

Chapter 1: The Drude Theory of Metals

金属在固体研究中占有相当特殊的地位，具有其它固体(如石英、硫或食盐)所缺乏的各种惊人的特性。它们是热和电的优良导体，具有延展性和可延展性，并在新暴露的表面上显示出惊人的光泽。解释这些金属特征的挑战给现代固体理论带来了最初的推动力。

虽然大多数常见的固体都是非金属的，但是从19世纪后期到现在，金属在固体理论中继续发挥着突出的作用。事实上，金属态已被证明是物质的重要基本态之一。例如，元素肯定倾向于金属态:超过三分之二的元素是金属。即使要了解非金属，我们也必须了解金属，因为要解释为什么铜的导电性能如此好，我们就得先了解为什么普通盐的导电性能不好。

在过去的几百年里，物理学家们试图建立金属状态的简单模型，以定性甚至定量的方式来描述金属的特性。在这一探索过程中，辉煌的成功一次又一次地与无望的失败相伴出现。即使是最早的模型，虽然在某些方面有惊人的错误，但如果正确使用，仍然对今天的固体物理学家有巨大的价值。

在这一章中，我们将检验由P. Drude在世纪之交提出的金属导电理论。德鲁德模型取得了相当大的成功，至今仍被用作一种快速实用的方法来形成简单的图像和粗略的属性估计，而这些属性的更精确的理解可能需要对相当复杂的内容进行分析。德鲁德模型在解释一些实验和它提出的概念难题方面的失败，定义了金属理论在接下来的四分之一世纪里要解决的问题。这些问题只有在固体量子理论丰富而微妙的结构中才能找到解决之道。

德鲁德模型的基本假设

J.J.汤姆森于1897年发现电子，对物质结构理论产生了巨大而直接的影响，并提出了一种明显的金属导电机制。汤姆森发现三年后，德鲁德将极为成功的气体动力学理论应用于一种被认为是电子气的金属上，从而构建了他的电热传导理论。

在其最简单的形式中，动力学理论将气体分子视为相同的固体球体，它们沿着直线运动，直到它们彼此碰撞。2假设一次碰撞所需的时间可以忽略不计，并且，除了每次碰撞时瞬间起作用的力之外，假定粒子之间没有其他作用力。

虽然在最简单的气体中只有一种粒子存在，但在金属中必须至少有两种，因为电子带负电，但金属是电中性的。

德鲁德假设补偿的正电荷附着在重得多的粒子上，他认为这些粒子是静止的。然而，在他那个时代，还没有关于光的、可移动的电子和更重的、静止的、带正电的粒子的确切起源的概念。这一问题的解决是现代固体量子理论的基本成果之一。然而，在对德鲁德模型的讨论中，我们将简单地假设(在许多金属中，这一假设是合理的)，当金属元素的原子聚集在一起形成金属时，价电子会分离并在金属中自由游动，而金属离子保持不变，并扮演德鲁德理论中不活动的正粒子的角色。该模型用图解法表示。如图1.1所示。金属元素的单个孤立原子有一个原子核，带电量为 eZ_a ，其中 Z_a 是原子序数， e 是电子电荷的大小： $e = 4.80 \times 10^{-10}$ 静电单位(esu) = 1.60×10^{-19} 库仑。原子核周围是总电荷量为 $-eZ_a$ 的 Z_a 个电子。其中一些， Z 个是束缚相对较弱的**价电子**。剩下的 $Z_a - Z$ 个电子与原子核的结合相对紧密，在化学反应中起的作用要小得多，被称为**芯电子**。当这些孤立的原子凝聚成金属时，芯电子仍然与原子核结合，形成金属离子，但价电子被允许远离它们的母原子。在金属环境中，它们被称为传导电子。

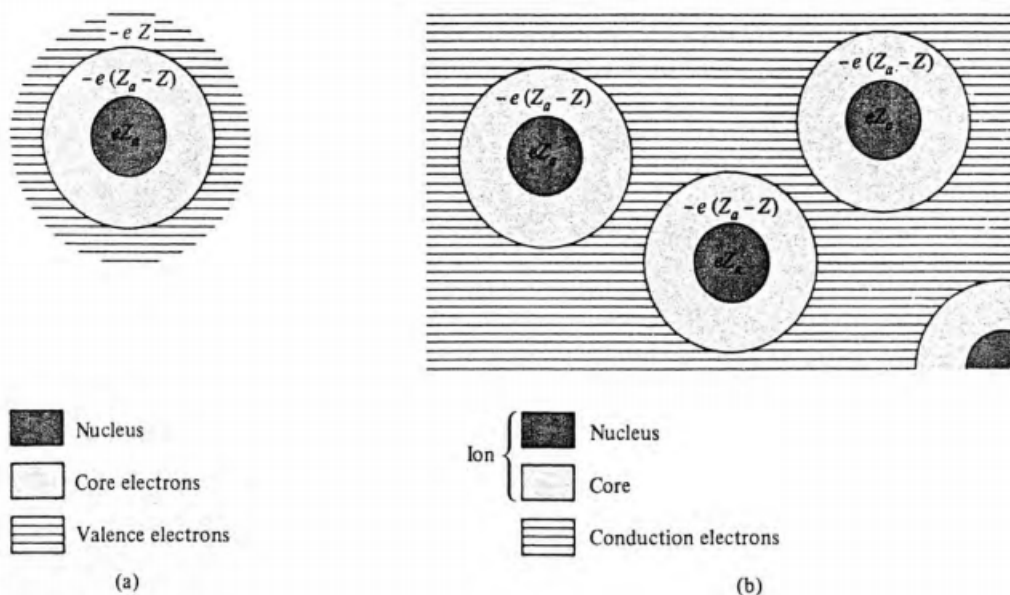


Figure 1.1

(a) Schematic picture of an isolated atom (not to scale). (b) In a metal the nucleus and ion core retain their configuration in the free atom, but the valence electrons leave the atom to form the electron gas.

