

早期固体理论

1

夫以铜为镜,可以正衣冠;以史为镜,可以知兴替;以人为镜,可以明得失。

— 魏征

固体物理学作为研究固态物质微观结构、物理性质及其技术应用的学科,其理论体系的形成标志着人类对物质世界的认知从宏观唯象描述迈向微观机制阐释的关键转折。尽管人类自远古时期便与固体物质产生实践互动,但该学科的正式确立需追溯至 20 世纪 40 年代——量子力学理论框架的成熟催生了系统化的微观解释体系。随着研究范畴扩展至液态、软物质等复杂体系,学科名称逐渐演化为“凝聚态物理学”,而传统固体物理领域则被赋予“硬凝聚态物理”的学科定位。值得注意的是,1900 年作为现代物理学的分水岭,其后的理论突破使固体研究摆脱了经验性积累阶段,开启了基于微观本质的系统性探索。本章将聚焦 1900-1930 年间固体物理理论的奠基性发展,揭示其如何构建现代学科的知识图谱。

When solid state physics emerged in the 1940s, its name was controversial. By the 1970s, some physicists came to prefer “condensed matter” as a way to identify the discipline of physics examining complex matter.

— Joseph D. Martin. *Phys. Persp.* 17, 3-32, (2015).

回溯至 1900 年,物理学正处于经典理论与量子革命的历史交汇点。此时原子论已获普遍接受, J.J. Thomson 发现电子 (1897 年) 揭示了亚原子结构的存在, 热力学与经典统计力学构建了宏观物性的描述框架, 而普朗克量子假说 (1900 年) 则预示着理论范式的根本变革。在晶体学领域, 虽然 Bravais 于 1850 年已提出空间点阵理论, 但微观结构的实验验证需等待布拉格父子 1913 年开创性的 X 射线衍射研究。至 1925-1926 年, 海森堡矩阵力学与薛定谔波动力学的相继建立, 为固体量子理论提供了完备的数学工具。这一时期发展的 Drude-Lorentz 电子论、Einstein-Debye 比热理论等开创性工作, 不仅成功解释了金属导电、固体比热等实验现象, 更确立了微观粒子动力学与宏观物性之间的理论桥梁。

需要特别强调的是, 本章对早期理论的探讨绝非单纯的历史回顾。这些建立于经典-量子过渡时期的物理模型, 至今仍保持强大的解释力与启发性价值: 其一, 弛豫时间、能带、声子等核心概念已内化为学科的基础语言体系; 其二, k 空间积分、态密度计算等数学方法持续支撑着现代计算凝聚态物理的发展; 其三, 简单模型提供的物理图像在数量级估算、半定量分析等应用场景中仍不可替代。通过系统学习这些奠基性理论, 读者将掌握以下关键概念: (1) 建立

1.1 德鲁达的金属电子理论	2
(1) 直流电场中的电子	4
(2) 交流电场中的电子和等离子震荡	5
(3) 电场和磁场中的电子	7
(4) 热输运	9
1.2 索末菲的自由电子气体模型	10
(1) 自由电子气	11
(2) k -空间求和与积分	13
(3) 电子气的热学性质	15
(4) 电子气的顺磁性	17
1.3 固体的原子比热	19
(1) 爱因斯坦的固体	19
(2) 德拜的理论	21
1.4 早期理论的局限	22

微观粒子（电子、离子）动力学与宏观热力学/输运性质的理论关联；（2）理解现代固体物理研究范式中的基本思路和理论框架；（3）运用能带色散关系、磁性理论等工具进行初步的物性分析。这种训练不仅有助于构建完整的学科认知框架，更为探索前沿复杂体系奠定必要的理论基础。

1.1 德鲁达的金属电子理论

金属材料之所以能推动人类文明跨越式发展，源于其独特的物理特性：相较于石器与陶器，金属兼具高强度与可塑性，使复杂工具的批量化铸造成为可能；其特有的金属光泽与多样化的合金呈色，则催生出实用且美观的金属制品。更值得关注的是金属的导电特性——1799年伏打¹在构建人类首个持续电源“伏打电堆”时，特意选用铜、锌等金属作为电极材料，说明科学界已初步认知金属的导电特性并加以应用。至1820-1827年间，随着安培定律揭示电流与磁场的关系、欧姆定律确立电压-电流-电阻的定量模型，人类对金属导电本质的探索进入理论化阶段。

1: Alessandro Volta

欧姆定律, $I = V/R$, 描述导体中电流和电势差的线性响应关系。欧姆定律经常被写为与导体的几何形状无关的形式。考察一条横截面积为 S 长度为 L 的均匀导电样品, 沿样品长度方向存在均匀电场 $E = V/L$, 引起电流 I 。电流 I 是单位时间穿过样品横截面的电荷量, 那么可以定义电流密度 $j = I/S$, 那么引入电阻率² $\rho = AR/L$, 欧姆定律可以写为

2: resistivity

$$E = \rho j.$$

3: 假设表面/界面对贡献可以忽略不计。

电导率和电阻率是材料的内禀性质, 不依赖于宏观样品³的几何形状和尺寸。与宏观的电流、电压和电阻不同, 电流密度、电场和电阻率都是局域物理量。因此, 与常见的、宏观形式的欧姆定律不同, 以上形式的电场-电流密度关系只涉及微观物理量, 在非均匀体系中可以是位置的函数。

一般而言电场和电流密度是矢量, 因此描述它们之间的线性关系的电阻率是张量

$$E = \rho j, \quad \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & \rho_{xz} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} & \rho_{yz} \\ \rho_{zx} & \rho_{zy} & \rho_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{bmatrix}. \quad (1.1)$$

4: conductivity

也可以定义电导率⁴张量, 为电阻率张量的 (矩阵) 逆

$$\sigma = \rho^{-1},$$

从而将欧姆定律写为

$$j = \sigma E; \quad \begin{bmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (1.2)$$

19世纪末, 尽管宏观电流现象已被广泛研究, 但金属导电的微观机制仍笼罩在迷雾之中——何种微观粒子承载了宏观电流? 这一根本性问题尚未得到解答。转机出现在1897年, 约瑟夫·汤姆孙通过阴极射线管中具有里程碑意义的实验, 观测到电场作用下射线轨迹的系统性偏转, 首次证实了原子并非不可分割的基本单元。他大胆提出: 这些由稀薄气体释放的带电“微粒”⁵实为原子

5: 汤姆孙最初使用“corpuscle” (意为微粒) 指代这一新发现粒子, 直至1913年密立根油滴实验精确测定其电荷后, “electron” (电子) 的命名才被广泛采纳。

的组成成分. 这一发现不仅颠覆了经典原子论, 更引发学界深思: 金属中传导电流的微观载体是否正是这些新发现的电子?

