times 10^{-31} \text{kg})}{(8.84194 \times 10^{27} \text{m}^{-3})(1.60218 \times 10^{-19} \text{C})^2} \approx 4.0 \times 10^{-14} \text{s}.$$

事实上, 金属电子在室温下典型的弛豫时间在 $10^{-15} \sim 10^{-14}$ 秒数量级, 与上面的估算相符.

如果我们知道传导电流的电子的平均运动速度, 设为 v , 我们可以引入平均自由程⁷

$$\ell_F = v\tau, \tag{1.8}$$

5: 一般来说电导率是张量. 由于电子气体具有旋转不变性, 可以认为电导率是旋转不变的, 也就是一个标量.

Table 1.2
ELECTRICAL RESISTIVITIES OF SELECTED ELEMENTS*

ELEMENT	77 K	273 K	373 K	$\frac{(\rho/T)_{373 \text{ K}}}{(\rho/T)_{273 \text{ K}}}$
Li	1.04	8.55	12.4	1.06
Na	0.8	4.2	Melted	
K	1.38	6.1	Melted	
Rb	2.2	11.0	Melted	
Cs	4.5	18.8	Melted	
Cu	0.2	1.56	2.24	1.05
Ag	0.3	1.51	2.13	1.03
Au	0.5	2.04	2.84	1.02
Be		2.8	5.3	1.39
Mg	0.62	3.9	5.6	1.05
Cd		3.43	5.0	1.07
Sr	7	23		
Ba	17	60		
Nb	3.0	15.2	19.2	0.92
Fe	0.66	8.9	14.7	1.21
Zn	1.1	5.5	7.8	1.04
Co	1.6	6.8		
Hg	5.8	Melted	Melted	
Al	0.3	2.46	3.55	1.06
Ga	2.75	13.6	Melted	
In	1.8	8.0	12.1	1.11
Tl	3.7	15	22.8	1.11
Sn	2.1	10.6	15.8	1.09
Pb	4.7	19.0	27.0	1.04
Bi	35	107	156	1.07
Sb	8	39	59	1.11

* Resistivities in microhm centimeters are given at 77 K (the boiling point of liquid nitrogen at atmospheric pressure), 273 K, and 373 K. The last column gives the ratio of ρ/T at 373 K and 273 K to display the approximate linear temperature dependence of the resistivity near room temperature.
Source: G. W. C. Kaye and T. H. Laby, *Table of Physical and Chemical Constants*, Longmans Green, London, 1966.

6: 微欧姆厘米. 在单位中希腊字母 μ (读音“谬”) 通常是 micro 的缩写, 意为 10^{-6} .

7: mean-free path

8: *Nature Materials* 20, 632-637 (2021).

平均自由程描述电子在连续两次碰撞之间自由传播的平均距离. 由于德鲁达模型考虑的电子为经典粒子, 可以使用能均分定理 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$ 得到电子运动的平均速度约为 1.2×10^5 m/s. 这样可以估算出电子的平均自由程在 $1 \sim 10$ Å, 正好是原子间距的尺度. 由此我们会自然的推测, 运动的电子主要是受到固体中的离子散射, 这也是德鲁达最初的猜测. 然而, 人们发现实际电子的运动速度比经典的估计快一个数量级, 在高质量的二维电子气中, 电子的弛豫时间可以高达 10^{-8} 秒,⁸ 比平均原子间距大了 5 个数量级. 必须要指出, 完美晶体材料中的电子实际上会在晶体中自由传播, 并不会如德鲁达所设想那样频繁地被离子所散射.

虽然德鲁达模型缺少对微观碰撞精确描述, 而且关于弛豫时间有数量级的错误, 德鲁达模型依然非常成功, 时至今日, 仍然被广泛地用来定性理解金属中的电子输运现象.

(2) 交流电场中的电子和等离子震荡

现在考虑交变电场的稳态电流响应. 我们假设均匀的交变电场

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + E^*e^{i\omega t} \quad (1.9)$$

解释一下我们使用的记号习惯: 这里 $E(t)$ 和 E 是不同的物理量, 物理的电场 $E(t)$ 是时间的实函数, 而 E 是一个不依赖时间的复数. 在稳态过程中, 体系的物理量 (如电流、动量等) 也按同样的频率振荡, 所以也可以写成类似的形式. 则对应的纵向电流为

$$j(t) = je^{-i\omega t} + \text{c.c.} = \sigma Ee^{-i\omega t} + \text{c.c.} \quad (1.10)$$

9: complex conjugate.

其中 c.c. 表示加号前面一项的复共轭,⁹ 这里即是 $j^*e^{i\omega t}$. 注意在频域对时间的导数可以写作: $\partial_t \rightarrow -i\omega$, 则由公式 (1.2) 可得

$$-i\omega p = -eE - \frac{p}{\tau} \quad (1.11)$$

求解得出电子运动速度, 可以知道电流为 $j = -enp/m$. 所以, 交流电导率为

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (1.12)$$

如果电场并非均匀的, 但是在空间上变化足够的缓慢, 也就是说如果电场在平均自由程的尺度上变化并不明显, 上面的推导也是适用的. 特别地, 可见光的波长大约是 $10^3 - 10^4$ Å, 远大于典型金属的平均自由程. 对于这样的情形, 我们可以直接推广上面的公式为

$$j(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega)E(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.13)$$

然而, 要将德鲁达理论用于电磁波在金属中的传播, 我们应该在公式 (1.11) 加入洛伦兹力 $-e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. 电磁波中的磁场通常非常小, 可以忽略不计. 由波动方程可知, $B \sim E/c$, 所以洛伦兹力是静电力之比大约为 v/c . 由于金属中电子的运动速度远低于光速, 我们通常可以安全地忽略掉 B 场的效应.

现在我们考察由于光的照射, 在金属中激发的振荡电流. 要确定电场和电流的关系, 我们使用微观麦克斯韦方程.¹⁰ 对三个麦克斯韦方程 (法拉第定律) 取旋度, 引入第四个麦克斯韦方程 (安培定律),

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = i\omega(\mu_0 \mathbf{j} - i\omega\mu_0 \epsilon_0 \mathbf{E}). \quad (1.15)$$

使用 $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, 得到

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(\omega) + \nabla^2 \right) \mathbf{E} = 0, \quad (1.16)$$

其中, $\epsilon_r(\omega)$ 相对为介电函数

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega}. \quad (1.17)$$

请读者检查上面公式的第二项确实是无量纲的 (注意我们使用国际单位制).