德鲁德将动力学理论应用到这种质量为 m 的传导电子的“气体”上，这种“气体”(与普通气体的分子不同)在重的不可移动离子的背景下运动。电子气的密度可以计算如下：

一种金属元素每摩尔含有 0.6022×10^{24} 个原子(阿伏伽德罗数)，每立方厘米含有 ρ_m/A 摩尔，其中 ρ_m 是质量密度(以克/立方厘米为单位)， A 是元素的原子质量。由于每个原子贡献 Z 个电子，所以每立方厘米的电子数 $n = N/V$ 为

$$n = 0.6022 \times 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A} \quad (1)$$

表1.1显示了一些选定金属的传导电子密度。它们通常是每立方厘米 10^{22} 个传导电子的数量级，从铯的 0.91×10^{22} 到铍的 24.7×10^{22} 不等。表1.1中还列出了一种广泛使用的电子密度的度量， r_s ，其定义为体积等于每个传导电子所占据体积的球体的半径。因此，

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3}; \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (2)$$

表1列出了以埃(10^{-8} cm)和玻尔半径 $a_0 = \hbar^2/m_e^2 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 为单位的 r_s ；后者的长度是对氢原子在基态的半径的测量，通常用作测量原子距离的标尺。请注意， r_s/a_0 在大多数情况下在2到3之间，尽管在碱金属中它的范围在3到6之间(在某些金属化合物中可以大到10)。

Table 1.1
FREE ELECTRON DENSITIES OF SELECTED METALLIC ELEMENTS^a

ELEMENT	Z	n ($10^{22}/\text{cm}^3$)	$r_s(\text{\AA})$	r_s/a_0
Li (78 K)	1	4.70	1.72	3.25
Na (5 K)	1	2.65	2.08	3.93
K (5 K)	1	1.40	2.57	4.86
Rb (5 K)	1	1.15	2.75	5.20
Cs (5 K)	1	0.91	2.98	5.62
Cu	1	8.47	1.41	2.67
Ag	1	5.86	1.60	3.02
Au	1	5.90	1.59	3.01
Be	2	24.7	0.99	1.87
Mg	2	8.61	1.41	2.66
Ca	2	4.61	1.73	3.27
Sr	2	3.55	1.89	3.57
Ba	2	3.15	1.96	3.71
Nb	1	5.56	1.63	3.07
Fe	2	17.0	1.12	2.12
Mn (x)	2	16.5	1.13	2.14
Zn	2	13.2	1.22	2.30
Cd	2	9.27	1.37	2.59
Hg (78 K)	2	8.65	1.40	2.65
Al	3	18.1	1.10	2.07
Ga	3	15.4	1.16	2.19
In	3	11.5	1.27	2.41
Tl	3	10.5	1.31	2.48
Sn	4	14.8	1.17	2.22
Pb	4	13.2	1.22	2.30
Bi	5	14.1	1.19	2.25
Sb	5	16.5	1.13	2.14

^a At room temperature (about 300 K) and atmospheric pressure, unless otherwise noted. The radius r_s of the free electron sphere is defined in Eq. (1.2). We have arbitrarily selected one value of Z for those elements that display more than one chemical valence. The Drude model gives no theoretical basis for the choice. Values of n are based on data from R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.

这些密度通常比常温常压下经典气体的密度大一千倍。尽管如此，尽管存在很强的电子-电子和电子-离子电磁相互作用，Drude模型还是大胆地用中性稀气运动论的方法处理了稠密的金属电子气，只做了轻微的修改。基本假设如下：

1. 在两次碰撞之间，忽略了给定电子与其他电子和离子之间的相互作用。因此，在没有外加电磁场的情况下，每个电子都被视为沿直线均匀运动。在外加电场的情况下，每个电子都按照牛顿运动定律在那些外场的存在下运动，但忽略了其他电子和离子产生的额外的复杂场。忽略碰撞之间的电子-电子相互作用被称为**独立电子近似**。对电子-离子相互作用的相应忽略称为**自由电子近似**。我们将在接下来的章节中发现虽然独立电子近似在许多情况下都出人意料地好，但如果一个人想要对大部分金属行为有一个甚至定性的理解，就必须放弃自由电子近似。
2. 在德鲁德模型中，就像在运动论中一样，碰撞是突然改变电子速度的瞬时事件。德鲁德将其归因于电子从不可穿透的离子核心反弹(而不是电子-电子碰撞，类似于普通气体中的主要碰撞机制)。稍后我们会发现，电子-电子散射确实是金属中几种散射机制中最不重要的一种，除非在特殊情况下。然而，电子从一个离子碰撞到另一个离子的简单机械图像非常离谱。幸运的是，这对于许多目的来说都无关紧要：只要简单地假设存在某种散射机制，就可以对金属导电有一个定性的(往往是定量的)理解，而不需要太仔细地探究到底是什么机制。在我们的分析中，通过只诉诸碰撞过程的几个一般效应，我们可以避免对电子散射实际如何发生的任何具体描述。这些广泛的功能在以下两个假设中进行了描述。
3. 我们假设一个电子以每单位时间 $1/\tau$ 的概率经历碰撞(即它的速度发生突变)。我们的意思是说，一个电子在任何长度为 dt 的无限小时间间隔内发生碰撞的概率就是 dt/τ 。时间 τ 被不同地称为**弛豫时**

间、碰撞时间或平均自由时间，它在金属导电理论中起着重要的作用。它从这样的假设得出：在给定时刻随机挑选的电子在其下一次碰撞之前将平均行进一段时间 τ ，并且自上次碰撞以来平均已行进了一段时间 τ 。在Drude模型最简单的应用中，碰撞时间 τ 被认为与电子的位置和速度无关。稍后我们将看到，对于许多(但绝不是所有)应用来说，这是一个出人意料的好假设。

4. 人们认为电子只有通过碰撞才能与周围环境达到热平衡。假设这些碰撞以一种特别简单的方式维持局部热力学平衡：每次碰撞后，电子立即以与碰撞前的速度无关的速度出现，但随机定向，并以与碰撞发生地点的普遍温度相适应的速度出现。因此，发生碰撞的区域越热，典型的电子从碰撞中出现的速度就越快。

