

刚开学

放假前



教师风采

国内参考书的简评和建议

- **固体物理学基础**，阎守胜编著，北京大学出版社
 - * 内容与**顺序**与我们选用的教材最接近
- **固体物理学（上册）**，方俊鑫、陆栋编著，上海科学技术出版社
 - * 善于自学的可选，主干内容都已经包含，主要差别在内容编排顺序
- **固体物理学**，黄昆原著，韩汝琦改编，高等教育出版社
 - * 善于自学的可选，经典内容较全

有版权的国外参考书的简评和建议

- *Solid State Physics*, by N. W. Ashcroft and N. D. Mermin · 世界图书出版公司影印

- * 美国很多大学的凝聚态物理类研究生教材。1976年出版后未更新，新近发展缺

- * 我们采用该教材

- *Introduction to Solid State Physics*, by C. Kittel, 化学工业出版社

- * 第8版有中文版，第5版也有中文版

- * 用简单物理讲解是其特色——避免使用量子 and 统计——无奈之举，与美国大学本科生的基础相适应

- # 比如，晶格振动量子化没有涉及→引出声子、讨论输运的关键——因此，未涉及金属电导论

以你现在的认识，你认为哪些物理现象或者问题是属于固体物理学将要回答或者试图解释的？

本讲目的：前言→一门怎样的课程？

- 固体物理学的研究对象有什么特点？
- 固体物理学的研究方法有什么特点？

第1讲、前言←暨Drude模型

1. 研究对象的特点及困难
2. Drude模型
3. 研究方法的特点及课程逻辑线索

**固体将要(将被用于)解决什么问题？
以前的物理概念和定律还不够用吗？**

1、研究对象的特点及困难

- 固体物理学的研究对象？
 - * 主要任务：微观层次上研究固体宏观性质、规律
 - * 对象当然是固体！那么，什么是固体？
 - * →固体是由大量的原子、电子组成（ $\sim 10^{29}/\text{m}^3$ ）？
 - * 这当然不够！液体、气体也由大量的原子电子组成
- 看固体的物理性质和规律由什么决定？
 - * 仅仅是由组成固体的原子成分吗？
 - # 比如，金刚石、石墨、 C_{60} 固体都由碳原子组成，但它们物理性质完全不同！
 - # 那么，金刚石、石墨、 C_{60} 固体有何不同？

固体的微观定义

- 如何定义固体，取决于我们的研究层次
 - * 在原子、电子微观层次，研究固体的宏观物理性质
→
 - * 微观上，如何区别于气态和液态？
- 固体的微观定义
 - * 固体中的原子在其平衡位置附近作无规微小振动
- 原子平衡位置的排列形成固体的微观结构
- 回到前面问题
 - * 金刚石、石墨、 C_{60} 固体中C原子的排列结构不同
- 固体宏观物理性质由组成原子的性质以及它们排列的结构共同决定

带来的三个关键问题及其困难

- 既然涉及到原子、电子层次，那么我们首先必须面对如下的三个重要的问题→
 1. 用经典还是量子方法？
判据？
 2. 如何处理 $10^{29}/\text{m}^3$ 量级的粒子数？
→周期结构
 3. 如何描写原子、电子之间的相互作用？
→多体问题
- 固体物理学的复杂就在这里！
→需要新的物理概念和定律

经典还是量子？

- 用经典还是量子方法来处理，这基本上取决于研究固体的何种物理性质
- 以后会看到，有判据→
 - * 什么时候该用量子
 - * 什么时候经典也可以

困难：多体相互作用如何处理？

- 不管经典还是量子，都还有一个如何具体描写它们之间的相互作用问题→多体问题
 - * **固体物理学（也是凝聚态物理）中最困难的问题**
 - * **非常困难！至今仍未解决！**
 - * 平均场理论或者数值方法

困难：如何处理 $10^{29}/\text{m}^3$ 的粒子？

- 这是我们以前学过的物理所不曾遇到过的问题
 - * 这个问题找到了解决之道后，才形成了固体物理学这门学科
- 那么，如何化解这个困难？
 - * 这门课程的主要内容