可见光的频率大约是 10^{15} Hz, 那么我们可以考虑 $\omega\tau \gg 1$ 的极限, $\sigma \approx i\sigma_0/\omega\tau$. 由此得到

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.18)$$

其中 Ω_p 是所谓的电子等离子频率, 通常简称等离子频率

$$\Omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}. \quad (1.19)$$

注意到方程 (1.16) 是一个波动方程, 当其 $\epsilon_r(\omega) < 0$, 对应的波矢为复数, 其解会在样品中指数衰减. 因此, 当 $\omega < \Omega_p$, 光不能在样品中传播. 然而, 如果 $\omega > \Omega_p$, 电磁波可以在样品中传播, 金属会变得透明. 例如紫外频段的光可以透过碱金属, 虽然碱金属在可见光区是不透明的. 事实上, 碱金属与德鲁达理论符合非常好, 使用它们的价电子密度代入 (1.19) 就可以较为准确的估算它们的等离子频率. 其他金属的介电函数则体现出更为复杂的行为, 德鲁达理论无法完全地描述.

在等离子频率上, 金属中发生了什么? 我们如果对安培定律取散度, 再代入高斯定律, 可以发现连续方程

$$\begin{aligned} \partial_t \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= 0; \\ -i\omega \rho(\mathbf{r}, \omega) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) &= 0. \end{aligned} \quad (1.20)$$

所以, 麦克斯韦方程自然隐含电荷守恒. 如果我们代入 $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, 立刻可以有

$$(-i\omega + \sigma/\epsilon_0)\rho = 0 \quad (1.21)$$

这个方程恰恰是在上面的等离子频率时有解. 不过, 方程的形式体现了这样的解对应了发生电荷密度震荡所需要的频率, 这样的电荷密度波震荡, 称为等离子震荡.

经典的等离子震荡, 可以这么理解: 当电子气整体发生位移, 与体系的整体的正电荷产生一个吸引的相互作用, 形成回复力, 可以支持电子密度整体往

10: 四个麦克斯韦方程 (国际单位制):

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0}, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

复运动的集体模式. 当外交的光场与这个往复震荡模式共振, 就可以产生等离子震荡.

(3) 电场和磁场中的电子

如果我们考虑外加的直流电场和磁场, 德鲁达运动方程为

$$\dot{\mathbf{p}} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{m} \times \mathbf{B} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}. \quad (1.22)$$

我们看到, 洛伦兹会造成电子运动的偏转, 产生的运动速度可以垂直于由于电场加速形成的运动. 洛伦兹力偏转带来的横向电子运动所产生的物理效应, 称为霍尔效应. 埃德温·霍尔在阅读了麦克斯韦关于磁力对导体和电流的影响的论述之后, 认为需要区分清楚磁力到底是对导线还是电流发生影响. 因此他设计了实验测量来辨明其中的差别, 在 1879 年报道了他的结果¹¹, 霍尔效应因此得名.

11: E.H. Hall: "On a New Action of the Magnet on Electric Currents". *American Journal of Mathematics* vol 2, 1879, p.287-292

在霍尔的实验中, 导体是沿着 x 方向的金属线, 在 x 方向两端连接电极施加电场 E_x , 在垂直于平面的 z 方向施加磁场. 电极外接电路形成闭路, 可以传导电流 j_x . 沿 $-x$ 方向运动的电子受到洛伦兹力, 向 $-y$ 方向发生偏转, 电荷在金属线的两侧积累. 然而, 电荷积累形成内建电场 E_y , 可以抗衡电子的偏转运动. 当电荷积累到一定程度, E_y 和洛伦兹力取得平衡, 因此在稳态只有纵向 (x 方向) 的电流. 横向的电场 E_y 称为霍尔场, 与之对应的在金属线两侧形成的电压称为霍尔电压.

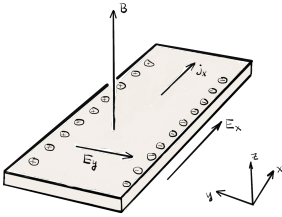


图 1.1: 霍尔实验的示意图.

由电、磁场下的运动方程 (1.22) 可以得出在稳态条件下 $\dot{\mathbf{p}} = 0$, 有

$$\begin{bmatrix} 1/\tau & \omega_c \\ -\omega_c & 1/\tau \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = -e \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (1.23)$$

其中

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (1.24)$$

为回旋共振频率. 由于金属线没有 y 方向电流, 令 $p_y = 0$, 得到

$$E_y = -\frac{m\omega_c}{ne^2} j_x = -\frac{B}{ne} j_x. \quad (1.25)$$

通常人们会引入霍尔系数

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B}. \quad (1.26)$$

那么根据德鲁达理论, 金属的霍尔系数为

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (1.27)$$

因此, 德鲁达的理论指出, 霍尔系数完全决定于金属中的电荷密度.

当取 n 为平均价电子密度时, 简单金属的霍尔系数与公式 (1.27) 符合非常好, 如只有一个价电子的碱金属. 但是对于一般的金属, 简单的公式 (1.27) 失

效, 甚至许多金属的霍尔系数为正数. 此处需要指出, 电子的电荷决定了 E_y 的方向. 如果电子 (准确地说, 应该是“载流子”) 带正电荷, 那么 E_y 会反向, 则霍尔系数为正数. 霍尔的实验发生在汤姆孙发现电子之前, 不过碰巧他所得出的电荷的符号与后来汤姆孙的结论一致. 然而德鲁达模型不能解释在一些体系中霍尔系数为正数的现象.

霍尔实验中另一个有趣的物理量是磁场下纵向电流. 我们可以定义磁电阻 (常简称为“磁阻”)

$$\rho(B) = \frac{E_x}{j_x}. \quad (1.28)$$

霍尔实验中发现磁阻与磁场无关, 这与德鲁达理论一致. 然而在更多的金属中, 磁阻行为可以变得非常复杂, 是德鲁达理论无法解释的.