在本章的其余部分，我们将通过它们最重要的应用来说明这些概念，注意它们在多大程度上成功或未能描述观察到的现象。

金属的直流电导率

根据欧姆定律，流经导线的电流 I 与导线上的电位降 V 成正比： $V = IR$ ，其中，导线的电阻 R 取决于其尺寸，但与电流或电位降的大小无关。德鲁德模型解释了这种行为，并提供了阻力大小的估计。

通常通过只引入组成金属的金属的数量特性来消除 R 对金属形状的依赖性。电阻率 ρ 被定义为金属中某一点的电场 E 与其引起的电流密度 j 之间的比例常数：

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j} \quad (3)$$

电流密度 \mathbf{j} 是平行于电荷流的矢量，其大小是**每单位时间穿过垂直于电荷流的单位区域的电荷量**。因此，如果均匀电流 I 流经长度为 L ，横截面面积为 A 的导线，则电流密度将为 $j = I/A$ 。因为沿导线的电位降将为 $V = EL$ ，所以 $V = I\rho L/A$ ，因此 $R = \rho L/A$ 。

如果单位体积内的 n 个电子都以速度 \mathbf{v} 运动，则它们产生的电流密度将与 \mathbf{v} 平行。此外，在一段时间 dt 内，电子将沿 \mathbf{v} 方向前进一段距离 $\mathbf{v}dt$ ，这样 $n(\mathbf{v}dt)A$ 个电子将穿过与流动方向垂直的区域 A 。因为每个电子都带有电荷 $-e$ ，所以时间 dt 中穿过截面面积 A 的电荷量是 $-nevAdt$ ，因此电流密度为

$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{v} \quad (4)$$

在金属的任何一点，电子总是以不同的热能朝不同的方向运动。因此，净电流密度由(4)给出，其中 \mathbf{v} 是平均电子速度。在没有电场的情况下，电子在任何一个方向上移动的可能性和在任何其他方向上移动的可能性一样大， \mathbf{v} 平均为零，正如预期的那样，没有净电流密度。然而，在存在场 E 的情况下，将有一个与场相反的平均电子速度(电子电荷为负)，我们可以如下计算：

在时间0时，考虑一个典型的电子。假设 t 是自上次碰撞以来所经过的时间。它在时间0时的速度将是它在碰撞后立即的速度 \mathbf{v}_0 加上它随后获得的附加速度 $-e\mathbf{E}t/m$ 。由于我们假设电子从随机方向的碰撞中出现， \mathbf{v}_0 对平均电子速度没有贡献，因此平均电子速度必须完全由 $-e\mathbf{E}t/m$ 的平均值给出。然而， t 的平均值是弛豫时间 τ 。因此

$$\mathbf{v}_{\text{avg}} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}; \quad \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right) \mathbf{E} \quad (5)$$

这一结果通常用电阻率的倒数表示，即电导率 $\sigma = 1/\rho$ ：

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}; \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (6)$$

这建立了 \mathbf{j} 对 \mathbf{E} 的线性依赖关系，并根据除了弛豫时间 τ 之外的所有已知的量给出了电导率 σ 的估计。因此，我们可以使用(6)和观测到的电阻率来估计弛豫时间的大小：

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2} \quad (7)$$

表1.2给出了几种典型金属在几种温度下的电阻率。注意强烈的温度依赖性。在室温下，电阻率在 T 中大致是线性的，但随着温度的降低，电阻率的下降幅度要大得多。室温电阻率通常约为微欧厘米($\mu\text{ohm-cm}$)数量级，或者，以原子为单位，数量级为 10^{-18} statohm-cm。如果 ρ_μ 是以微欧厘米为单位的电阻率，那么表示(1.7)所隐含的弛豫时间的一种方便方式是

$$\tau = \left(\frac{0.22}{\rho_\mu} \right) \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^3 \times 10^{-14} \text{sec} \quad (8)$$

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.

根据(8)和表1.2中的电阻率计算的弛豫时间显示在表1.3中。请注意，在室温下， τ 通常为 10^{-14} 到 10^{-13} 秒。

在考虑这是否是一个合理的数字时，考虑平均自由程 $l = v_0 \tau$ 更有指导意义，其中 v_0 是平均电子速度。长度 l 测量电子在两次碰撞之间移动的平均距离。在德鲁德的时代，根据经典的能量均分来估计 v_0 是很自然的： $\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{3}{2} k_B T$ 。利用已知的电子质量，我们在室温下得到了 10^7 cm/sec 量级的 v_0 ，因此平均自由程为 10 \AA 。由于这一距离与原子间距相当，这一结果与Drude最初的观点非常一致，即碰撞是由于电子与大的重离子碰撞所致。

Table 1.3
DRUDE RELAXATION TIMES IN UNITS OF 10^{-14} SECOND^a

ELEMENT	77 K	273 K	373 K
Li	7.3	0.88	0.61
Na	17	3.2	
K	18	4.1	
Rb	14	2.8	
Cs	8.6	2.1	
Cu	21	2.7	1.9
Ag	20	4.0	2.8
Au	12	3.0	2.1
Be		0.51	0.27
Mg	6.7	1.1	0.74
Ca		2.2	1.5
Sr	1.4	0.44	
Ba	0.66	0.19	
Nb	2.1	0.42	0.33
Fe	3.2	0.24	0.14
Zn	2.4	0.49	0.34
Cd	2.4	0.56	
Hg	0.71		
Al	6.5	0.80	0.55
Ga	0.84	0.17	
In	1.7	0.38	0.25
Tl	0.91	0.22	0.15
Sn	1.1	0.23	0.15
Pb	0.57	0.14	0.099
Bi	0.072	0.023	0.016
Sb	0.27	0.055	0.036

^a Relaxation times are calculated from the data in Tables 1.1 and 1.2, and Eq. (1.8). The slight temperature dependence of n is ignored.