固体的原子、电子层次的微观描写

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\},\{R_J\}) = E\Psi(\{r_i\},\{R_J\})$$

$$\left. \begin{array}{l} \{r_i\} \text{ 电子坐标} \\ \{R_J\} \text{ 核坐标} \end{array} \right\} 10^{29} / \text{m}^3$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{电子}} + \hat{H}_{\text{核}} + \hat{H}_{\text{电子-核}}$$

$$\hat{H}_{\text{电子}} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} V_{\text{电子}}(r_i - r_{i'})$$

$$\hat{H}_{\text{核}} = \sum_J \frac{\hat{P}_J^2}{2M_J} + \frac{1}{2} \sum_{J,J'} V_{\text{核}}(R_J - R_{J'})$$

$$\hat{H}_{\text{电子-核}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J)$$

这就是本讲要阐述的第一个问题
研究对象有什么特点？

**这样的对象和存在的困难，以你已经
掌握的物理知识，该如何处理？**

2、Drude模型(金属电导的自由电子气模型)

- 试图在微观的层次上**研究金属电导率**，宏观物理量的微观解释
- 不可能建立 10^{29} 量级的联立方程
 - * 不止是初条件、边界无法处理，就是建立了，也无法解
- Drude模型（1900年），在微观层次上解释实验测量宏观物理量的第一个理论模型
 - * 通过它建立修正的具体过程，了解如何用当时(1900年)可以理解和接受的理论和假设，在微观层次上建立模型，解释实验观察到的金属导电和导热现象

一般步骤

1. 建立模型

- * 根据已知现象，用已有知识，抓住要点，建立模型

2. 推演结论

- * 应用到已有实验积累、可供比较的金属电导、热导现象
 - # 能够成功地解释Wiedemann-Franz定律

3. 实验比较

- * 与实验对比，得出结论

4. 模型修正

- * 分析局限，提出改进之道

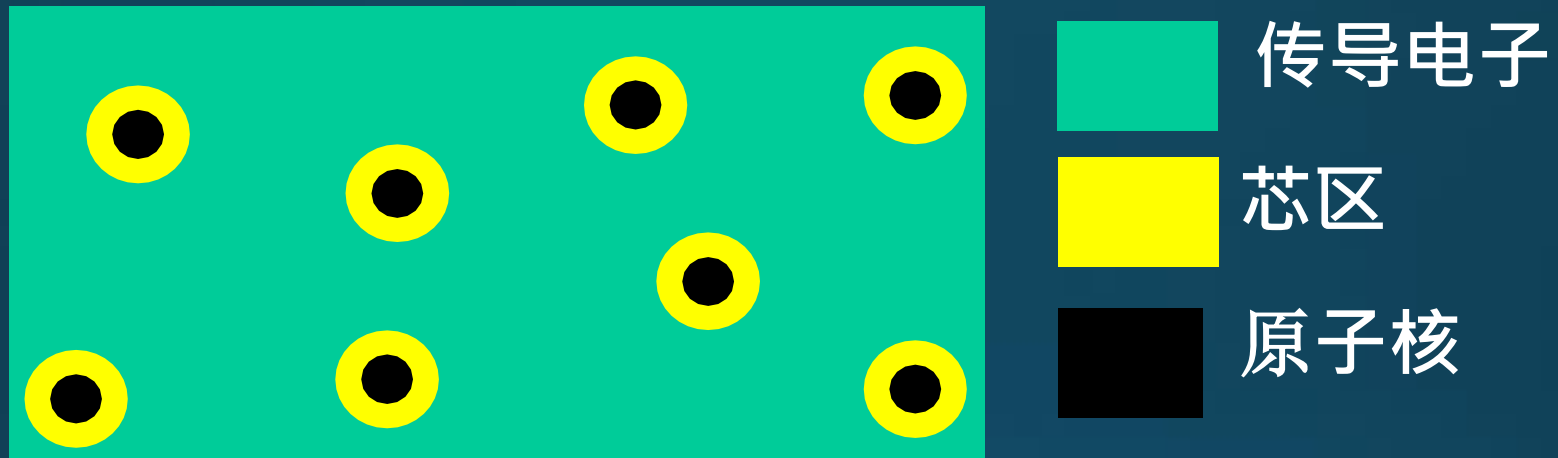
从一些实验观察到对金属的基本认识

- 良好导电体、导热体？→起作用的可能是电子
 - * 化学：组成金属的元素大多位于周期表左边 →
 - # 金属原子容易失去价电子→(电、热)传导电子？
- 良好的延展性、可塑性？→结合的可能形式
 - * 与组成金属的原子之间的相互结合的方式有关→
 - # 金属的结构几乎都有相对较高的配位数
 - † 配位数——形象地说，就是原子周围最靠近该原子的原子的个数→晶体结构中将涉及
 - # 结合没有方向性，区别于共价键，金属键
 - † 结合属金属键——形象地说，价电子形成负电背景(海)，正电荷镶嵌其中，库仑作用的结合