基于这一进展, 德国物理学家保尔·德鲁达⁶于 1900 年构建了首个金属电子气理论. 德鲁达借鉴玻尔兹曼气体动理学理论, 将金属中的自由电子类比为遵循经典力学的理想气体粒子. 这一颇具想象力的理论框架虽未涉及量子效应, 却成功建立了电导率与微观参数间的定量关联, 为揭示金属导电本质提供了首个自治的微观模型. 德鲁达模型的开创性价值不仅在于完美解释欧姆定律、焦耳热等宏观现象, 更重要的是构建了“自由电子气”这一物理图像; 量子力学修正后, 电子气至今仍是凝聚态物理理论体系的重要模型体系.

6: Paul Drude, 发音 [ˈdruːdə].

德鲁达金属电子理论将导电电子视为经典带电粒子 (电荷量 $-e$), 并基于以下三个核心假设构建其动力学模型:

- (H1) 电子在外电磁场作用下遵循经典牛顿运动定律, 其运动过程中电子间相互作用及电子-离子相互作用均可忽略;
- (H2) 电子在外场驱动下的运动伴随随机散射事件, 其特征由弛豫时间 τ 描述 (即连续两次散射的平均时间间隔);
- (H3) 散射过程使电子与局域热环境瞬间达到平衡态.

关于假设 (H1) 中“散射”机制的物理内涵需特别说明: 该理论借鉴气体动理学中的碰撞概念 (即导致粒子动量突变的瞬时作用), 但具体机制存在本质差异. 德鲁达将散射源归因于晶格离子对电子的作用, 尽管现代固体理论表明该解释存在局限性 (如忽略电子-声子相互作用等更复杂的散射机制. 不过那是后话. 目前我们只要认定在金属中的电子会发生某种碰撞即可.

根据假设 (H3), 散射后的电子动量分布完全由局域温度决定. 在热平衡态 (无外场时), 电子系综的平均速度矢量为零, 这解释了金属在平衡状态下不产生净电流的现象. 值得注意的是, 该理论框架将电子输运建模为具有随机特性的马尔可夫过程, 其核心动力学问题可表述为: 已知 t 时刻电子动量为 $\mathbf{p}(t)$, 求 $t + dt$ 时刻电子动量 $\mathbf{p}(t)$ 的演化规律.

根据德鲁达的设定 (H2), 我们仅知道碰撞发生的频率 $1/\tau$, 或者在某时间段上碰撞发生的几率. 因此当谈及电子的动量或者速度时, 严格讲是指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, 电子没有发生散射的概率为 $1 - dt/\tau$, 受外力 \mathbf{f} 加速, 动量变化为 $\mathbf{f}dt$; 发生了散射的概率为 dt/τ , 出射电子与散射区域达成热平衡, 其平均速度矢量变为零. 此可建立动量演化的统计平均方程

$$\mathbf{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}dt) + \frac{dt}{\tau} \mathbf{p}_{\text{eq}}.$$

按照假设 (3), $\mathbf{p}_{\text{eq}} = \mathbf{0}$, 由此得到德鲁达运动方程

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{f} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}. \quad (1.3)$$

该方程揭示两个关键物理效应: 外场驱动项 \mathbf{f} 导致动量定向积累, 而 $-\mathbf{p}/\tau$ 项表征散射引起的动量耗散. 特别地, 当外力 \mathbf{f} 为零, 则 $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(0) \exp(-t/\tau)$, 显示动量以指数形式弛豫至平衡态, 特征时间尺度恰为 τ .

(1) 直流电场中的电子

7: 准确地说, 是对电流有贡献的电子的密度, 或者说传导电子的密度.

设导体中的电子密度为 n ,⁷ 以平均速度 \mathbf{v} 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

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}, \quad (1.4)$$

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 (1.3), 电子的平均运动速度为

$$\mathbf{v} = -\frac{eE\tau}{m}, \quad (1.5)$$

由此立刻可以得到导体的直流电导率为

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (1.6)$$

这里用下标 0 标记直流 (零频) 的情况.

通过测量材料的电导率 ρ 和传导电子的密度 n , 我们可以基于德鲁达理论推算材料的弛豫时间 τ . 图 1.1 列举的金属室温电阻率普遍处于 $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 量级⁸. 原子的半径⁹大概是 3 埃, 碱金属单质每个原子有一个价电子¹⁰, 因此不妨设平均每个电子的体积是半径为 3 埃的球体积

8: 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} .

9: 材料中原子的大小不是一个精确定义的概念. 我们通常会原子想象为接近球体的存在, 使用原子半径、离子半径、共价半径、金属半径等作为对不同种类材料中原子尺寸的估计.