然而，我们将在第二章中看到，在室温下， v_0 的经典估计值太小了一个数量级。此外，在表1.3中的最低温度下， τ 比室温时大一个数量级，而(如我们将在第2章中看到的) v_0 实际上与温度无关。这可以将低温平均自由程提高到 10^3 埃或更多，大约是离子间距的1000倍。今天，通过精心准备样品，在足够低的温度下工作，可以实现厘米量级(即 10^8 个原子间距)的平均自由程。这有力地证明了电子并不像德鲁德假设的那样简单地撞击离子。

然而，幸运的是，我们可能会继续使用德鲁德模型进行计算，而不会对碰撞的原因有任何精确的理解。在没有碰撞时间理论的情况下，找到与弛豫时间 τ 值无关的Drude模型的预测变得很重要。碰巧的是，有几个这样的 τ -无关的量，直到今天仍然是基本的兴趣，因为在许多方面，弛豫时间的精确定量处理仍然是现代金属导电性研究中最薄弱的一环。因此， τ -无关量受到高度重视，因为它们通常会产生更可靠的信息。

特别感兴趣的两种情况是**当存在空间均匀的静态磁场时的电导率的计算**，以及**当电场在空间上均匀但随时间变化时的电导率的计算**。通过下列观察，这两种情况是最简单被处理的：

在任何时刻 t ，平均电子速度 \mathbf{v} 都是 $\mathbf{p}(t)/m$ ，其中 \mathbf{p} 是每个电子的总动量。因此，电流密度为

$$\mathbf{j} = -\frac{ne\mathbf{p}(t)}{m} \quad (9)$$

假设每个电子的动量在时间 t 是 $\mathbf{p}(t)$ ，让我们在无穷小的时间 dt 之后计算每个电子的动量 $\mathbf{p}(t + dt)$ 。在时间 t 随机获取的电子将在时间 $t + dt$ 之前发生碰撞，概率为 dt/τ ，因此将存活到时间 $t + dt$ 而不会遭受概率为 $1 - dt/\tau$ 的碰撞。然而，如果它没有经历碰撞，它只是在力 $\mathbf{f}(t)$ 的影响下演化(由于空间上均匀的电场和/或磁场)，因此将获得额外的动量 $\mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2$ 。在时间 $t + dt$ 时， t 和 $t + dt$ 之间没有碰撞的所

有电子对每电子动量的贡献是它们组成所有电子的分数 $(1 - dt/\tau)$ 乘以它们的平均每电子动量 $\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2$ 。

因此，暂时忽略在 t 和 $t + dt$ 之间发生碰撞的电子对 $\mathbf{p}(t + dt)$ 的贡献，我们得到

$$\begin{aligned}\mathbf{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2] \\ &= \mathbf{p}(t) - \left(\frac{dt}{\tau}\right) \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2\end{aligned}\tag{10}$$

那些在 t 到 $t + dt$ 之间发生碰撞的电子对(10)的修正只有 $(dt)^2$ 的量级。要看到这一点，首先要注意的是，这些电子只占电子总数的一小部分 dt/τ 。此外，由于电子速度(和动量)是在碰撞后立即随机定向的，因此每个这样的电子在某种程度上只有自上次碰撞以来从力 \mathbf{f} 获得动量，才会对平均动量 $\mathbf{p}(t + dt)$ 做出贡献。这样的动量是在不长于 dt 的时间内获得的，因此是 $\mathbf{f}(t)dt$ 的阶。因此，对(10)的修正是 $(dt/\tau)\mathbf{f}(t)dt$ 的数量级，并且不影响 dt 中的线性阶数项。因此，我们可以这样写：

$$\begin{aligned}\mathbf{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2] \\ &= \mathbf{p}(t) - \left(\frac{dt}{\tau}\right) \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2\end{aligned}\tag{11}$$

这里所有电子对 $\mathbf{p}(t + dt)$ 的贡献都被计入。于是

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t)\tag{12}$$

这简单地说，单个电子碰撞的影响是在每电子动量的运动方程中引入摩擦阻尼项。

我们现在将(12)应用于几种感兴趣的情况。

霍尔效应与磁电阻

1879年，E.H.霍尔试图确定载流导线在磁场中所受的力是施加在整根导线上，还是只作用于导线中的运动电子(我们现在称之为电子)。他怀疑是后者，他的实验是基于这样的论点：“如果固定导体中的电流本身被磁铁吸引，电流应该被吸引到导线的一侧，因此所经历的电阻应该增加。”他试图探测这种额外的电阻没有成功，但霍尔并不认为这是决定性的：“磁铁可能倾向于偏转电流，而不是能够做到这一点。很明显，在这种情况下，导体中会存在一种应力状态，电流可以说是向导线的一侧施压。”。这种应力状态应该表现为横向电压(今天称为霍尔电压)，这是霍尔能够观察到的。

霍尔的实验如图1.3所示。对沿 x 方向延伸的导线施加电场 E_x ，并且电流密度 j_x 在导线中流动。此外，磁场 H 指向正方向。因此，洛伦兹力

$$-\frac{e}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{H}\tag{13}$$

作用于使电子在负 y 方向偏转(电子的漂移速度与电流相反)。然而，电子在 y 方向上移动不了多远就会碰到导线的两边。。当它们在那里聚集时， y 方向上会形成一个电场，与它们的运动和进一步的积累相反。在平衡状态下，这个横场(或霍尔场) E_y 将平衡洛伦兹力。

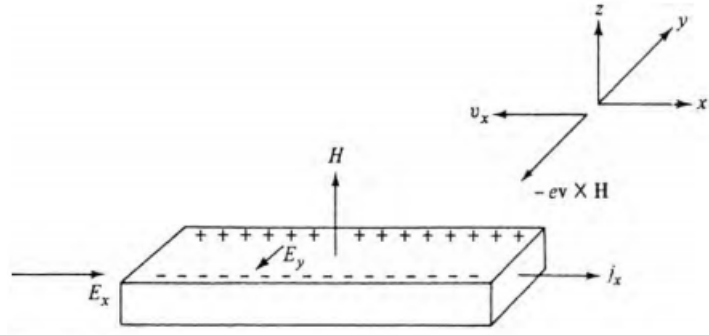


Figure 1.3
Schematic view of Hall's experiment.