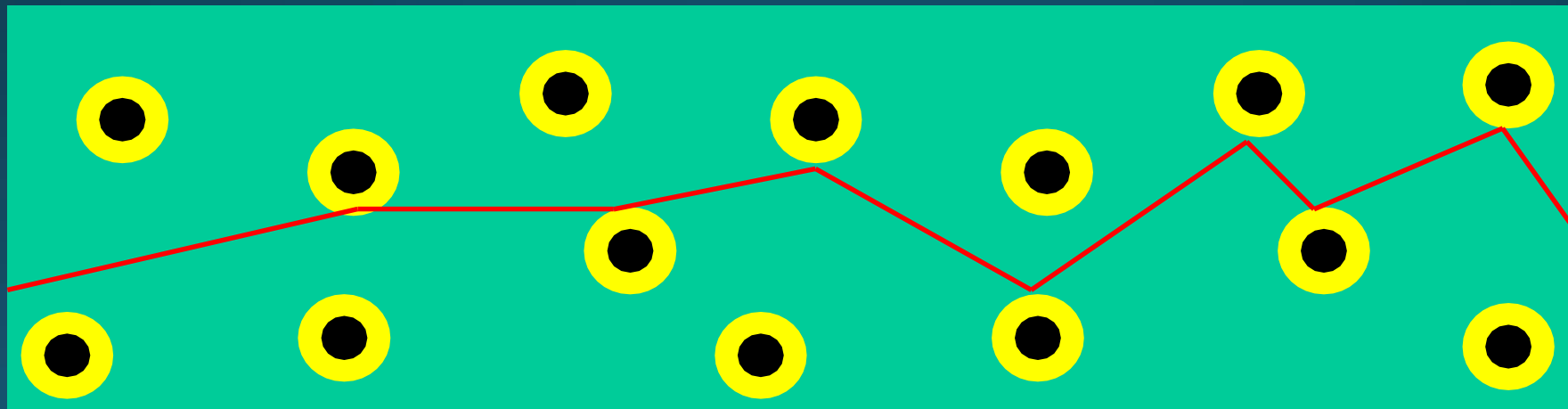
金属中价电子行为的推测

- 金属特点
 - * 价电子可以活动的区域较大
 - 比如, Li原子间距 3\AA , 而原子半径 0.5\AA (?)
 - 原子核小, 因此, 价电子活动空间大
 - † 价电子: 束缚? 自由?
- 分析→推测→图象 (能够自圆其说?)
 - * 芯电子行为: 束缚在原子核周围形成离子实, 不参与导电
 - * 价电子行为: 离子实对它们的吸引力弱, 可以离开离子实的束缚, 自由地在整个金属中移动, 这部分电子参与导电→传导电子

价电子运动图像



Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$: 价电子数量少，空间大



当时可用的物理？

- 1897年Thomson的电子论
 - * 电子的发现是固体物理学发展的一个转折点
 - * Drude (1863——1906) 意识到金属的导电 (热) 性质可能与电子有关，当然也可以质疑这种猜测
 - # 电子对导热有贡献有何根据？仅仅因为好的导体也是良好的导热体？
- 1900年物理学的状况？
 - * 量子力学还处于萌芽状态
 - * 只有经典物理，连原子结构的正确理论尚未建立
 - # 但是，当时理想气体的运动学理论已经非常成功

假如你是Drude ——如何抓住要点建立模型？

如何与理想气体联系？

理想气体怎么做？如何仿照理想气体建模

- 因为与理想气体还是有些不同！
 - * 除了碰撞的瞬间，可以不考虑其他。但现有两种带电粒子，理想气体是电中性的
- 电子气有库仑相互作用？那么
 - * 电子-电子如何相互作用？
 - * 电子-离子如何相互作用？
- 还有，电导（也包括热传导）是个输运非平衡过程，所以
 - * **还需规（假）定体系将通过什么方式建立热平衡？**
 - # 即，在没有电场（温度梯度）时、在有电场（温度梯度）时，电子如何达到热平衡？