10: 可以认为内层电子被原子核紧紧的束缚, 不能再外加电场下自由运动, 对电流的传导没有贡献, 因此只将价电子计入传导电子.

$$n \sim \frac{3}{4\pi(3.0 \times 10^{-10}\text{m})^3} \approx 8.84 \times 10^{27} \text{m}^{-3}.$$

电子的静质量为 $9.10938 \times 10^{-31} \text{kg}$, 典型电阻率 $\rho \sim 10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 根据公式 (1.6) 可得

$$\tau \sim \frac{(1.0 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})(9.11 \times 10^{-31} \text{kg})}{(8.84 \times 10^{27} \text{m}^{-3})(1.602 \times 10^{-19} \text{C})^2} \approx 4.0 \times 10^{-14} \text{s}.$$

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

11: mean-free path

给定传导电子的平均运动速度为 v , 可以引入平均自由程¹¹

$$\ell = v\tau, \quad (1.7)$$

在德鲁达理论框架中, 平均自由程被定义为两次连续散射事件间电子的平均运动距离. 电子在德鲁达模型中被视为经典粒子, 根据能量均分定理 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$, 则 300 K 时电子均方根速度为 $1.2 \times 10^5 \text{m/s}$. 由此估算出的电子平均自由程大约在 $1 \sim 10 \text{\AA}$ 范围. 这个结果恰好与典型原子间距 ($\sim 3 \text{\AA}$) 的数量级相当. 这一数值巧合促使德鲁达推断, 电子主要通过离子的碰撞实现动量弛豫. 此推论在经典图景下看似自治, 但与现代固体理论存在根本矛盾.

根据现代理论 (我们将在本课程学习到), 由于量子统计效应和能带效应, 传导电子的运动速度 ($v_F \sim 10^6 \text{m/s}$) 比德鲁达经典理论考虑的热速度 ($v_{\text{th}} \sim 10^5 \text{m/s}$) 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达到 10^{-8} 秒, 平均自由程比原子间距大了五个数量级. 在课程后面的内容中我们将看到, 在完美晶体材料中, 电子实际上能够在晶体中自由传播, 并不像德鲁达模型所设想的那样频繁受到离子的散射. 虽然德鲁达模型缺少对微

Table 1.2
ELECTRICAL RESISTIVITIES OF SELECTED ELEMENTS^a

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
Ca		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
Cd	1.6	6.8		
Hg	5.8	Melted	Melted	
Al	0.3	2.45	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

^a 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.

图 1.1: 单质金属的电阻率. 来源: A&M, Solid State Physics.

观碰撞精确描述, 而且关于弛豫时间估算有数量级的错误, 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. 设金属感受到均匀交变电场

$$E(t) = E e^{-i\omega t} + E^* e^{i\omega t} \quad (1.8)$$

解释一下记号习惯: 这里 $E(t)$ 和 E 是不同的量, 物理的电场 $E(t)$ 是时间的实矢量函数, 而 E 是不依赖时间的复矢量. 在稳态过程中, 体系的线性电流具有和外场一样的频率, 可以写为

$$j(t) = j e^{-i\omega t} + \text{c.c.} = \sigma E e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \quad (1.9)$$

其中 c.c. 表示加号前面一项的复共轭,¹² 这里即是 $j^* e^{i\omega t}$. 注意在频域对时间的导数可以写作: $\partial_t \rightarrow -i\omega$, 则由德鲁达运动方程 (1.3) 可得

$$-i\omega p = -eE - \frac{p}{\tau}$$

12: complex conjugate.

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

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (1.10)$$

对于非均匀电场, 如果电场空间变化足够缓慢, 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 (近似) 适用的. 特别地, 可见光的波长大约是 $10^3 - 10^4 \text{ \AA}$, 远大于典型金属的平均自由程. 对于这样的情形, 可以直接推广上面的公式为

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.11)$$

在将德鲁达理论拓展至金属中电磁波传播的研究时, 需在运动方程 (12) 加入洛伦兹力项 $-e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. 然而, 深入分析表明该修正项的影响具有高阶小量特性: 由电磁波动方程可得磁场强度满足标度关系 $B \sim E/c$, 这意味着洛伦兹力的量级仅为静电力项的 v/c 倍. 鉴于金属导体中自由电子的典型漂移速度 (约 $10^{-3}c$ 量级) 较真空光速存在数量级差异, 理论估算显示磁场分量对电子运动的影响约减弱至静电作用的千分之一水平. 因此, 在常规电磁波与金属相互作用的分析框架下, 通常可以安全地忽略掉 B 场的效应.

现在考察由于光的辐照, 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.¹³ 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),

13: 四个麦克斯韦方程 (国际单位制):

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0}, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = i\omega(\mu_0 \mathbf{j} - i\omega\mu_0 \epsilon_0 \mathbf{E}). \quad (1.13)$$

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

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(\omega) + \nabla^2 \right) \mathbf{E} = 0, \quad (1.14)$$

其中, $\epsilon_r(\omega)$ 相对为介电函数

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega}. \quad (1.15)$$

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

$$\epsilon_r(\omega) \approx 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.16)$$

其中 Ω_p 是所谓的电子等离子频率, 通常简称等离子频率

$$\Omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}. \quad (1.17)$$

注意式 (1.14) 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

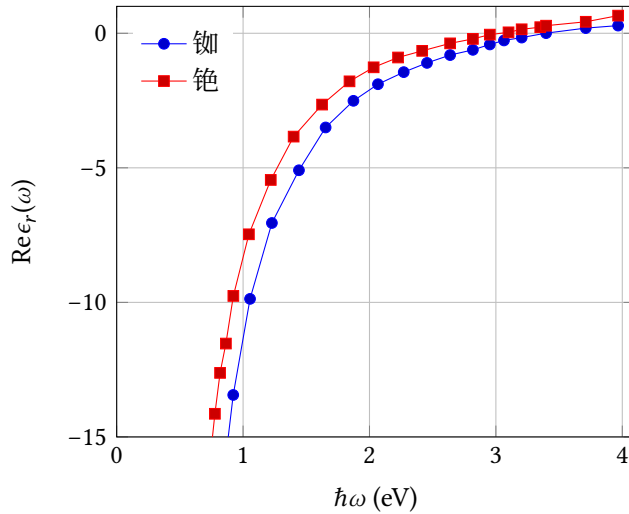


图 1.2: 钾和铯的介电函数 [数据来源: Neville V. Smith, Phys. Rev. B 2, 2840 (1970)].