我们感兴趣两个量。一个是场 E_x 与电流密度 j_x 的比率

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x} \quad (14)$$

这就是**磁电阻**，霍尔发现**它与场无关**。

另一个是横场 E_y 的大小。由于它平衡了洛伦兹力，人们可能会认为它与外加磁场 H 和导线 j_x 上的电流成正比。

因此，人们通过以下公式定义一个被称为**霍尔系数**的量

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} \quad (15)$$

请注意，由于霍尔场在 y 方向为负(图1.3)，因此 R_H 应为负。另一方面，如果载流子是正的，那么它们的 x -速度的符号就会颠倒，因此洛伦兹力就不会改变。因此，霍尔场将与负电荷载流子的方向相反。这一点非常重要，因为这意味着**霍尔场的测量决定了载流子的符号**。霍尔的原始数据与汤姆森后来确定的电荷标志一致。

然而，霍尔效应的一个显著方面是，**在某些金属中，霍尔系数为正，这表明载流子的电荷与电子的电荷相反**。

这是另一个谜团，它的答案必须等待完整的固体量子理论。在这一章中，我们将只考虑简单的德鲁德模型分析，它虽然不能解释正的霍尔系数，但通常与实验相当吻合。

为了计算霍尔系数和磁电阻，我们首先求出任意分量 E_x , E_y 电场以及沿 z 轴的磁场 H 存在时的电流密度 j_x 和 j_y 。作用在每个电子上的(与位置无关的)力是 $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}/c)$ ，因此每个电子的动量的方程(12)变成：

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{H} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad (16)$$

由于稳态时电流与时间无关，因此

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau} \end{aligned} \quad (17)$$

这里

$$\omega_c = \frac{eH}{mc} \quad (18)$$

将(17)乘以 $-ne\tau/m$ ，则有

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y \end{aligned} \quad (19)$$

这里 σ_0 是没有磁场时Drude模型的直流电导率。

通过要求没有转移电流 j_y 来确定霍尔场 E_y 。令 $j_y = 0$,得到

$$E_y = - \left(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} \right) j_x = - \left(\frac{H}{nec} \right) j_x \quad (20)$$

因此霍尔系数为

$$R_H = - \frac{1}{nec} \quad (21)$$

这是一个非常引人注目的结果，因为它断言霍尔系数除了载流子密度外不依赖于金属的参数。假设原子价电子变成金属传导电子，我们已经计算了 n ，因此，霍尔常数的测量提供了对这一假设的正确性的直接检验。

在试图从测量的霍尔系数中提取电子密度 n 时，人们面临的问题是，与(21)的预测相反，它们通常确实依赖于磁场。此外，它们还取决于温度和样品制备的细心程度。这一结果有些出乎意料，因为弛豫时间 τ 没有出现在(21)中，它可以强烈地依赖于温度和样品的条件。然而，在非常低的温度下，在非常纯净、精心制备的样品中，在非常高的磁场下，测量的霍尔常数似乎确实接近极限值。第12章和第13章更详细的理论预测，对于许多(但不是所有)金属，这个极限值恰恰是简单的德鲁德结果(21)。

表1.4列出了高场和中场的一些霍尔系数。注意 R_H 实际上为正的情况，显然对应于带正电荷的载流子。图1.4显示了一个完全无法用德鲁德理论解释的观测到的场依赖性的显著例子。

Table 1.4
HALL COEFFICIENTS OF SELECTED ELEMENTS
IN MODERATE TO HIGH FIELDS^a

METAL	VALENCE	$-1/R_H nec$
Li	1	0.8
Na	1	1.2
K	1	1.1
Rb	1	1.0
Cs	1	0.9
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Be	2	-0.2
Mg	2	-0.4
In	3	-0.3
Al	3	-0.3

^a These are roughly the limiting values assumed by R_H as the field becomes very large (of order 10^4 G), and the temperature very low, in carefully prepared specimens. The data are quoted in the form n_0/n , where n_0 is the density for which the Drude form (1.21) agrees with the measured R_H : $n_0 = -1/R_H ec$. Evidently the alkali metals obey the Drude result reasonably well, the noble metals (Cu, Ag, Au) less well, and the remaining entries, not at all.

Drude的结果证实了Hall的观察结果，即电阻不依赖于场，因为当 $j_y = 0$ 时(就像霍尔场建立后的稳态情况一样)，第一个方程(19)就降为 $Jx = \sigma_0 E_x$ ，这是零磁场下电导率的预期结果。然而，对多种金属进行的更仔细的实验表明，磁场与电阻之间存在着某种依赖关系，在某些情况下，这种依赖关系可能相当显著。在这里，再次需要固体量子理论来解释为什么德鲁德结果适用于某些金属，并解释在其他金属中与它的某些真正的非同寻常的偏差。

在离开均匀磁场中的直流现象的主题之前，为了将来的应用，我们注意到量 $\omega_c \tau$ 是磁场强度的一个重要的、无量纲的量度。当 $\omega_c \tau$ 较小时，公式(19)给出的 \mathbf{j} 与 \mathbf{E} 非常接近平行，就像在没有磁场的情况下一样。然而，一般而言， \mathbf{j} 与 \mathbf{E} 成 ϕ 角(称为霍尔角)，其中(19)表示 $\tan \phi = \omega_c \tau$ 。量 ω_c 被称为回旋频率，简单地说就是自由电子在磁场 H 中旋转的角频率。因此，如果电子在两次碰撞之间只能完成一周中的

一小部分，那么它就会很小，如果它们可以完成很多次旋转，那么它就会很大。或者，当磁场较小时，磁场对电子轨道的影响很小，但当 $\omega_c \tau$ 相当于1或更大时，磁场对电子轨道的影响是相当剧烈的。

金属的交流电导率

为了计算由含时电场在金属中感应的电流，我们将电场写成如下形式：

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re}(\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (23)$$

每个电子的动量的运动方程为

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{E} \quad (24)$$

我们寻求下列形式的稳态解：

$$\mathbf{p}(t) = \text{Re}(\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (25)$$

于是 $\mathbf{p}(\omega)$ 必须满足

$$-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e\mathbf{E}(\omega) \quad (26)$$

因为 $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$,所以电流密度为

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(t) &= \text{Re}(\mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t}) \\ \mathbf{j}(\omega) &= -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{(ne^2/m)\mathbf{E}(\omega)}{(1/\tau) - i\omega} \end{aligned} \quad (27)$$