简化问题→金属中价电子势(与离子作用)

既然搞不清？那么，或者彻底简化；或者归到另一个也仍然不清楚的作用中去→物理中常用手段

现在知道，金属中价电子真实势场的一维示意图：起伏的是价电子所遭受的有效势

Drude模型假定的金属中价电子的势场示意图——常数！？ 因为真实的还不清楚！

看这样的图象能不能自圆其说

- 芯电子被原子核紧紧束缚，形成离子实，本身固定，不参与导电
 - 价电子脱离原子核的束缚而在固体中自由运动
 - 离子实对价电子的作用可忽略不计
 - * 离子实的作用仅维持固体结合，维持电中性
 - 金属中的价电子就象无相互作用的理想气体，但模型与理想气体又有所不同：
 - * **电子气体的浓度比理想气体大三个量级**
 - * 有两种粒子：电子，离子
- 不是很圆滑，所以再加些限制(基本假定)，完成Drude模型的构造

Drude(自由电子气)模型的基本假定

1. **独立电子近似**：电子与电子无相互作用
 - * 既没有库仑作用，也不碰撞，与理想气体不同！
2. **自由电子近似**：除碰撞的瞬间外，电子与离子无相互作用
 - * 离子实完全摸平，均匀分布在空间，只起维持系统的电中性
 - * 但为防止电子被外电场无限加速，设碰撞作用→
3. **弛豫时间近似**：一给定电子在单位时间内受一次碰撞的几率为 $1/\tau$
 - * **非常关键**，避免电子被无限加速
 - * 碰撞后失去原来速度记忆——引入散射机制
 - * 如何将碰撞结合进电子的运动方程成为关键

弛豫时间近似

$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{v} = -\frac{ne}{m_e}\mathbf{p}$$

- 电流密度与电子的平均速度 \mathbf{v} 或平均动量 \mathbf{p} 有关
- 考虑在 dt 时间内，由于外力 \mathbf{F} 作用下， \mathbf{p} 的变化

$$d\mathbf{p} = \mathbf{F}dt + O(dt)^2$$

- 由弛豫时间近似，即假定电子在 dt 时间经历一次碰撞的几率为 dt/τ ，则未碰撞几率为 $1 - dt/\tau$ ，所以，在 $t+dt$ 时刻平均动量为（碰撞既失去记忆，故有贡献只有一部分不碰撞的）

$$\mathbf{p}(t+dt) = \left[1 - \frac{dt}{\tau} \right] \underbrace{[\mathbf{p}(t) + \mathbf{F}(t)dt]}$$

- 整理后即得

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{F}(t)$$

没有碰撞，仅受外力作用：原平均动量加冲量，乘以未碰撞的几率应该等于下一时刻的平均动量

散射图象

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\frac{p(t)}{\tau} + F(t)$$

- 弛豫机制：电子在电场力作用下加速，与离子碰撞，或说受到散射，平衡后（ $dp/dt=0$ ）达到一稳定速度——漂移速度

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{\text{漂移}} &= -\frac{e\tau}{m}\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{j} = -ne\mathbf{v}_{\text{漂移}} \rightarrow \mathbf{j} = ne\frac{e\tau}{m}\mathbf{E} \rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \\ 0 &= -\frac{p(t)}{\tau} - eE \Rightarrow \frac{m\mathbf{v}_{\text{漂移}}}{\tau} = -eE \\ &\text{与欧姆定律 } \mathbf{j} = \sigma\mathbf{E} \text{ 比较} \end{aligned}$$