好, 使用它们的价电子密度代入 (1.17) 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? 根据连续方程

$$\begin{aligned} \partial_t \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= 0; \\ -i\omega \rho(\mathbf{r}, \omega) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) &= 0. \end{aligned} \quad (1.18)$$

代入 $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, 立刻得到

$$(-i\omega + \sigma/\epsilon_0)\rho = 0 \quad (1.19)$$

该方程在等离子体频率处存在非平凡解, 这一数学特征揭示了电荷密度振荡发生的临界条件. 这种由电子集体运动激发的周期性电荷密度涨落现象, 在凝聚态物理中被称为等离子体振荡. 其经典物理图像可表述如下:

当电子气相对于静止的正离子背景发生宏观位移时, 空间电荷分离将产生与位移方向相反的恢复电场 ($E = -k\Delta x$). 该电场对电子气施加的恢复力 ($F = -neE$) 与电子惯性共同构成谐振系统, 其本征频率即为等离子体频率 $\Omega_p = \sqrt{ne^2/\epsilon m}$. 这种自洽的动力学过程表明, 等离子体振荡本质上是电子密度扰动在长程库仑相互作用下形成的驻波模式.

实验观测的关键在于共振激发机制: 当入射电磁场的频率与等离子体频率匹配时, 系统通过能量共振转移显著增强振荡振幅. 这种特征共振效应不仅为探测等离子体振荡提供了光谱学手段, 更在表面等离激元光子学、超材料设计等领域具有重要应用价值.

(3) 电场和磁场中的电子

埃德温·霍尔¹⁴在研读麦克斯韦《电磁通论》中关于磁场与导体相互作用的理论论述后, 提出有必要厘清磁力作用对象究竟是载流导体本身还是其中运动的电荷载体. 他设计精密的电磁学实验以甄别这两种作用机制的差异, 相关研究成果于 1879 年发表¹⁵. 霍尔的实验发现, 当载流导体置于垂直磁场中

14: Edwin Hall

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

16: Hall effect

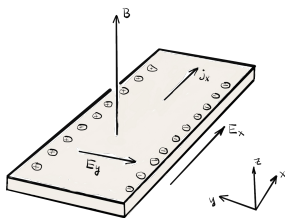


图 1.3: 霍尔实验的示意图.

17: Hall field

18: Hall voltage

时, 电磁场的协同作用能够在载流导体内部诱导出与电流方向正交的电动势, 这一新发现的横向电势差现象后来被称为霍尔效应¹⁶.

在霍尔的实验中, 导体是沿着 x 方向的金属薄片, 两端连接电极施加驱动电场 E_x , 同时在垂直于薄片平面的 z 方向施加均匀磁场 B . 实验系统通过外接电路构成闭合回路以维持稳态电流, 此时导体内部形成沿 x 轴方向的宏观电流密度 j_x . 微观载流子 (电子) 以漂移速度 \mathbf{v} 向 $-x$ 方向运动, 感受到洛伦兹力 $f_L = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, 遵循右手定则向 $-y$ 方向发生偏转. 这导致电荷在金属薄片的两侧积累, 进而形成内建电场 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, 横向电流完全消失, 在稳态只有纵向 (x 方向) 电流. 横向的电场 E_y 称为霍尔场¹⁷, 而对应的导体两侧的电势差称为霍尔电压¹⁸.

德鲁达模型能够很好地解释普通金属中的霍尔效应. 在外加的直流电场和磁场作用下, 德鲁达模型的运动方程为:

$$\dot{\mathbf{p}} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{m} \times \mathbf{B} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}. \quad (1.20)$$

在稳态条件下 $\dot{\mathbf{p}} = 0$, 有

$$\begin{bmatrix} 1/\tau & \omega_c \\ -\omega_c & 1/\tau \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = -e \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (1.21)$$

其中

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (1.22)$$

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

$$E_y = -\frac{m\omega_c}{ne^2} j_x = -\frac{B}{ne} j_x. \quad (1.23)$$

引入霍尔系数

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B}. \quad (1.24)$$

根据德鲁达理论, 金属的霍尔系数为

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (1.25)$$

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 为价电子密度时, 简单金属的霍尔系数与公式 (1.25) 对单价金属 (如碱金属) 展现出良好的预测精度. 然而该理论在拓展至多价金属体系时遭遇显著挑战——实验测得诸如铜、银等金属的霍尔系数不仅数值偏离理论预期, 甚至出现与电子电荷符号相矛盾的正值现象. 这一反常现象的本质源于模型的基本假设缺陷: 德鲁达理论将电流载体默认为带负电的电子, 而霍尔电场方向 E_y 的数学表达式本质上由载流子电荷符号决定. 若假设载流子携带正电荷 (即空穴型导电, 则霍尔系数将呈现正值, 这与某些金属的实验观测结果相吻合).

值得注意的是, 霍尔效应 (1879 年) 的发现早于汤姆孙电子 (1897 年) 的实证研究, 二者在载流子电荷符号上的偶然一致性曾被视为经典理论的佐证.

然而现代凝聚态物理研究表明,金属中实际载流子的属性受能带结构、费米面拓扑等量子效应影响,需借助索末菲自由电子论或能带理论方可合理解释。

在经典霍尔效应研究中,实验观测到磁场作用下纵向电阻呈现与磁场强度无关的特性,由此定义磁电阻¹⁹为

$$\rho(B) = \frac{E_x}{j_x}. \quad (1.26)$$

其物理本质表征单位电流密度在磁场环境中产生的纵向电场响应。值得注意的是,霍尔原始实验数据与德鲁达模型的预测具有形式一致性:该理论基于弛豫时间近似与各向同性假设,推导出磁电阻在弱场条件下满足 $\partial\rho/\partial B = 0$ 的特性。这种零磁阻现象源于模型对电子散射机制的过度简化——假设所有电子具有相同的弛豫时间,导致磁场引起的横向动量积累被各向同性散射完全抵消。