习惯将结果写为

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (28)$$

这里 $\sigma(\omega)$ 称为**频率相关（或交流）电导率**：

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (29)$$

这一结果最重要的应用是研究电磁辐射在金属中的传播。我们推导(29)式的假设似乎会使它不适用于这种情况，因为

(a)电磁波中的 E 场伴随着一个相同量级的垂直磁场 H ，我们没有把它包括在(24)式中

(b)电磁波中的场在空间和时间上都不同，而方程(12)却不同，是通过假定空间均匀力而导出的。

第一点总是可以忽略的。它导致(24)中有一个附加项 $-e\mathbf{p}/mc \times \mathbf{H}$ ，这一项是远小于电场项（通过一个因子 $\frac{v}{c}$ ），这里 v 是电子平均速度的大小。但是即使在电流为1 amp/mm²中， $v = j/ne$ 也只是0.1cm/s的数量级。故磁场项是电场项的 10^{-10} ，可以被忽略不计。

第二点提出了更严重的问题。公式(12)是通过假设在任何时候作用在每个电子上的力相同而得到的，如果电场在空间中变化，情况就不是这样了。然而，请注意， \mathbf{r} 点的电流密度完全由电场自上次碰撞以来对 \mathbf{r} 处的每个电子所做的事情决定。在绝大多数情况下，最后一次碰撞发生在距离 \mathbf{r} 不超过几个平均自由程的地方。因此，如果场在与电子平均自由程相当的距离上没有明显变化，我们可以通过将空间中的任何地方的场都取为它在 \mathbf{r} 点的值 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 来正确地计算点 \mathbf{r} 处的电流密度 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ 。因此，当场的波长 λ 比电子平均自由程 l 大时，结果

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (30)$$

是有效的。这在金属中通常由可见光(波长在 10^3 到 10^4 \AA 的量级)来满足。当它不满足的时候,人们必须求助于更复杂的所谓的非局域化理论。

然后,假设波长与平均自由程相比较,我们可以如下进行:在存在指定的电流密度 \mathbf{j} 的情况下,我们可以将麦克斯韦方程写为

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= 0; \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0; \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}\end{aligned}\quad (31)$$

我们寻求一个有时间相关项 $e^{-i\omega t}$ 的解,注意到在金属中我们可以通过(28)将 \mathbf{j} 写成 \mathbf{E} 的形式。我们得到

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right) \quad (32)$$

或者

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E} \quad (33)$$

这个具有一般波动方程的形式

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E} \quad (34)$$

带有一个复介电常数

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \quad (35)$$

如果我们处于足够高频使得

$$\omega\tau \gg 1 \quad (36)$$

则,使用一阶近似,由方程(35), (29)得到:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (37)$$

这里 ω_p 称为“**等离子体频率**”,由下式给出:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (38)$$

当 ϵ 是实数且为负时($\omega < \omega_p$),方程(34)的解在空间中指数衰减,即,无辐射传播。然而,当 ϵ 是正时($\omega > \omega_p$),解是振荡的。辐射可以传播,金属应该变成透明的。当然,这个结果只有在 $\omega = \omega_p$ 附近时高频假设(36)成立的前提下才是正确的。如果我们通过方程(8)将 τ 表达成电阻率的形式,那么使用等离子体频率的定义(38)可以计算

$$\omega_p \tau = 1.6 \times 10^2 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\rho_\mu} \right) \quad (39)$$

由于电阻率(以微欧厘米 ρ_μ 为单位)是一个单位或更小的数量级,而 r_s/a_0 在2-6范围内,在等离子体频率下可以很好地满足高频条件(1.36)。

事实上,人们已经观察到碱金属在紫外线下变得透明。(38)的数值估计给出了透明度应设置为的频率

$$\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = 11.4 \times \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{-3/2} \times 10^{15} \text{ Hz} \quad (40)$$

或者

$$\lambda_p = \frac{c}{v_p} = 0.26 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \times 10^3 \text{ \AA} \quad (41)$$

在表1.5中，我们列出了根据(41)计算的阈值波长，以及观察到的阈值。理论和实验之间的一致性相当好。正如我们将看到的，金属的实际介电常数远比(37)复杂得多，碱金属如此惊人地表现出这种德鲁德行为在某种程度上是一种幸事。在其他金属中，对介电常数的不同贡献与“德鲁德项”(37)相当接近。

式(37)的第二个重要结果是**电子气可以维持电荷密度振荡**。这里我们指的是电荷密度具有振荡时间依赖性的扰动。从连续性方程

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{j}(\omega) = i\omega \rho(\omega) \quad (42)$$

和高斯定律

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\omega) = 4\pi \rho(\omega) \quad (43)$$

结合方程(30),我们有

$$i\omega \rho(\omega) = 4\pi \sigma(\omega) \rho(\omega) \quad (44)$$

它在下式

$$1 + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega} = 0 \quad (45)$$

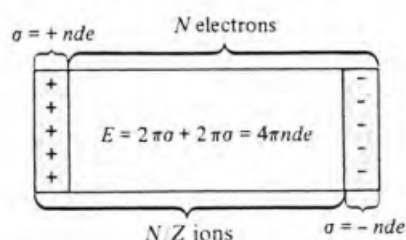
成立时有解，这正是我们在上面找到的辐射传播开始的条件。在目前的上下文中，它作为电荷密度波要传播的频率必须满足的条件出现。

这种称为等离子体振荡或等离子激元的电荷密度波的性质可以用一个非常简单的模型来理解。想象一下，整个电子气相对于离子的固定正背景移动距离 d (图1.5)。由此产生的表面电荷产生一个 $4\pi\sigma$ 量级的电场，其中 σ 是平板两端每单位面积的电荷。因此，电子气作为一个整体将服从运动方程：

$$Nm\ddot{d} = -Ne|4\pi\sigma| = -Ne(4\pi nde) = -4\pi ne^2 Nd \quad (46)$$

这导致了等离子体频率的振荡。

Figure 1.5
Simple model of a plasma oscillation.