(4) 热输运

傅里叶定律告诉我们, 在材料中的热流与温度梯度 $-\nabla T$ 成正比, 比例系数为热导率 κ

$$j^Q = -\kappa \nabla T. \quad (1.29)$$

也就是说, 如果材料的两端处于不同的温度, 热端的能量会以热流的形式, 向低温的一端传递. 如果两端温差是固定的, 体系可以达成稳态, 具有定常的温度梯度和热流. 现在我们知道, 固体材料中的电子和原子都可以传导热能. 对于金属, 传导电子¹²运动主导热输运, 因此德鲁达的理论另一个巨大的成功是可以解释热输运中的魏德曼-弗朗兹经验规律: 许多金属材料的热导率和电导率之比与温度成正比. 因此, $\kappa/\sigma T$ 被称为洛伦兹数.

我们考虑只有在 x 方向有温度梯度的情形. 显然, 在稳态时温度梯度 $-dT/dx$ 为常数, 否则会有局域热量积累和温度变化. 根据德鲁达的假设 (3), 电子在散射后与所在位置达成局域热平衡, 因此在温度高的位置的出射电子较热, 而在温度低的地方出射的电子较冷. 在没有外加电场的时候, 虽然体系中任意位置电子的平均速度为零, 依旧可以形成净余热流. 考虑在 $x - \ell_F$ 处出射的一个电子, 携带的平均热能为 $\varepsilon(T(x - \ell_F))$, 而从 $x + \ell_F$ 出发, 经过 τ 时间到达 x 的电子携带的热能为 $\varepsilon(T(x + \ell_F))$. 可以计算在 x 处的净余热流

$$j^Q = \frac{nv_x}{2} [\varepsilon(T(x - \ell_F)) - \varepsilon(T(x + \ell_F))] \quad (1.30)$$

其中 $1/2$ 的因子来源于电子向 $\pm x$ 方向运动的几率相等. 当平均自由程相比于样品尺寸足够小时, 可以写作

$$j^Q = -nv_x^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (1.31)$$

气体中粒子在各个方向的平动均方速度相同, 因此 $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$, 注意到 $nd\varepsilon/dT$ 其实是电子 (单位体积) 比热 c_V , 于是有

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_V. \quad (1.32)$$

12: 这里强调“传导电子”, 是因为现在我们知道金属中的电子导电主要是由于原子的外层电子 (也就是价电子) 的运动, 而内层电子对电子主导的输运现象没有贡献.

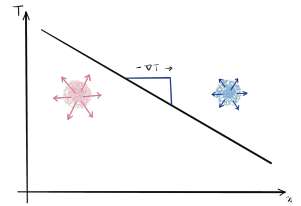


图 1.2: 电子传导热的过程.

考虑洛伦兹数

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{m}{3e^2} \frac{v^2 c_V}{T}. \quad (1.33)$$

经典理想气体的比热为 $c_V = 3nk_B/2$, 而根据麦克斯韦-玻尔兹曼分布其均方速率 $3k_B T/m$. 代入上式得到

$$\frac{\kappa_T}{\sigma T} = \frac{3k_B^2}{2e^2}. \quad (1.34)$$

我们发现, 德鲁达模型给出的洛伦兹数表达式只依赖于两个物理常数, 玻尔兹曼常数和单位电荷, 因此确实是一个常数. 将这些 k_B 和 e 的数值代入, 我们发现德鲁达理论的洛伦兹数为 $1.11 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, 这比典型的实验测量的数值小大约一半.

13: 德鲁达的计算中, 电导率有一个二倍因子的错误 (见习题一), 使得他得到的洛伦兹数完美符合实验.

虽然存在两倍的数值误差,¹³ 德鲁达的理论依然非常令人惊叹. 然而, 实验测定的电子比热与经典值 $3nk_B/2$ 相去颇远. 事实上, 实验值比经典值要小两个数量级, 不过恰好电子的均方速度要比经典值大两个数量级. 由于这个两个误差互相抵消, 使得德鲁达理论看起来与实验具有非常好的匹配. 实际上, 电子作为自旋 1/2 费米子的量子特性, 会对气体的物理性质 (例如比热、速度分布) 产生重要影响, 这是下一节的内容.

1.2 索末菲的自由电子气体模型

1925 年, 泡利提出他的不相容原理, 指出两个不可分辨的费米子不能处于相同的单粒子态. 1926 年, 费米和狄拉克分别提出了费米-狄拉克分布.¹⁴ 阿诺尔德·索末菲提出, 自由电子作为费米子服从费米-狄拉克分布, 解决了经典的德鲁达理论中的热输运问题. 那时, 人们已经知道薛定谔方程, 因此我们将基于薛定谔方程, 先建立电子气体的量子理论. 虽然我们的物理空间是 3 维的, 但是人们时常会研究低维体系. 因此, 这里我们给出电子气模型在任意维欧氏空间的介绍.

(1) 自由电子气

在 d 维空间中一个尺寸为 L^d 的盒子中, 有 N 个无相互作用的电子, 质量为 m_e . 对于宏观尺度的材料, 盒子的体积 $V = L^d \rightarrow \infty$, 不过电子的密度 $n = N/V$ 为常数, 这通常称为热力学极限. 由于电子之间没有相互作用, 我们可以直接求解单粒子波函数和对应的能级 ε . 相应的定态薛定谔方程为

$$\frac{p^2}{2m_e} \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (1.35)$$

其中位置在笛卡尔坐标中写作 $\mathbf{r} = r_i \hat{e}_i$, \hat{e}_i ($i = 1, 2, \dots, d$) 为笛卡尔坐标基矢. 例如, 三维空间中, $\hat{e}_1 = \hat{x}$, $\hat{e}_2 = \hat{y}$, $\hat{e}_3 = \hat{z}$.

对于宏观尺度的盒子, 边界条件对于盒子里的电子气体的体态性质影响是微不足道的. 方便起见, 我们选取周期边界条件: 电子往 \hat{e}_i ($i = 1, 2, \dots, d$) 方向移动 L , 波函数不会发生任何变化.

$$\psi(\mathbf{r} + L\hat{e}_i) = \psi(\mathbf{r}) \quad (1.36)$$

14: 德国物理学家帕斯库尔·约当 (Pascual Jordan) 是第一个发现费米-狄拉克分布的人. 下面的话摘自 Engelbert L. Schucking, *Physics Today* 52, 10, 26 (1999): "I hate Jordan's politics," Born responded, "but I can never undo what I did to him: In December of 1925 I went to America to give lectures at MIT. I was editor of the Zeitschrift für Physik and Jordan gave me a paper for publication in the journal. I didn't find time to read it and put it in my suitcase and forgot all about it. Then when I came back home to Germany half a year later and unpacked, I found the paper at the bottom of the suitcase. It contained what came to be known as the Fermi-Dirac statistics. In the meantime, it had been discovered by Enrico Fermi and, independently, by Paul Dirac. But Jordan was the first."