然而,系统性的实验研究揭示真实金属体系的磁阻行为呈现显著多样性:对于高纯度铜单晶,低温下观测到 $\rho(B)$ 随磁场平方增长的规律(正磁阻效应);而在铋等半金属中,磁阻甚至呈现超线性增长特征。这些复杂现象彻底突破了经典自由电子理论的描述范畴,其物理根源可追溯至三个量子效应主导的机制:(1)费米面各向异性导致电子有效质量张量随磁场方向变化;(2)多载流子系统(电子-空穴共存)引发的磁致散射增强;(3)强磁场下朗道量子化引起的电子态密度重构。特别对于过渡金属及其合金,自旋轨道耦合作用还会诱导各向异性磁电阻,其幅值可达常规效应的数量级倍增。

这一理论与实验的矛盾,揭示了德鲁达模型在以下方面的本征缺陷:首先,其将电子视为经典粒子,完全忽略了量子统计规律;其次,单弛豫时间的唯象假设无法描述真实材料中能量依赖的散射过程;再者,模型忽略能带结构复杂性,无法描述多带输运效应。现代凝聚态物理通过引入玻尔兹曼输运方程,已成功构建起描述复杂磁阻现象的理论框架。

(4) 热输运

材料中热量的转移现象称为热输运。材料中温度梯度可以导致热输运。作为一个唯象理论,傅里叶定律认为热流密度与温度梯度 $-\nabla T$ 成正比,比例系数为热导率 κ

$$j^Q = -\kappa \nabla T. \quad (1.27)$$

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²⁰运动主导热输运。德鲁达的理论成功地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。下面我们来推导这个结论。

考察只有在 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。根据德鲁达的设定(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,依旧可以形成从热端到冷端的净余热流。考虑在 $x - l_F$

19: magnetoresistance

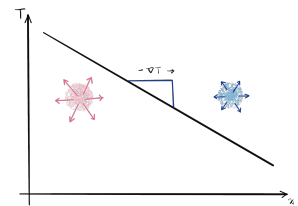


图 1.4: 电子传导热的过程。

20: 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显著贡献。

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

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

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

$$j^Q = -nv_x^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (1.28)$$

气体中粒子在各个方向的平均方速度相同, 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

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_V. \quad (1.29)$$

21: Lorenz number. 不是洛伦兹 Lorentz

考虑洛伦兹数²¹

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T}. \quad (1.30)$$

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

$$\frac{\kappa_T}{\sigma T} = \frac{3k_B^2}{2e^2}. \quad (1.31)$$

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.

22: 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,²² 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, 泡利发现两个不可分辨的费米子不能同处于一个单粒子态, 这称为泡利不相容原理. 1926 年, 费米和狄拉克分别提出了费米-狄拉克分布. 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.

题外话: 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 fur 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.²⁷

(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

$$\frac{p^2}{2m_e} \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

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, 边条件²³对于盒子中的电子气体的体态性质影响是微不足道的. 通常选取周期边条件: 电子往 \hat{e}_i ($i = 1, \dots, d$) 方向移动 L , 波函数不会发生任何变化.

$$\psi(\mathbf{r} + L\hat{e}_i) = \psi(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

这样的周期边条件²⁴也被称为波恩-冯·卡曼边条件²⁵.

薛定谔方程 (1.32) 的解为平面波²⁶

$$\psi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{L^d}} \quad (1.34)$$

其中 \mathbf{k} 为一常矢量, 对应的能级为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.35)$$

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

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle = \int d^3 r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (1.36)$$

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

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - L\hat{e}_i) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, d. \quad (1.37)$$

这意味着

$$L\mathbf{k} \cdot \hat{e}_i = n_i 2\pi, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (1.38)$$

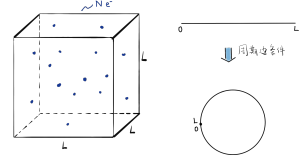


图 1.5: 电子气体和波恩-冯·卡曼边条件.

23: boundary condition

24: periodic boundary condition

25: Born-von Kármán boundary condition

26: 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.

也就是说, 满足周期边条件的波矢的笛卡尔分量满足

$$k_i = \frac{n_i 2\pi}{L}. \tag{1.39}$$

在三维的 \mathbf{k} -空间中, 在 k_i 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 $(2\pi/L)^d$.

在许多计算中, 需要对 \mathbf{k} -网格求和. 考虑如下求和

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \tag{1.40}$$

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

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \rightarrow L^d \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} F(\mathbf{k}) \equiv L^d \int [d\mathbf{k}] F(\mathbf{k}). \tag{1.41}$$

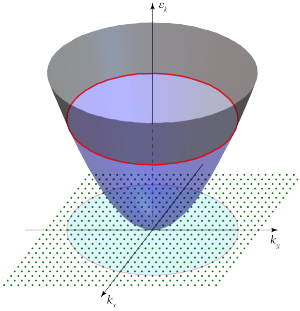


图 1.6: 二维电子气的 \mathbf{k} 空间和能带色散.

如上所述, 对于宏观固体, \mathbf{k} 点之间的间距如此之小, 可以把色散关系 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 看做是 (准) 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

$$f^0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \tag{1.42}$$

这里, $\beta = 1/k_B T$, μ 是化学势. 注意, 费米-狄拉克分布函数是单粒子能级能量 ε 、温度 T 和化学势 μ 的函数, 不过简洁起见, 我们通常只写出变量 ε . 这里 f^0 上标 0, 提示这是体系在没有外场扰动时的平衡分布函数.

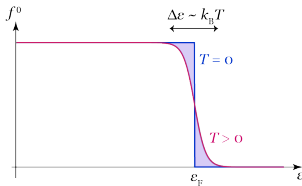


图 1.7: 费米-狄拉克分布函数.