- 宏观与微观就这样建立了联系！

估计(由实验电导率)验证

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

- 在无法知道碰撞的细节时， τ 是最重要的
 - * 电导率可测，如果取 $n \sim 10^{22} - 10^{23} \text{cm}^{-3}$ ，在室温下，弛豫时间大约在 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ 秒，低温时大一个量级
- 由此，可估计平均自由程： $l = v\tau$
 - * 其中电子的平均速率 v 可由经典的能均分定理得到
 - # 室温时， $\sim 10^7 \text{cm/s}$
- 于是， $l \sim 10^{-9} \text{m}$ ，基本与原子距离的量级相当
 - * 似乎很合理，与Drude假定自治
 - * 但实际电子平均自由程要大 10^3 倍
 - * 在极低温更大， $l \sim \text{cm}$ ，几乎是 10^8 倍的原子间隔→
 - # 有深刻的物理原因！

评论

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

- 这里碰撞或者说被离子散射是电阻的根源，无碰撞，弛豫时间无穷大，电导率无穷大
- 观察这个公式，除了弛豫时间外，其他都是已知的。有一待定系数 τ ，因此总可以与实验符合，从而直接与实验比较就没有意义
 - * **除非这个系数独立，即对所有材料都相同！**
- 实验已知，电导率与温度有关。但因为有待定参数 τ ，不能直接验证
- 电子密度 n ？由价电子数决定？价电子数越多电导率越大？
- Drude模型成功在Wiedemann—Franz定律
→先看热传导系数

金属的热传导（附录）

- 在理想气体中已经处理过，热传导系数为

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v^2 \tau = \frac{1}{3} c \quad vl$$

- 根据经典的能量均分定理，比热是常数

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T$$

$$c_V = \frac{3}{2} n k_B$$

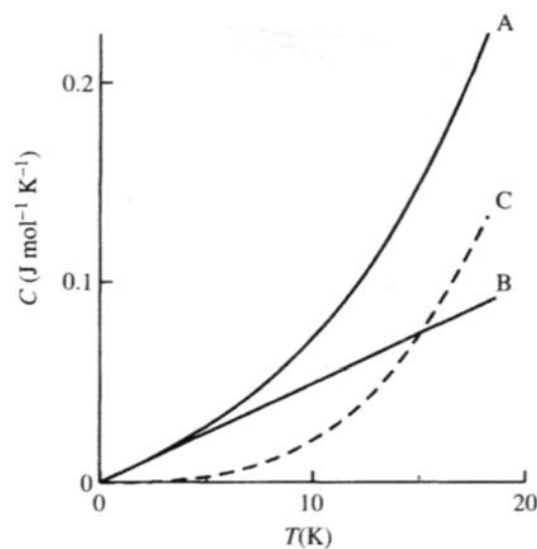
比热的实验测量

- 金属Co低温比热

- A. 实验测量

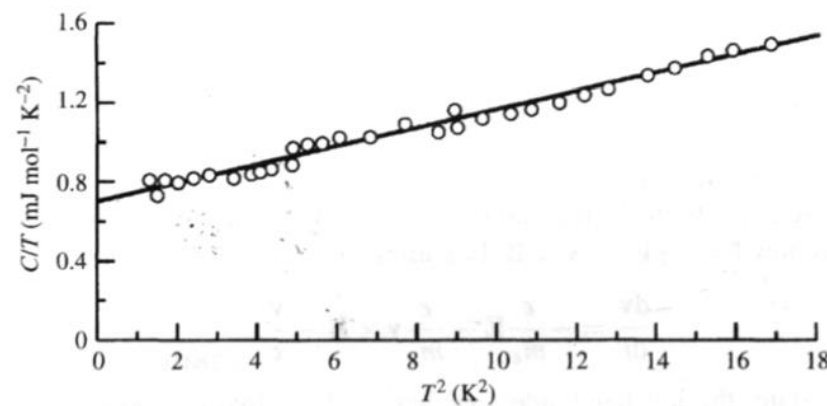
- B. 电子贡献, $C \sim T$

- C. 德拜原子振动模型计算, $C \sim T^3$



- 金属Cu低温比热

- * 按 $C/T \sim T^2$ 作图, 可见基本符合 $C \sim T^3$



评论

$$c_V = \frac{3}{2}nk_B$$

- 金属电子气对比热的贡献的估计完全失败！
- 比热与温度无关！被严重高估
 - * 实际上，室温时，金属与绝缘体几乎一样，所以比热并非电子贡献，而是原子振动的贡献
 - * 即使低温时，电子对比热贡献显著可以和原子振动比拟时，每个电子贡献 $3k_B/2$ ，也还是高估两个量级
 - * 也就是说，电子实际上没有那么大的热容量！