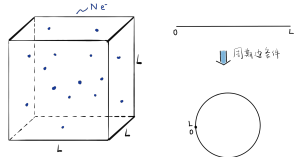


图 1.3: 电子气体和波恩-冯·卡曼边界条件.

这样的周期边条件也被称为波恩-冯·卡曼边条件.

薛定谔方程 (1.35) 的解为平面波¹⁵

$$\psi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \quad (1.37)$$

其中 \mathbf{k} 为一常矢量, 对应的能级为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.38)$$

注意, 每个能级都具有二重自旋简并. 波函数是在全空间正交归一的

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle = \int d^3 r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (1.39)$$

其中, 等式最右边是离散德尔塔函数 (Kronecker delta).

波恩-冯卡曼边条件对波矢 \mathbf{k} 的取值是有限制的, 因为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - L\hat{\mathbf{e}}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{e}} = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}. \quad (1.40)$$

这意味着

$$L\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}} = n_e 2\pi, \quad n_e \in \mathbb{Z}. \quad (1.41)$$

或者可以写为

$$k_i = \frac{n_i 2\pi}{L}. \quad (1.42)$$

在三维的 \mathbf{k} -空间中, 在 k_e ($e = x, y, z$) 方向上取点都是 $2\pi/L$ 的整数倍, 形成均匀的 \mathbf{k} -网格. \mathbf{k} -网格平均每个格点平均体积为 $(2\pi/L)^d$.

在后面的许多计算中, 我们需要对 \mathbf{k} -网格求和. 考虑如下求和

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \quad (1.43)$$

当 L 为宏观数量时, $1/L \sim 10^{-22}$, \mathbf{k} 点之间的间距非常小, 我们可以把上面的求和看做是黎曼和, 而写作 \mathbf{k} -空间中的积分

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \rightarrow L^d \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} F(\mathbf{k}) \equiv L^d \int [dk] F(\mathbf{k}). \quad (1.44)$$

如上所述, 对于宏观固体, \mathbf{k} 点之间的间距非常小, 因此我们可以把色散关系 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 看做是连续函数. 泡利不相容原理指出, 作为自旋-1/2 费米子, 电子不能同时占据同一个单粒子态. 由于哈密顿量和自旋无关, 能级 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 也和自旋无关, 所以每一个能级具有二重自旋简并, 最多可以填充两个电子; 或者说每个指定自旋的平面波态 $|\mathbf{k}s\rangle$ 最多只能填充一个电子. 如果考虑有限温度的情形, 这就是费米-狄拉克分布, 对于能量为 ε 的单粒子态, 热平衡时其平均占据数为

$$f^0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (1.45)$$

15: 由于哈密顿量跟自旋无关, 所以体系的自旋为好量子数. 我们可以任意选取 z 轴为自旋量子化轴, 波函数可以分为上、下自旋, 这里给出两种自旋共同的轨道波函数.

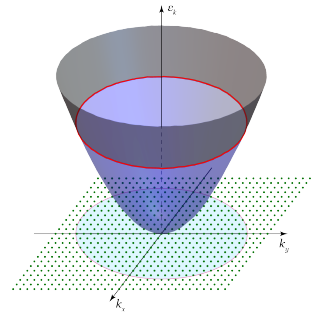


图 1.4: 二维电子气的 \mathbf{k} 空间和能带色散.

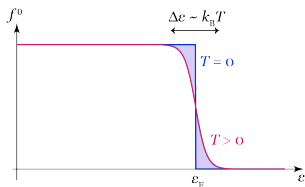


图 1.5: 费米-狄拉克分布函数.

这里, $\beta = 1/k_B T$, μ 是化学势. 这里我们没有包含自旋简并. 在本章中, 对于有自旋简并的情形, 我们会手动乘以 2 倍的因子. 注意, 费米-狄拉克分布函数是能级、温度和化学势的函数, 不过按惯例我们通常只写出变量 ϵ . 这里 f^0 上标 0, 是提示我们这是体系在没有外场扰动时的平衡分布函数.

在零温下 $\beta \rightarrow \infty$,

$$f^0(\epsilon) = \theta(\mu - \epsilon), \quad T = 0. \quad (1.46)$$

因此, 在零温下在化学势以上的费米子能级都不被占据, 而在化学势以下的费米子能级占据数为 1. 对于式 (1.38) 中的色散, 只要 $\mu > 0$, 就会有电子能级被占据. 我们可以想象是将电子从 $k = 0$ 开始, 能量由低到高逐次填入能级, 每个能级放入两个自旋相反的电子. 最高占据的能级即为零温时的化学势, 也被称为费米能级 ϵ_F , 对应的波矢 k_F 称为费米波矢:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \epsilon_F. \quad (1.47)$$

显然给定费米能, k_F 形成一个 d 维球面, 称为费米面, 费米面所包裹的 d 维球体则称为费米球. 令 $g_s = 2$ 表示自旋简并, 费米球内的总电子数为

$$\sum_{k \leq k_F} g_s = g_s V \int_{k \leq k_F} [dk] = g_s \alpha_d L^d k_F^d \quad (1.48)$$

其中, v_d 其实是 d 维单位球体积除以 $(2\pi)^d$. 若令 Ω_d 为 d 维球面所包含的立体角, 则

$$\begin{aligned} \alpha_d &= \frac{\Omega_d}{d(2\pi)^d}; \\ \Omega_1 &= 2, \quad \Omega_2 = 2\pi, \quad \Omega_3 = 4\pi; \\ \alpha_1 &= \frac{1}{\pi}, \quad \alpha_2 = \frac{1}{4\pi}, \quad \alpha_3 = \frac{1}{6\pi^2}. \end{aligned} \quad (1.49)$$

因此有电子的平均密度为

$$n = \frac{N}{L^d} = g_s \alpha_d k_F^d. \quad (1.50)$$

对于任意温度 $T \geq 0$, 电子的密度都可以写为

$$n = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} g_s f^0(\epsilon_{\mathbf{k}}) = g_s \int [dk] f^0(\epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (1.51)$$

如果体系的体积 V 没有发生改变, 则 n 为常数. $f^0(\epsilon)$ 是显含温度的函数, 要使得体系的密度不变, 可见化学势 μ 也必须是温度的函数.