在零温下 $\beta \rightarrow \infty$,

$$f^0(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon), \quad T = 0. \tag{1.43}$$

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 (1.35) 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:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \varepsilon_F. \tag{1.44}$$

在 \mathbf{k} 空间中, 费米能对应的等能面形成一个 d 维球面, 半径为 k_F , 称为费米面²⁷, 费米面所包裹的 d 维球体则称为费米球²⁸. 令 $g_s = 2$ 表示自旋简并度, 费米球内的总电子数为

$$\sum_{k \leq k_F} g_s = g_s V \int_{k \leq k_F} [d\mathbf{k}] = g_s \alpha_d L^d k_F^d \tag{1.45}$$

27: Fermi surface

28: Fermi sphere

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

$$\begin{aligned}\alpha_d &= \frac{\Omega_d}{d(2\pi)^d}; \\ \Omega_1 &= 2, \quad \Omega_2 = 2\pi, \quad \Omega_3 = 4\pi; \\ \alpha_1 &= \frac{1}{\pi}, \quad \alpha_2 = \frac{1}{4\pi}, \quad \alpha_3 = \frac{1}{6\pi^2}.\end{aligned}\tag{1.46}$$

因此有电子的平均密度为

$$n = \frac{N}{L^d} = g_s \alpha_d k_F^d.\tag{1.47}$$

更一般地, 对于任意温度 $T \geq 0$, 电子的密度可以写为

$$n = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} g_s f^0(\epsilon_{\mathbf{k}}) = g_s \int [d\mathbf{k}] f^0(\epsilon_{\mathbf{k}}).\tag{1.48}$$

如果体系的体积 L^d 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) \mathbf{k} -空间求和与积分

对于如下形式的积分

$$\int [d\mathbf{k}] F(\epsilon_{\mathbf{k}})\tag{1.49}$$

我们可以利用如下变形

$$\begin{aligned}\int [d\mathbf{k}] F(\epsilon_{\mathbf{k}}) &= \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int_0^\infty dk k^{d-1} F(\epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int_0^\infty d\epsilon \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{d/2-1} F(\epsilon) \\ &= \int_{-\infty}^\infty d\epsilon g(\epsilon) F(\epsilon)\end{aligned}\tag{1.50}$$

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

$$\begin{aligned}g(\epsilon) &= \frac{\Omega_d}{2(2\pi)^d} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{d/2} \epsilon^{d/2-1} \theta(\epsilon) \\ &= \frac{\Omega_d}{4\alpha_d(2\pi)^d} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F} \right)^{d/2-1} \theta(\epsilon) \\ &= \frac{d}{4} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F} \right)^{d/2-1} \theta(\epsilon)\end{aligned}\tag{1.51}$$

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

$$\frac{[\epsilon, \epsilon + d\epsilon] \text{ 上的能级数}}{L^d} = g(\epsilon) d\epsilon.\tag{1.52}$$

自旋简并的平衡态自由电子气在某个能量的电子数为

$$\begin{aligned} & \frac{[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon] \text{上的电子数}}{L^d} \\ &= \text{布居数} \times \text{自旋简并} \times \text{能级数} \\ &= f^0(\varepsilon) g_s g(\varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (1.53)$$

考察如下积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon F(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon K(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \quad (1.54)$$

其中,

$$K(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' F(\varepsilon'). \quad (1.55)$$

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

我们假设 $[K f^0]_{-\infty}^{\infty} = 0^{29}$. 需要注意, 我们的通常考虑的温度要远远低于费米温度

$$T_F = \varepsilon_F / k_B \quad (1.56)$$

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

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

所以有

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} K^{(n)}(\mu) \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \quad (1.57)$$

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.

先写零阶项

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

再考虑二阶项

$$\frac{F'(\mu)}{2} \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) = \frac{F'(\mu)}{2\beta^2} \int dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F'(\mu) \quad (1.59)$$

以上过程中我们用到

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} &= 2 \int_0^{\infty} dx \frac{x^2 e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2} \\ \text{对 } y = e^{-x} \rightarrow 0 \text{ 泰勒展开} &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dx (-1)^{n+1} n x^2 e^{-nx} \\ &= 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \\ &= 4\eta(2) = \frac{\pi^2}{3} \end{aligned}$$

其中, $\eta(p)$ 为狄利克雷 eta 函数, $\eta(2) = \pi^2/12$.

因此, 可以写下如下近似积分公式

$$\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F'(\mu) + O(k_B T/\mu)^4 \quad (1.60)$$

这个对 $k_B T$ 的幂级数展开被称为索末菲展开³⁰. 室温下 $(k_B T/\mu)^4 \sim 10^{-8}$, 通常我们感兴趣的温度在室温及以下, 因此极少需要使用高于 $(k_B T/\mu)^2$ 的项.

30: Sommerfeld expansion

还需要注意, 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可以引入近似

$$\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) \approx \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon F(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) F(\varepsilon_F). \quad (1.61)$$

(3) 电子气的热学性质

计算 $T = 0$ 时电子气的平均能量密度

$$\begin{aligned} u &= \frac{E}{L^d} = \frac{g_s}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} f^0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \varepsilon_{\mathbf{k}} |_{T=0} \\ &= g_s \int d\varepsilon g(\varepsilon) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \varepsilon \\ &= \frac{d}{2} n \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F} \right)^{d/2} \\ &= \frac{d}{d+2} n \varepsilon_F, \end{aligned} \quad (1.62)$$

上式第三行使用了电子气态密度 (1.51). 在有限温度 $T > 0$, 电子气的化学势也会发生变化, 可以通过索末菲展开来计算. 使用 (1.60) 和 (1.61), 计算温度

$T \ll T_F$ 的电子密度

$$\frac{n(T)}{g_s} \approx \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon) + (\mu - \epsilon_F)g(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\epsilon_F) \quad (1.63)$$

等式右边第一项是零温的电子密度.

还需要确定体系的化学势. 由于体系的体积没有改变, 电子密度并不会发生变化, 可以得到低温下化学势的表达式

$$\mu(T) \approx \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)} (k_B T)^2. \quad (1.64)$$

对于 d 维自由电子气, 使用态密度公式 (1.51) 可得

$$\mu(T) = \epsilon_F \left[1 - \frac{(d-2)\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (1.65)$$

立刻可以发现 $d = 2$ 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.

还可以计算电子气的比热.

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (1.66)$$

使用 (1.60) 和 (1.61), 有限温度的电子气内能为

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

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 (1.64) 可见上式中方括弧内的两项恰好相消. 取 $g_s = 2$, 平均每个电子的内能为

$$u(T) = u(0) + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 g(\epsilon_F). \quad (1.67)$$

通过比较 $T > 0$ 和 $T = 0$ 时的费米-狄拉克分布, 不难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 $\sim g_s g(\epsilon_F) (k_B T)^2$. 这一通定性估算假定化学势不变, 与上面的计算结果量级一致.