Wiedemann-Franz定律(1853)

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

- Drude模型

$$c_V = \frac{3}{2}nk_B$$

$$\kappa = \frac{1}{3}c_V v^2 \tau$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B$$

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}$$

- 如果假定热导和电导的弛豫时间相同， L 为 Lorentz数，

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT$$

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

评论

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

- $L = 1.11 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ，约是实验值的一半
- Drude当时在推导电导率时出错，电导率小了一半，所以得到 L 大了一倍，
 - * $L = 2.22 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ，与实验值相符
- Drude模型最成功之处是解释Wiedemann-Franz定律，与很多更精致、更复杂的理论得出的值相差不多
- 稍精确的理论可以得到，只差一个常系数

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

Drude模型的局限

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

- 对比热估计完全失败→常数！过大（ 10^2 ）！而且，电子对比热的贡献与温度无关
- 实验电导率随 $1/T$ 变化，因为其他都是常数，弛豫时间和密度的乘积随 $1/T$ 变化，由热运动速度与 T 的关系，可知弛豫时间随 $1/\sqrt{T}$ 变化，即密度也随 $1/\sqrt{T}$ 变化！？
- 电子速度， v^2 ，太小（ 10^2 ）
- 什么决定传导电子的数目？价电子？
- 即使在最成功的Wiedemann-Franz定律上，实际上在室温以下， L 也是随温度变化的。

质疑：模型的三个基本假定

- 独立电子近似
 - * 与其他近似相比，多数材料最不重要，除非强关联
- 自由电子近似
 - * 即使以现代量子的观点来看也是很好的近似
 - * 平均自由程大似乎支持它，有其深刻的物理原因
 - # 1916年的Tolman实验支持这个假定
 - * 因这个近似，电子气，必定各向同性，与实验不符
- 弛豫时间近似
 - * 不可能完全自由→电导率无穷大，无法取得热平衡

质疑：达到热平衡方式

- 与(固定的)离子实的碰撞，碰撞前后速度无关
 - * 即对以前的速度没有记忆
- 碰撞后获得速度的方向随机；
 - * 合理的假定
- 速率由碰撞处的温度决定
 - * 很含糊？
 - # 对电导不起作用，因为方向随机，平均没有贡献
 - # 对热导有用，规定携带前一次碰撞的动能（温度）

模型很粗糙，但仍有可取之处

从Drude模型的例子，你可以得出什么结论？

就是第一讲要阐述的第二个问题
研究方法有什么特点？

近似模型→近似规律
→修正模型→螺旋上升

3、研究方法的特点及课程逻辑线索

- 固体物理研究方式的特点？
 - * 普通物理、四大力学的解析推理的方式？
 - * 根据所研究物理现象，用都能够接受和理解的假设和前提，建立（抽象出）近似模型，解释物理现象
 - * 对比、验证实验结果，修正，再演绎，再验证，...
- 结论和规律有适用范围：因为有近似，所以得到的结果可能是不那么完善的规律
- 这样方式的优点
 - * **最关键：假设和前提都非常简单、明晰，容易接受**
 - * 当然这样的前提和假定仅仅是某种程度上的近似，这个近似在某些条件下不再正确，所以它可能是错的，需要修正

固体物理研究方式的特点

- 近似模型→近似规律→修正模型→螺旋上升
- 失败是成功之母——有问题的模型是理解正确概念、得到正确物理规律的第一步
- 合适的近似在
 - * 给出这些物理定律的适用条件的同时
 - * 告诉我们所描述问题的准确性和精度有多高
- 根据这样的特点，我们选择教材

逻辑线索→选择兼评论参考教材

- 两种体系的教材：
 - * 加州大学伯克利分校的Kittel (1953年出版，2004年已出到第8版，不断地增、删，重印)
 - * 康奈尔大学的Ashcroft (1976年出版，未再版，不断地重印)
- 国内出的固体物理学教材几乎都是Kittel系列的教材
- 唯有两本教材可以归于Ashcroft系列
 - * 清华大学，顾秉林，1989年第一版，未再版和重印
 - * 北京大学，阎守胜，2000年第一版，2004第二版，2011年第三版