(2) k -空间求和与积分

对于如下形式的积分

$$\int [dk] F(\epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (1.52)$$

我们可以利用如下变形

$$\begin{aligned}\int [dk]F(\epsilon_{\mathbf{k}}) &= \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int_0^\infty dk k^{d-1} F(\epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int_0^\infty d\epsilon \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{d/2-1} F(\epsilon) \\ &= \int_{-\infty}^\infty d\epsilon g(\epsilon) F(\epsilon)\end{aligned}\quad (1.53)$$

这里, 我们引入 $g(\epsilon)$, 称为单位体积的态密度 (不计入自旋简并), 或者简称态密度

$$\begin{aligned}g(\epsilon) &= \frac{\Omega_d}{2(2\pi)^d} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{d/2} \epsilon^{d/2-1} \theta(\epsilon) \\ &= \frac{\Omega_d}{4\alpha_d(2\pi)^d} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F} \right)^{d/2-1} \theta(\epsilon) \\ &= \frac{d}{4} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F} \right)^{d/2-1} \theta(\epsilon)\end{aligned}\quad (1.54)$$

在第二步我们使用了 $n = g_s \alpha_d k_F^d$ 和 $g_s = 2$. 我们可以这样理解态密度

$$\frac{[\epsilon, \epsilon + d\epsilon] \text{上的能级数}}{V} = g(\epsilon) d\epsilon. \quad (1.55)$$

如果要数自旋简并的平衡态自由电子气在某个能量的电子数量, 则有

$$\begin{aligned}\frac{[\epsilon, \epsilon + d\epsilon] \text{上的电子数}}{V} \\ &= \text{avg. occ. number} \times \text{spin degeneracy} \times \text{number of levels} \\ &= f^0(\epsilon) g_s g(\epsilon) d\epsilon.\end{aligned}\quad (1.56)$$

对于 $T > 0$ 的情形, 我们需要计算的积分形式如下

$$\int_{-\infty}^\infty d\epsilon F(\epsilon) f^0(\epsilon) = \int_{-\infty}^\infty d\epsilon K(\epsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) \quad (1.57)$$

其中,

$$K(\epsilon) = \int_{-\infty}^\epsilon d\epsilon' F(\epsilon'). \quad (1.58)$$

我们假设 $[Kf^0]_{-\infty}^\infty = 0$ ¹⁶. 需要注意, 我们的通常考虑的温度要远远低于费米温度

$$T_F = \epsilon_F / k_B \quad (1.59)$$

例如, 一般碱金属的费米能在 eV 量级, 而室温 298 K 约等于 1/40 eV, 因此在通常考虑的温度下, f^0 只在 μ 附近 $k_B T$ 的能量范围内有明显改变. 所以, 我

16: 例如, 常见的情形是 $F(-\infty) \rightarrow 0$, 而 $F(\infty)$ 代数发散.

们首先对 F 函数做泰勒展开

$$K(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} K^{(n)}(\mu) (\varepsilon - \mu)^n \quad (1.60)$$

所以有

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} K^{(n)}(\mu) \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \quad (1.61)$$

由于 $(-\partial f^0/\partial \varepsilon)$ 是关于 $(\varepsilon - \mu)$ 的偶函数, 上式所有奇数阶为零. 先考虑零阶项

$$K(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon). \quad (1.62)$$

再考虑二阶项

$$\frac{F'(\mu)}{2} \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) = \frac{F'(\mu)}{2\beta^2} \int dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F'(\mu) \quad (1.63)$$

以上过程中我们用到

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} &= 2 \int_0^{\infty} dx \frac{x^2 e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2} \\ &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dx (-1)^{n+1} n x^2 e^{-nx} \\ &= 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \\ &= 4\eta(2) = \frac{\pi^2}{3} \end{aligned} \quad (1.64)$$

其中, $\eta(p)$ 为狄利克雷 eta 函数, $\eta(2) = \pi^2/12$. 因此, 我们可以写下

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon F(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F'(\mu) + O(k_B T/\mu)^4 \quad (1.65)$$

这个对 $k_B T$ 的幂级数展开被称为索末菲展开. 由于室温时 $(k_B T/\mu)^4 \sim 10^{-8}$, 我们极少需要使用高于 $(k_B T/\mu)^2$ 的项. 注意, 化学势是温度的函数, 在有限温度时会偏离 ε_F . 在远低于费米温度时我们可以引入这样的近似

$$\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) \approx \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon F(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) F(\varepsilon_F). \quad (1.66)$$

(3) 电子气的热学性质

现在我们计算 $T = 0$ 时电子气的平均能量密度

$$\begin{aligned}
 u &= \frac{E}{V} = \frac{g_s}{V} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} f^0(\varepsilon_{\mathbf{k}})|_{T=0} \\
 &= g_s \int d\varepsilon g(\varepsilon) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \varepsilon \\
 &= \frac{d}{2} n \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F} \right)^{d/2} \\
 &= \frac{d}{d+2} n \varepsilon_F.
 \end{aligned} \tag{1.67}$$

在有限温度, 电子气的化学势也会发生变化, 我们可以通过索末菲展开来计算. 考虑温度 T 的电子密度

$$\frac{n(T)}{g_s} = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon g(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F) \tag{1.68}$$

等式右边第一项是零温的电子密度. 由于体系的体积没有改变, 电子密度并不会发生变化. 因此我们可以得到

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} (k_B T)^2. \tag{1.69}$$

对于 d 维自由电子气, 使用态密度公式 (1.54) 可得

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{(d-2)\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \tag{1.70}$$

我们注意到 $d = 2$ 时, 电子气的化学势与温度无关. 这是意料之中的, 因为二维均匀电子气的态密度与能量无关.

我们还可以计算电子气的比热.

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V,N} \tag{1.71}$$

使用 (1.65) 和 (1.66), 有限温度的电子气内能为

$$\begin{aligned}
 u(T) &= g_s \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) + g_s \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)] + O(T^4) \\
 &= u(0) + g_s \varepsilon_F \left[(\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F) \right] \\
 &\quad + g_s \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F) + O(T^4)
 \end{aligned}$$

可以看出, 温度改变的内能变化有两部分贡献: 能级占据数随温度的变化和化学势随温度的变化. 其中化学势变化的效应跟占据数变化的效应的一部分抵消: 观察 (1.70) 可见上式中方括弧内的项正好相消. 取 $g_s = 2$, 平均每个电子的内能为

$$u(T) = u(0) + \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 g(\epsilon_F). \quad (1.72)$$

如果比较 $T > 0$ 和 $T = 0$ 时的费米-狄拉克分布, 我们注意到只有在费米能附近大概 $k_B T$ 的能量范围内占据数有明显的变化. 那么通过热激发这部分电子获得的能量大概为 $k_B T$, 被激发的电子数的数量级为 $\sim g_s g(\epsilon_F) k_B T$. 因此, 相较于基态电子的内能的量级为 $\sim g_s g(\epsilon_F) (k_B T)^2$. 虽然不准确, 这与上面的计算结果量级一致.