很少有人对等离子激元进行直接观测。也许最值得注意的是观察到当电子通过薄的金属薄膜发射时，能量损失成倍增加。然而，必须始终牢记电子在其他电子过程中被激发的可能性。

金属的热导率

德鲁德模型在提出时最令人印象深刻的成功是它解释了Wiedemann and Franz(1853)的经验定律。Wiedemann-Franz定律指出，大量金属的热导率与电导率之比 κ/σ 与温度成正比，比例常数对所有金属来说在相当精确的程度下是相同的。这种显著的规律性可以在表1.6中看到，其中给出了几种金属在273 K和373K下测得的热导率，以及这两种温度下的 $\kappa/\sigma T$ 比率(称为**洛伦兹数**)。

Table 1.6
EXPERIMENTAL THERMAL CONDUCTIVITIES AND LORENZ NUMBERS
OF SELECTED METALS

ELEMENT	273 K		373 K	
	κ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K ²)	κ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K ²)
Li	0.71	2.22×10^{-8}	0.73	2.43×10^{-8}
Na	1.38	2.12		
K	1.0	2.23		
Rb	0.6	2.42		
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.1	2.32	3.1	2.36
Be	2.3	2.36	1.7	2.42
Mg	1.5	2.14	1.5	2.25
Nb	0.52	2.90	0.54	2.78
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Zn	1.13	2.28	1.1	2.30
Cd	1.0	2.49	1.0	
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
In	0.88	2.58	0.80	2.60
Tl	0.5	2.75	0.45	2.75
Sn	0.64	2.48	0.60	2.54
Pb	0.38	2.64	0.35	2.53
Bi	0.09	3.53	0.08	3.35
Sb	0.18	2.57	0.17	2.69

考虑到这一点，德鲁德模型假设金属中的大部分热电流是由传导电子携带的。这一假设是建立在实验观察的基础上的，即金属的导热性能要比绝缘体好得多。因此，离子(存在于金属和绝缘体中)的热传导远不如传导电子(仅存在于金属中)的热传导重要。

要定义和估计热传导，可以考虑温度沿其缓慢变化的金属棒。如果棒的末端没有热源和热汇来保持温度梯度，那么热的一端会冷却，冷的一端会变暖，也就是说，热能将以与温度梯度相反的方式流动。通过向热端提供与其流出一样的热量，可以产生既存在温度梯度又存在均匀热能流动的稳态。我们将热流密度 j^q 定义为平行于热流方向的向量，其大小给出了单位时间内垂直于流的单位区域的热能。对于小的温度梯度，观察到热流与 ∇T (傅立叶定律)成正比：

$$j^q = -\kappa \nabla T \quad (47)$$

比例常数 κ 称为热导率，它是正的，因为热电流与温度梯度的方向相反。

作为一个具体的例子，让我们来看一个 x 方向上温降是均匀的情况。在稳态状态下，热流也将沿 x 方向流动，其大小为 $j^q = -\kappa dT/dx$ 。为了计算热流，我们注意到(假设4)，在每次碰撞后，一个电子以与局部温度相适应的速度出现；碰撞地点越热，新出现的电子就越有能量。因此，即使某一点的平均电子速度可能消失(与电流流动的情况相反)，从高温侧到达该点的电子的能量将比从低温侧到达的电子具有更高的能量，从而导致热能净流向低温侧(图1.6)。

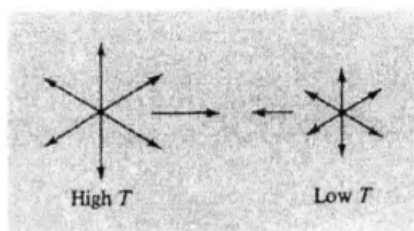


Figure 1.6

Schematic view of the relation between temperature gradient and thermal current. Electrons arriving at the center of the bar from the left had their last collision in the high-temperature region. Those arriving at the center from the right had their last collision in the low-temperature region. Hence electrons moving to the right at the center of the bar tend to be more energetic than those moving to the left, yielding a net thermal current to the right.

要从这张图中提取导热系数的定量估计，首先考虑一个过于简化的“一维”模型，在该模型中电子只能沿 x 轴移动，因此在某一点 x ，一半的电子来自高温侧，一半的电子来自低温侧。若 $\varepsilon(T)$ 是在温度 T 下处于平衡状态的金属中每个电子的热能，那么上次碰撞在 x' 处的电子的平均热能为 $\varepsilon(T[x'])$ 。平均而言，从高温侧到达 x 的电子最后一次碰撞是在 $x - v\tau$ ，因此将会给每个电子带来尺寸为 $\varepsilon(T[x - v\tau])$ 的热能。因此，它们对 x 处的热电流密度的贡献将是单位体积的电子数 $n/2$ 乘以它们的速度 v 乘以能量，即 $(n/2)v\varepsilon(T[x - v\tau])$ 。另一方面，从低温一侧到达 x 的电子将贡献 $(n/2)(-v)[\varepsilon(T[x + v\tau])]$ ，因为它们来自正 x 方向，并且正朝着负 x 方向移动。加起来就是

$$j^q = \frac{1}{2}nv[\varepsilon(T[x - v\tau]) - \varepsilon(T[x + v\tau])] \quad (48)$$

假设在一个平均自由程 $l = v\tau$ 中温度变化很小，则我们有：

$$j^q = nv^2\tau \frac{d\varepsilon}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (49)$$

要从这个到三维的情况，我们只需要用电子速度 \mathbf{v} 的 x 分量 v_x ，来代替 v ，然后在所有方向上取平均值。由于 $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}v^2$ ，并且由于 $nd\varepsilon/dT = (N/V)d\varepsilon/dT = (dE/dT)/V = c_v$ ，电子比热，我们有：

$$\mathbf{j}^q = \frac{1}{3}v^2\tau c_v(-\nabla T) \quad (50)$$

或者

$$\kappa = \frac{1}{3}v^2\tau c_v = \frac{1}{3}\ell v c_v \quad (51)$$

这里 v^2 是均方电子速度。

我们强调这一论点的粗糙性。我们已经相当圆滑地谈到了由一组特定的电子携带的每个电子的热能，人们可能很难精确地定义这个数字。在计算的不同阶段，我们在用它们的热平均值替换量时也相当粗心。例如，有人可能会反对，如果每个电子的热能取决于电子来自的方向，那么电子的平均速度也将取决于电子的平均速度，因为这也取决于它们最后一次碰撞地点的温度。下面我们将注意到，最后一个疏忽被另一个疏忽取消了，在第13章中，我们将通过更严格的论证发现，结果(51)相当接近(在特殊情况下，精确地说)正确的结果。