结合 (1.51) 可以得到电子气的比热为

$$c_V = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 T g(\epsilon_F) = \frac{\pi^2}{6} (dnk_B) \frac{T}{T_F}. \quad (1.68)$$

经典理想气体的比热 $c_V = dnk_B/2$, 是自由电子气比热的 $(3/\pi^2)(\epsilon_F/k_B T)$ 倍; 在室温下前者比后者大两个数量级. 可见, 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, 可以重新估算由 (1.30) 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 (1.68), 我们发现

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2. \quad (1.69)$$

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. 现考察外加磁场下电子气由于自旋通过赛曼相互作用带来的磁响应.

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. 一个电子的内禀磁矩为

$$\boldsymbol{\mu}_e = -g_e \frac{e}{2m_e} \mathbf{s}. \quad (1.70)$$

其中, $g_e \approx -2.002$ 是自由电子的 g -因子.³¹ 电子的自旋角动量为

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (1.71)$$

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

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (1.72)$$

那么, 电子自旋和外加磁场的赛曼耦合³²能可以写作

$$-\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_e = \frac{1}{2} g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (1.73)$$

其中, $\mu_B = e\hbar/2m_e$ 为波尔磁子³³.

对于电荷为 $-e$ 的独立电子, 薛定谔-泡利方程为

$$H|\psi\rangle = \left(\frac{1}{2m} \left[(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + \frac{1}{2} g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] - e\phi \right) |\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \quad (1.74)$$

31: 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.

32: Zeeman coupling

33: Bohr magneton, 其 SI 单位为 $\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$.

这里只考虑磁场与自旋的耦合, 即塞曼耦合, 暂不考虑由矢势带来的轨道效应 ($\mathbf{A} = 0$); 对于自由电子, $\phi = \text{常数}$, 可以忽略. 不失一般性地, 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

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}v\sigma_z = \begin{bmatrix} \frac{p^2}{2m} + \frac{v}{2} & 0 \\ 0 & \frac{p^2}{2m} - \frac{v}{2} \end{bmatrix}, \quad (1.75)$$

这里 $v(B) = g_e\mu_B B$ 是塞曼劈裂能. 这个哈密顿量与动量对易, 也与自旋 s_z 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 , $s = \pm 1$ 对应上自旋 \uparrow 和下自旋 \downarrow ,

$$|\alpha_\uparrow\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\alpha_\downarrow\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (1.76)$$

那么其本征态波函数写为

$$|\psi_{\mathbf{k}s}\rangle = |\mathbf{k}\alpha_s\rangle; \quad \psi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{L^d}}|\alpha_s\rangle. \quad (1.77)$$

对应的色散关系为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}s} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}s v \quad (1.78)$$

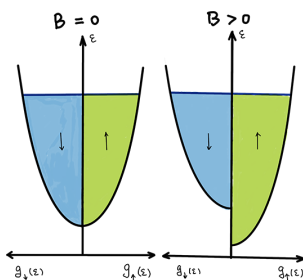


图 1.8: 塞曼劈裂和泡利顺磁性.

我们看到如果磁场非零, $v < 0$, 原来自旋简并的电子发生塞曼劈裂, 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 $|v|$. 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

$$m(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r}). \quad (1.79)$$

其中上、下自旋密度为

$$n_s(\mathbf{r}) = \int [dk] f^0(\varepsilon_{\mathbf{k}s}). \quad (1.80)$$

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,

$$n_s = \alpha_d k_{F_s}^d \quad (1.81)$$

由塞曼劈裂能 v 可以有如下等式

$$k_{F_\uparrow}^2 - k_{F_\downarrow}^2 = \frac{2mv}{\hbar^2} \quad (1.82)$$

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 $\delta k_{F_\uparrow} - \delta k_{F_\downarrow} \approx \frac{v}{2\varepsilon_F} k_F$.

代入自旋极化密度的表达式, 得到

$$\begin{aligned}
 m &= \alpha_d(k_{F\uparrow}^d - k_{F\downarrow}^d) \\
 &\approx \alpha_d d k_F^{d-1} (\delta k_{F\uparrow} - \delta k_{F\downarrow}) \\
 &\approx \frac{dnv}{4\varepsilon_F} \\
 &= g(\varepsilon_F)v
 \end{aligned} \tag{1.83}$$

最后一步使用了 (1.51).

$$m = g(\varepsilon_F)v. \tag{1.84}$$

我们得到由于自旋极化带来的泡利顺磁极化率为

$$\chi_P = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{1}{2} (g_2 \mu_B)^2 g(\varepsilon_F). \tag{1.85}$$

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 ($d = 3$).

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³⁴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.

(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

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} k_i q_i^2 \right) \tag{1.86}$$

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

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	锆	2.79
镁	2.99	铯	3.87
铝	2.91	金刚石	0.735

34: 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).

为体系平均能量贡献 $\frac{1}{2}k_B T$. 在 (1.86) 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

$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3k_B. \quad (1.87)$$

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-帕迪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_E 振动, ω_E 称为爱因斯坦频率. 则量子化的单原子振动能级为

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \hbar\omega_E(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) \quad (1.88)$$

其中 n_1, n_2, n_3 . 那么一个原子的振动配分函数为

$$Z = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} e^{-\beta\varepsilon_{n_1, n_2, n_3}} = (Z_1)^3, \quad (1.89)$$

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

$$Z_1 = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_E(n+1/2)} = e^{\beta\hbar\omega_E/2} f_B(\hbar\omega_E) \quad (1.90)$$

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

$$f_B^0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (1.91)$$

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 为零.³⁵

35: 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 (1.89) 可以看出, 单个原子的平均能量为

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{3}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = 3\hbar\omega \left(f_B(\hbar\omega_E) + \frac{1}{2} \right). \quad (1.92)$$

比热是平均能量对温度的微分

$$c_V = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} = 3k_B \frac{(\beta\hbar\omega_E)^2 e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2}. \quad (1.93)$$

在高温下, β 称为小量, 可以对其做泰勒展开

$$c_V = 3k_B - \frac{(\hbar\omega_E)^2}{4k_B T^2} + O(T^{-4}). \quad (1.94)$$

爱因斯坦的理论只有一个参数, ω_E , 称为爱因斯坦频率. 有时人们会使用等价的爱因斯坦温度, $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$. 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, $T \gg \Theta_E$, 也可以复现经典的玻尔兹曼理论, 得到杜隆-帕蒂经验规律. 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. 对于金刚石, 如果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!