电子气的比热为

$$c_V = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 T g(\epsilon_F). \quad (1.73)$$

结合 (1.54) 可以得到

$$c_V = \frac{\pi^2}{6} (dn k_B) \frac{k_B T}{\epsilon_F}. \quad (1.74)$$

对经典理想气体, $c_V = dn k_B / 2$, 比自由电子气要高 $(3/\pi^2)(\epsilon_F/k_B T)$ 倍, 或者说在室温下大两个数量级. 因此索末菲的自由电子气的比热比经典理想气体的比热小很多, 这与在室温下电子对金属比热的贡献非常小的事实是符合的.

基于索末菲的理论, 我们重新估算一下由 (1.33) 给出的洛伦兹数, 注意这里考虑 $d = 3$. 相较于经典理想气体, 自由电子气的速度分布和比热都发生了改变. 事实上, 对于电子气, 正确的均方速度 v^2 应该是 $v_F^2 = 2\epsilon_F/m$. 这反映了净余热流主要来自于由费米面上的电子. 这一点在目前并不是显然的, 我们在后面介绍基于玻尔兹曼方程的输运理论时会澄清这个问题. 使用 (1.74), 我们发现

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2. \quad (1.75)$$

这个结果, 与德鲁达基于经典理论得到的洛伦兹数完美符合. 这是因为从经典理论到索末菲理论, v^2 和 c_V 修正中, 出现的 $\epsilon_F/k_B T$ 乘积因子正好抵消了.

(4) 电子气的顺磁性

在没有外场时, 电子气自旋简并, 没有整体的磁化, 为非磁态. 这里, 我们考虑在外加磁场下, 电子气的磁响应.

作为具有自旋 1/2 的费米子, 电子不仅具有电荷, 而且具有自旋. 所以一个电子的内禀磁矩为

$$\mu_e = -g_e \frac{e}{2m_e} \mathbf{s}. \quad (1.76)$$

其中, $g_e \approx -2.002$ 是电子的 g -因子¹⁷ 电子的自旋角动量为

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (1.77)$$

17: 根据狄拉克方程, $g_e = -2$. 实验发现有大概 1/1000 量级的偏差, 来自于电子和电磁场的耦合. 参见 Feynman, R. P. "Electrons and their interactions". *QED: The Strange Theory of Light and Matter*. (Princeton University Press, 1985). pp. 115.

矢量 $\boldsymbol{\sigma} = [\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z]$

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (1.78)$$

那么, 电子自旋和外加磁场的赛曼耦合能可以写作

$$-\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_e = \frac{1}{2} g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (1.79)$$

其中, $\mu_B = e\hbar/2m_e$ 为波尔磁子.

薛定谔-泡利方程为

$$\hat{H}|\psi\rangle = \left[\frac{1}{2m} [(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2 - q\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}] + q\phi \right] |\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \quad (1.80)$$

这里我们只考虑磁场与自旋的耦合(取 $g_e = -2$), 即塞曼耦合, 暂不考虑由矢量带来的轨道效应. 不失一般性的, 我们沿 z 方向施加磁场, $\mathbf{B} = B\hat{z}$, $B \geq 0$. 那么电子的哈密顿量可以写作

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} \nu \sigma_z = \begin{bmatrix} \frac{p^2}{2m} + \frac{\nu}{2} & 0 \\ 0 & \frac{p^2}{2m} - \frac{\nu}{2} \end{bmatrix}, \quad (1.81)$$

这里 $\nu(B) = g_e \mu_B B$ 是塞曼劈裂能. 这个哈密顿量与动量对易, 也与自旋都对易, 所以它的本征态可以是动量和自旋的本征态. 将 σ_z 的本征态记作 α_s , $s = \pm 1$ 对应 \uparrow, \downarrow ,

$$\alpha_{\uparrow} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \alpha_{\downarrow} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (1.82)$$

那么其本征态波函数写为

$$|\psi_{\mathbf{k}s}\rangle = |\mathbf{k}\alpha_s\rangle \psi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} |\alpha_s\rangle \quad (1.83)$$

对应的色散关系为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}s} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} s\nu \quad (1.84)$$

我们看到如果磁场非零, $\nu < 0$, 来自旋简并的电子发生塞曼破裂, 与外磁场平行的上自旋能量低于与外磁场反平行的下自旋, 能量差为 $|\nu|$. 无论上自旋和下自旋, 所有的电子仍是同一种粒子. 因此在平衡态, 它们具有同样的化学势. 在 $T = 0$ 时, 两种自旋的费米能一样. 因此塞曼劈裂, 会造成下自旋的电子数多于上自旋电子数, 整个体系具有净余磁化. 自由电子气由于自旋带来的磁响应行为, 称为泡利顺磁性. 需要指出, 实际上磁场不仅作用于电子的自旋, 还有轨道效应. 轨道对于外磁场的响应为抗磁性, 后面会讨论.

现在我们来计算电子气由塞曼劈裂带来的磁化. 磁化定义为磁矩密度 $\frac{1}{2} g_e \mu_B m(\mathbf{r})$. 此处引入自旋极化密度 $m(\mathbf{r})$, 为上、下自旋密度之差

$$m(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (1.85)$$

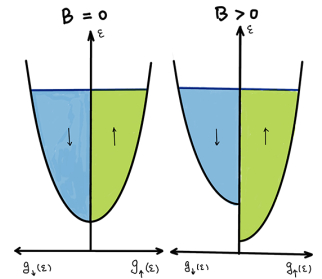


图 1.6: 塞曼劈裂和泡利顺磁性.