固体物理学课程内容

- 固体的结构性质
- 固体的力学性质
- 固体的电子性质
- 固体的输运性质
- 固体的磁学性质（另有专门的课程）
- 固体的光学性质（另有专门的课程）

教材内容编排的逻辑→围绕金属电导

- 1、简单模型：金属电子气(电子-原子间无作用)
 - 无法显示各向异性？与实验不符！自由电子必须放弃，但 10^{29} 量级原子数如何处理？
- 2、引入原子排列结构(含第7章，固体的结合)
 - 周期结构
- 3、修正：考虑周期结构中电子运动
 - 结果导致零电阻？原因原子振动！
- 4、再修正：周期结构中原子振动
 - 声子
- 5、微扰：电子受声子作用→电阻的原因
 - 得到与实验符合的金属电导
- 6、当周期性遭遇缺陷

第一讲小结：兼答第一讲目的的两个问题

1. 固体物理学的研究对象有什么特点？

10^{29}

周期性结构下(晶体中)各种波的运动

2. 固体物理学的研究方法有什么特点？

近似模型→近似规律→修正模型→螺旋上升

围绕着金属电导演绎固体物理学

→视野拓展→

- 电子对金属比热的贡献被严重高估！
- 模型的近似？(三个近似的假定)
- 使用的方法？(已有理论的推演)
- 如何分析？
 - * 被高估？究竟高估了什么？

如何修正Drude模型？

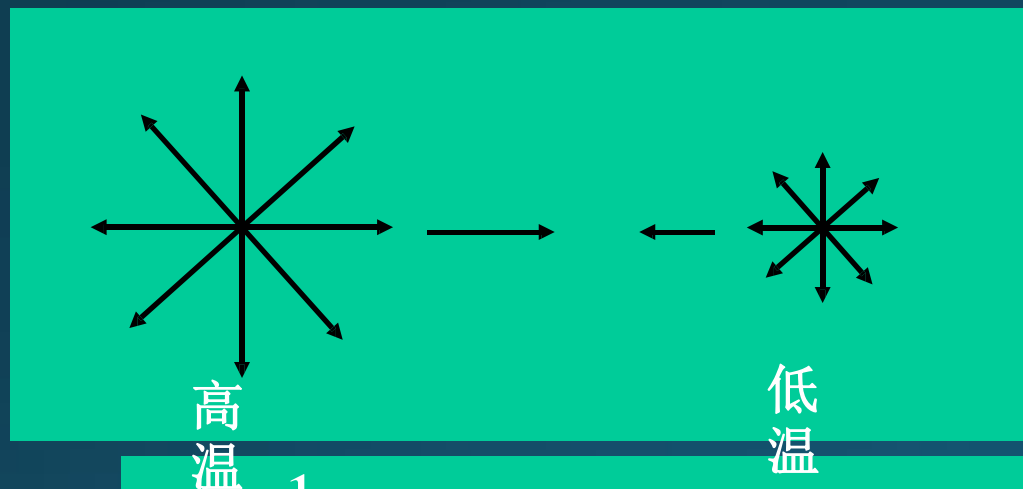
附录一：Drude模型→热传导系数

- 热流密度与热导系数的关系

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T$$

- 直觉：导体好于绝缘体→电子导热

- 热传导是能量的输运，设温度梯度在x方向，



电子在高温处以及在低温处经最后一次碰撞，携带其能量，到达x处，高温→低温，低温→高温，导致热流。x处的密度n，高温、低温处各贡献一半， $1/2n$

$$j^q = \frac{1}{2} n v_x \{ \varepsilon[T(x - v_x \tau)] - \varepsilon[T(x + v_x \tau)] \} = n v_x^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right)$$

$$\kappa = n v_x^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT}$$

$$l = v_x \tau$$

前言

能量均分定理 ← 经典的M-B

$$\kappa = n v_x^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT}$$

- 利用能量均分定理和定容比热的定义

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$$

$$n \frac{d\varepsilon}{dT} = \left(\frac{N}{V} \right) \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{1}{V} \left(\frac{dE}{dT} \right) = c_V$$

- 比较前式，可得热传导系数为

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v^2 \tau = \frac{1}{3} c_v l$$

- 根据电子平均能量，即可得比热是常数！

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T$$

$$c_V = \frac{3}{2} n k_B$$