给定估计值(51)，通过将热导率除以电导率(6)，我们可以得出另一个与松弛时间 τ 中隐藏的奥秘无关的结果：

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}c_v m v^2}{n e^2} \quad (52)$$

对于德鲁德来说，应用经典的理想气体定律来计算电子比热和均方速度是很自然的。因此，他实际上将 c_v 设为 $\frac{3}{2}nk_B$ ，将 $\frac{1}{2}mv^2$ 设为 $\frac{3}{2}k_B T$ ，其中 k_B 是玻尔兹曼常数， $1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ 。这导出了结果：

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (53)$$

(53)式的右边是正比于温度 T ，正比系数只和 k_B, e 有关。这和Wiedemann-Franz定律是完全一致的，并给出了**洛伦兹常数**：

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{\sigma T} &= \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.24 \times 10^{-13} (\text{erg/esu} - \text{K})^2 \\ &= 1.11 \times 10^{-8} \text{ watt} - \text{ohm/K}^2, \end{aligned} \quad (54)$$

这大约是表1.6中给出的经典值的一半。在他最初的电导率计算中，德鲁德错误地找到了正确结果(6)的一半，结果他得到了 $\frac{\kappa}{\sigma T} = 2.22 \times 10^{-8} \text{ watt} - \text{ohm/K}^2$ 的值，这与实验非常一致。

这一成功虽然完全是偶然的，但给人留下了深刻的印象，促使人们对该模型进行了进一步的研究。然而，这是相当令人费解的，因为没有观察到电子对比热的贡献，可以和 $\frac{3}{2}nk_B$ 相媲美。事实上，在室温下，测量的比热似乎完全没有电子贡献。在第二章中，我们会发现经典的理想气体定律不适用于金属中的电子气。德鲁德令人印象深刻的成功，**除了他的二因数错误之外，是两个大约100的错误抵消的结果：在室温下，实际电子对比热的贡献大约是经典预测的100倍，但均方电子速度大约是经典预测的100倍。**

我们将在第二章检验自由电子气平衡热性质的正确理论，并在第13章回到对金属导热系数的更正确的分析上。然而，在离开热运输的主题之前，我们应该纠正我们文献中的一个过于简单化的问题。

我们通过忽略温度梯度的所有表现形式来计算热导率，除了一组电子携带的热能取决于它们最后一次碰撞处的温度这一事实之外。但是，如果电子在温度较高时以更高的能量从碰撞中出现，它们的速度也会更快。因此，我们似乎应该让电子的速度 v 以及它对热能的贡献取决于最后一次碰撞的地点。事实证明，增加这样一个条件只是改变了结果的一个统一的因素，但我们忽略这种纠正实际上是很正确的。确实，在施加温度梯度之后，立即会有一个朝向低温区的不为零的平均电子速度。然而，由于电子是带电的，所以这个速度会产生电流。但是导热系数的测量是在开路条件下进行的，在开路条件下没有电流可以流动。因此，电流只能持续，直到样品表面积累了足够的电荷，形成了一个阻碍电荷进一步积累的延缓电场，从而精确地抵消了温度梯度对电子平均速度的影响。当达到稳态时，将不会有电流流动，因此我们假设某一点的平均电子速度为零是正确的。

这样，我们就可以考虑另一种物理效应：**细长棒中的温度梯度应该伴随着与温度梯度相反的电场。**这种被称为热电场的磁场的存在早在一段时间前就已为人所知(**塞贝克效应**)。该场通常写为

$$\mathbf{E} = Q \nabla T \quad (55)$$

比例常数 Q 称为**热电势**。要估计热电势，请注意，在我们的“一维”模型中，由于温度梯度在 x 点的平均电子速度是

$$\begin{aligned} v_Q &= \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} \\ &= -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (56)$$

我们可以通过令 $v^2 \rightarrow v_x^2$ 来推广到三维的情况，注意到 $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$ ，所以

$$\mathbf{v}_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\nabla T) \quad (57)$$

电场的平均速度为

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \quad (58)$$

为了 $\mathbf{v}_Q + \mathbf{v}_E = 0$ ，我们需要

$$Q = -\left(\frac{1}{3e} \right) \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne} \quad (59)$$

这一结果也与弛豫时间无关。德鲁德通过经典统计力学的另一个不恰当的应用来估计它，他将 c_v 设为 $3nk_B/2$ ，发现

$$Q = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \times 10^{-4} \text{ volt/K} \quad (60)$$

在室温下观察到的金属热电功率的数量级为每度微伏，比它小100倍。。这与德鲁德推导Wiedemann-Franz定律时两次出现的100的误差相同，但现在没有补偿，它提供了明确的证据，**证明经典统计力学在描述金属电子气方面是不充分的。**

随着量子统计力学的使用，人们可以消除这种差异。然而，在某些金属中，热电势的标志--热电场的方向--与德鲁德模型的预测相反。这和霍尔系数符号的差异一样神秘。固体的量子理论也可以解释热电势的反转迹象，但在这种情况下，人们的胜利感有所减弱，因为仍然缺乏真正量化的热电场理论。在后面的讨论中，我们将注意到这种现象的一些特性，这些特性使精确计算变得特别困难。

这些最后的例子清楚地表明，如果不恰当地使用量子统计，我们就不能在自由电子理论方面取得很大进展。这是第二章的主题。

总结

读完这一章，我们来简单用一两句话说一下这章在干啥。

事情很简单，我们想去发展一些模型或者说理论来解释金属的性质。这章主要讲了最简单的Drude模型，包括它所做的假设和一些技术细节。然后用Drude模型可以较好的解释金属的一些性质（与弛豫时间无关的性质），这些性质有：

- 直流电导率
- 霍尔效应和磁电阻
- 金属的交流电导率
- 金属的热导率

当然，第一章同时也说明了一些解释不了的问题，这是我们进一步发展固体物理的理论，构建更好的模型的问题之源。这也正是后面一些章节的所做的事情。