其中上、下自旋密度为

$$n_s(\mathbf{r}) = \int [dk] f^0(\epsilon_{k_s}). \quad (1.86)$$

考虑零温的情形. 由于塞曼劈裂, 上、下自旋态的占据数变化反映为各自自旋的费米波矢的变化,

$$n_s = \alpha_d k_{F_s}^d \quad (1.87)$$

由塞曼劈裂能 ν 可以有如下等式

$$k_{F\uparrow}^2 - k_{F\downarrow}^2 = \frac{2m\nu}{\hbar^2} \quad (1.88)$$

将 $k_{F_s} = k_F + \delta k_{F_s}$, 假设 $\delta k_{F\uparrow} + \delta k_{F\downarrow}$ 的一阶量为零, 则得到 $\delta k_{F\uparrow} - \delta k_{F\downarrow} \approx \frac{\nu}{2\epsilon_F} k_F$. 代入自旋极化密度的表达式, 得到

$$\begin{aligned} m &= \alpha_d (k_{F\uparrow}^d - k_{F\downarrow}^d) \\ &\approx \alpha_d d k_F^{d-1} (\delta k_{F\uparrow} - \delta k_{F\downarrow}) \\ &\approx \frac{dn\nu}{4\epsilon_F} \\ &= g(\epsilon_F)\nu \end{aligned} \quad (1.89)$$

最后一步使用了 (1.54).

$$m = g(\epsilon_F)\nu. \quad (1.90)$$

我们得到由于自旋极化带来的泡利顺磁极化率为

$$\chi_P = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{1}{2} (g_2 \mu_B)^2 g(\epsilon_F). \quad (1.91)$$

由于磁极化 χ_P 率大于零, 表示磁场下产生的磁矩与外场平行, 故而称为顺磁性. 由于泡利顺磁极化率正比于费米能级的态密度, 因此原理上可以和金属的电子比热建立关联. 不过这个比较实际上并不可行, 因为非磁金属中由轨道响应带来的抗磁性不能忽略.

1.3 固体的原子比热

本节中的计算全部考虑三维体系 ($d = 3$).

表 1.1: 一些固体单质的比热 (k_B /原子) 298K, 常压

元素	比热	元素	比热
钠	3.40	锗	2.79
镁	2.99	铯	3.87
铝	2.91	金刚石	0.735

早在 1819 年, 基于对实验数据的归纳提出的杜隆-帕蒂定律指出, 多数单质固体的比热大概是 $3k_B$ 每原子, 其中 k_B 是玻尔兹曼常数. 虽然有一些例外, 这个经验规律在室温和常压¹⁸下还是比较准确的. 但如果温度降低, 大多数材料开始背离杜隆-帕蒂定律, 尤其在某些温度之下比热会非常迅速的下降. 整个 19 世纪, 人们对固体的比热并没有好的微观理论. 本节将介绍两个早期主要的理论: 爱因斯坦和德拜的固体比热理论. 这两个理论都是基于对固体中原子核运动的微观描述.

18: 在不同的文献中, 使用的测量压强略有不同. 有时人们用 10^5 帕斯卡, 另一些人使用 1 个大气压 (101325 帕斯卡).

(1) 爱因斯坦的固体

玻尔兹曼在 1896 年提出一个基于经典统计力学的理论, 可以解释杜隆-帕蒂定律. 他认为, 固体中的原子相互之间存在较强的作用势, 如果我们关注其中任意一粒原子, 它都处在一个简谐势阱的底部附近运动. 那么固体中的 N 个原子是 $3N$ 个独立的谐振子, 其总能为

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} k_i q_i^2 \right) \quad (1.92)$$

这里, 第一项是每个原子的动能, 第二项是每个原子的势能. q_i 应当理解为其简正坐标, $k_i > 0$ 为对应的弹簧常数. 对于各向同性的简谐势, 每个原子的简正坐标可以选为笛卡尔坐标 x, y, z . 当体系温度足够高时 (此处室温就够了), 我们可以运用经典统计力学中的能量均分定理: 能量中的每个独立二次项贡献为体系平均能量贡献 $\frac{1}{2} k_B T$. 在 (1.92) 中, 每个动能和势能项都是独立的二次项, 因此固体的平均能量, 即内能为 $U \equiv \langle E \rangle = 3Nk_B T$. 计算每个原子对比热的贡献为

$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3k_B. \quad (1.93)$$

这就可以解释杜隆和帕蒂在高温情形下总结的经验规律.

然而, 玻尔兹曼的理论不能解释杜隆-帕蒂定律为什么在低温失效. 需要注意, 能量均分定理在经典统计力学中是严格的, 但是对于量子体系却没有相应的结论. 因此, 基于普朗克的能量量子化假说, 爱因斯坦 1905 年提出了光电效应的理论, 指出光的能量以光量子 (也就是光子) 的形式存在. 他认为同样的量子效应, 可能出现在描述固体原子运动的理论中. 如玻尔兹曼一样, 他假设所有的原子都处在一个三维简谐势阱底部附近运动, 不过能量如同光子一样发生量子化.

假设简谐势是各向同性的, 我们可以把每个原子看做是三个独立的谐振子, 按同样的角频率 ω 振动. 则量子化的单原子振动能级为

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \hbar\omega(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) \quad (1.94)$$

其中 n_1, n_2, n_3 . 那么一个原子的振动配分函数为

$$Z = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} e^{-\beta\varepsilon_{n_1, n_2, n_3}} = (Z_1)^3, \quad (1.95)$$

其中 $\beta = 1/k_B T$, 括弧内的几何级数是孤立一维谐振子的配分函数 Z_1 , 写作

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = e^{\beta\hbar\omega/2} f_B(\hbar\omega) \quad (1.96)$$

这里的 $f_B(\varepsilon)$ 是处于热平衡态的玻色型粒子在单粒子中能级 ε 的平均占据数, 称为玻色-爱因斯坦分布

$$f_B^0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (1.97)$$

这里玻色型粒子是谐振子的能量量子, 称为声子. 声子并不是物质粒子, 因而没有粒子数守恒的要求, 因此化学势 μ 为零.¹⁹

19: 在统计力学中, 化学势是作为粒子数守恒的拉格朗日乘子引入的.

由 (1.95) 可以看出, 单个原子的平均能量为

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{3}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = 3\hbar\omega \left(f_B(\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right). \quad (1.98)$$

比热是平均能量对温度的微分

$$c_V = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} = 3k_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}. \quad (1.99)$$

在高温下, β 称为小量, 可以对其做泰勒展开

$$c_V = 3k_B - \frac{(\hbar\omega)^2}{4k_B T^2} + O(T^{-4}). \quad (1.100)$$

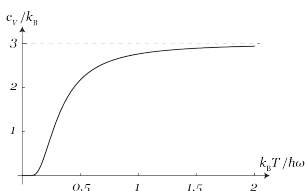


图 1.7: 爱因斯坦固体的比热.