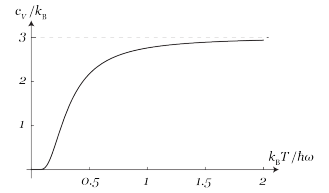


图 1.9: 爱因斯坦固体的比热.

(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

$$\varepsilon(q) = \hbar v_s q. \quad (1.95)$$

其中 v_s 为声速. 那么体系的能量由下式给出

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{N} \sum_q^{q < q_D} \varepsilon(q) \left[f_B(\varepsilon(q)) + \frac{1}{2} \right] \quad (1.96)$$

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

$$\Theta_D = \hbar v_s q_D / k_B \quad (1.97)$$

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

$$q_D \sim \frac{1/38.7 \text{ eV}}{(6.6 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s})(10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} \approx 3.3 \times 10^9 \text{ m}^{-1} = 0.33 \text{ \AA}^{-1} \quad (1.98)$$

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,

$$3 \sum_q^{q < q_D} 1 = 3 \frac{4\pi q_D^3}{3} \frac{V}{(2\pi)^3} = 3N. \quad (1.99)$$

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

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{3}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q \varepsilon(q) \frac{\partial}{\partial T} \left[f_B(\varepsilon(q)) + \frac{1}{2} \right] \\ &= \frac{3 \cdot 4\pi}{(4\pi/3)q_D^3} \int_0^{q_D} dq q^2 \varepsilon(q) \frac{\varepsilon(q) e^{\beta\varepsilon(q)}}{k_B T^2 (e^{\beta\varepsilon(q)} - 1)^2} \end{aligned} \quad (1.100)$$

现在, 令 $x = \beta\varepsilon(q)$,

$$c_V = 3k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \times 3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (1.101)$$

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)

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^z}. \quad (1.102)$$

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

$$T \rightarrow 0 : c_V \approx \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (1.103)$$

1.4 早期理论的局限

本章所介绍的早期理论, 如德鲁达的经典电子气理论和索末菲的自由电子费米气体理论, 在它们各自提出的历史时期都取得了显著的成功. 德鲁达理

论首次将气体动理论应用于金属中的电子,成功解释了欧姆定律、维德曼-弗兰兹定律等宏观电导与热导现象;索末菲理论则通过引入量子统计和费米-狄拉克分布,修正了德鲁达理论在电子比热、泡利顺磁性等方面的严重偏差,使理论预测与实验在低温下较好符合.这些工作为固体物理奠定了重要基础,标志着人们对固体中电子行为的认识从纯粹经典走向了量子阶段.

然而,随着实验技术的进步和理论研究的深入,这些早期模型逐渐暴露出其内在的局限性.它们虽然在解释某些特定现象(尤其是简单金属的输运性质)时表现优异,但面对更广泛的材料体系和更基本的物理问题时,却显得力不从心.这些局限性主要体现在以下几个方面.首先,德鲁达理论无法解释霍尔系数的符号反常现象,即实验上观测到许多材料的霍尔系数为正值,这暗示了固体中可能存在正电荷载流子,超出了经典自由电子模型的框架.其次,无论是德鲁达还是索末菲理论,都无法回答一个根本性问题:为什么存在绝缘体?在自由电子图像下,所有固体都应含有可自由移动的电子,这与绝缘体极低的电导率事实相矛盾.第三,索末菲理论在应用于简单金属时,虽然取价电子密度作为电子密度能获得较好结果,但理论本身并未阐明为何只有价电子表现得像自由电子,而内层电子则被“冻结”,这涉及到固体中电子态的重组和屏蔽效应的深层物理.

进一步的问题触及了自由电子模型的基础假设本身.为什么金属中的电子可以被近似为自由的?其平均自由程在低温下可达上百埃甚至毫米量级,这意味着带有电荷的原子核对电子的散射似乎微弱到可以忽略不计.同时,电子与电子之间的库仑相互作用为何在大多数情况下被认为是不重要的?这些疑问指向了周期晶格中电子的相干传播(布洛赫波)以及多电子系统中屏蔽效应与费米液体行为等关键概念,而这些正是早期理论所缺失的.最后,在描述晶格热容的德拜模型中,人为引入的截止波矢(q_D)虽然保证了振动模式总数的正确,但其准确的来源并不清晰,它掩盖了实际晶体中离散原子结构所带来的色散关系细节和光学支振动.

这些局限性清晰地表明,早期固体理论虽然是一个非常有用的起点,但它对固体微观结构的描述过于简化.为了克服这些困难,固体物理需要建立更深刻、更完整的理论框架.这自然引导我们走向后续的核心内容:我们将阐释晶体结构的对称性与周期性,理解原子排列的秩序如何决定材料的根本属性;声子理论将为我们揭示晶格振动的量子世界,展示这些集体激发如何影响固体的热学与电学行为;现代固体中电子理论体系的核心支柱是能带论,通过系统地引入周期势场,我们不仅能自然解释绝缘体、半导体和金属的深刻区别,还将邂逅“有效质量”、“空穴”等一系列关键概念,从而彻底解决早期理论留下的诸多谜题;掌握了电子与声子的本征态之后,我们将步入输运理论的殿堂,学习如何系统地描述在外场与温度梯度驱动下,载流子与各种散射机制相互作用的复杂动力学,将早期模型的直觉提升到现代理论框架,并为理解更复杂的相互作用和关联现象打下基础.