在高温极限, 我们可以得到经典情形的杜隆-帕蒂经验规律. 但是在低温极限, $k_B T \ll \hbar\omega$, 体系迅速退化到基态, 比热趋近于零.

爱因斯坦的理论只有一个参数, ω , 称为爱因斯坦频率. 有时人们会使用等价的爱因斯坦温度, $\Theta_E = \hbar\omega/k_B$. 虽然如此简单, 这一理论和大多数材料的比热符合都非常好, 在较高温度下, $T \gg T_{\text{Einstein}}$, 也可以复现经典的玻尔兹曼理论. 对于金刚石, 如果我们把碳原子之间的化学键比作弹簧, 那么这些弹簧非常的硬, 或者说弹簧系数 k 很大, 因此原子的振动频率很高 $\omega = \sqrt{k/m}$, 爱因斯坦温度远远超过室温, 因此在室温下的比热不符合杜隆-帕蒂定律. 值得注意的是, 爱因斯坦提出这个晶体比热的量子理论比薛定谔方程的出现早了 19 年!

(2) 德拜的理论

虽然爱因斯坦的理论非常成功, 人们也注意到在极低温度下实验测定的比热高于理论曲线. 这个结果证明了这种偏差是真实存在的, 而不仅仅是实验误差. 这一点非常重要. 实际上, 当时人们就已经知道在低温下, 大多数材料的比热与 T^3 成正比. 1912 年, 彼得·德拜发现了更好地处理原子振动量子力学的方法. 德拜意识到原子的振动产生固体中的声波, 因此, 原子的振动的量子化应该像普朗克在 1900 年对电磁波的量子化一样.

当然, 声波和电磁波在细节上会有不同. 真空中的光波在每个动量 \mathbf{k} 有两种极化模式, 而声波可以有三种模式: 两个横波模式, 一个纵波模式. 在横波模式中, 原子运动方向垂直于 \mathbf{k} , 而纵波模式的原子运动方向平行于 \mathbf{k} . 简单起见, 德拜模型不区分横波和纵波. 通过类比电磁波, 德拜假设声波也具有线性色散关系, 并且纵波和横波具有同样的速率

$$\varepsilon(q) = \hbar v_s q. \quad (1.101)$$

其中 v_s 为声速. 那么体系的能量由下式给出

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{N} \sum_{q < q_D} \varepsilon(q) \left[f_B(\varepsilon(q)) + \frac{1}{2} \right] \quad (1.102)$$

这里的 N 原子的数量, 因子 3 反映了三个声波模式. q_D 称为德拜波矢, 反映了固体中的声波具有最高频率. 有时人们会使用等价的量, 称为德拜温度

$$\Theta_D = \hbar v_s k_D / k_B \quad (1.103)$$

德拜温度通常是在室温数量级, $k_B \Theta_D \sim 1/38.7$ eV, 而固体中的声速大概是 10^4 m/s 数量级

$$q_D \sim \frac{1/38.7 \text{ eV}}{(6.6 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s})(10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} \approx 3.3 \times 10^9 \text{ m}^{-1} = 0.33 \text{ \AA}^{-1} \quad (1.104)$$

所以 q_D^{-1} 的数量级对应了固体中原子间距. 事实上, 德拜正是选取了这样的截断,

$$3 \sum_q^{q < q_D} 1 = 3 \frac{4\pi q_D^3}{3} \frac{V}{(2\pi)^3} = 3N. \quad (1.105)$$

这对应了具有 N 个原子的固体, 有 $3N$ 个平动自由度, 则总共有 $3N$ 运动模式.

那么, 德拜模型的比热为

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{3}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 q \varepsilon(q) \frac{\partial}{\partial T} \left[f_B(\varepsilon(q)) + \frac{1}{2} \right] \\ &= \frac{3 \cdot 4\pi}{(4\pi/3)q_D^3} \int_0^{q_D} dq q^2 \varepsilon(q) \frac{\varepsilon(q) e^{\beta\varepsilon(q)}}{k_B T^2 (e^{\beta\varepsilon(q)} - 1)^2} \end{aligned} \quad (1.106)$$

现在, 令 $x = \beta\varepsilon(q)$,

$$c_V = 3k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \times 3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (1.107)$$

这就是德拜的比热公式.

在高温极限 $T \gg \Theta_D$, Θ_D/T 很小, 因此被积函数可以对 x 做展开, 可以得到

$$\int_0^{\Theta_D/T} dx x^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3$$

则我们回归到杜隆和帕蒂的经验规律.

而在低温极限 $T \ll \Theta_D$, 则积分上限可以近似为正无穷, 则此积分

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} &= \int_0^\infty dx x^4 \frac{e^{-x}}{(e^{-x} - 1)^2} \\ &= \int_0^\infty dx x^4 \sum_{n=1}^\infty n e^{-nx} \\ &= \sum_{n=1}^\infty \frac{3!}{n^4} \\ &= 24 \zeta(4) \end{aligned}$$

其中 $\zeta(z)$ 为黎曼 zeta 函数 (见附录 A)

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z}. \quad (1.108)$$

$\zeta(4) = \pi^4/90$. 所以, 德拜模型给出的低温比热正比于 T^3

$$T \rightarrow 0 : c_V \approx \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (1.109)$$

1.4 早期理论的局限

本章所介绍的早期理论在它们所处的历史时期非常成功. 但是有各有局限.

- ▶ 德鲁达的理论, 无法解释为什么有的材料中的霍尔系数会变号.
- ▶ 德鲁达理论和索末菲理论, 都无法解释为什么会有绝缘体.
- ▶ 索末菲理论中的电子密度对应于简单金属 (如碱金属) 的价电子密度时, 能有比较好的符合. 但是为什么只需要价电子进入这个理论就好, 是理解的.
- ▶ 为什么金属中的电子可以被当做是自由电子? 实际上金属中的电子平均自由程可以达到上百 Å 甚至毫米量级. 带有电荷的原子核或者离子实对电子的散射可以微弱到可以忽略不计? 电子-电子相互作用为什么可以被认为是不重要的?
- ▶ 德拜模型中的截断, k_D , 似乎没有好的物理解释.