

Chapter 3: Failures of the Free Electron Model

自由电子理论成功地解释了广泛的金属性质。在德鲁德最初提出的形式中，该模型最显著的缺陷是使用经典统计力学来描述传导电子。因此，即使在室温下，预测的热电场和热容量也要大几百倍。这一困难被一个事实所掩盖，即经典统计偶然给出了Wiedemann-Franz定律的一种形式，而这种形式并不存在如此严重的错误。索默菲将费米-狄拉克统计学应用于传导电子，消除了这类困难，同时保留了自由电子模型的所有其他基本假设。

然而，索默菲自由电子模型仍然做出了许多与观测结果完全矛盾的定量预测，并留下了许多基本的原则性问题没有解决。下面我们列出自由电子模型在前两章的应用中出现的不足之处。

自由电子模型的困难

1. 自由电子输运系数的不足

- (a) **霍尔系数**：自由电子理论预言，在金属电子密度下，霍尔系数具有恒定值 $R_H = -1/nec$ ，与温度、弛豫时间或磁场强度无关。虽然观测到的霍尔系数有这个数量级，但一般说来，它们取决于磁场强度和温度(可能还取决于弛豫时间，这在实验上是很难控制的)。通常，这种依赖是相当戏剧性的。例如，在铝中， R_H (见图1.4)永远不会达到自由电子值的三倍以内，它强烈地依赖于电场的强度，在高场下甚至没有自由电子理论所预测的符号。这样的情况并不少见。只有碱金属的霍尔系数接近于自由电子理论的预测。
- (b) **磁阻**：自由电子理论预言，垂直于均匀磁场的导线的电阻不应取决于磁场的强度。几乎在所有情况下都是如此。在某些情况下(特别是贵金属、铜、银和金)，它可以随着磁场的增加而明显地无限制地增加。在大多数金属中，磁场中电阻的行为在很大程度上取决于金属样品的制备方式，对于合适的样品，还取决于样品相对于磁场的取向。
- (c) **热电场**：热电场的符号，就像霍尔常数的符号一样，并不总是自由电子理论所预测的那样。只有数量级是正确的。
- (d) **Wiedemann-Franz定律**：自由电子理论的伟大胜利，即维德曼-弗朗茨定律，在高(室温)温度和很可能在很低(几度K)温度下都能很好地遵循。在中间温度时，它失效， $k/\sigma T$ 取决于温度。
- (e) **直流电导率的温度依赖性**：自由电子理论中没有任何东西可以解释直流电导率的温度依赖性(如表1.2所示)。它必须机械地插入到理论中，作为弛豫时间 τ 的特殊温度依赖关系。
- (f) **直流电导率的方向依赖性**：在某些(但不是所有)金属中，直流电导率取决于样品(如果适当准备)相对于电场的方向。在这样的样本中，电流 \mathbf{j} 甚至不必与磁场平行。
- (g) **交流电导率**：与简单的自由电子介电常数所能期望产生的结果相比，金属的光学性质与频率的关系要微妙得多。即使钠，在其他方面是一种相当好的自由电子金属，在反射率的详细频率依赖性方面，似乎也不能通过这一测试。其他金属的情况要糟糕得多。我们不能用由自由电子介电常数计算出的反射率来解释铜和金的颜色。

2. 稳态热力学预测的不足

- (a) **比热的线性项**：Sommerfeld理论很好地解释了碱金属低温比热中线性项 T 的大小，对贵金属解释得不太好，对过渡金属如铁和锰(预测太小)以及铋和锑(预测太大)解释得很差。
- (b) **比热的线性立方项**：在自由电子模型中没有解释为什么低温比热应该由电子贡献支配。然而，从实验中可以明显看出，对线性项的 T^3 修正绝对是由其他东西主导的，因为关于电子对 T^3 项的贡献的索默菲简单理论有错误的符号，而且小了数百万倍。
- (c) **金属的压缩系数**：尽管自由电子理论在估计许多金属的体积模量(或压缩系数)方面做得非常好，但很明显，如果要更准确地估计金属的状态方程，就必须更多地关注离子和电子相互作用。

3.基本的奥秘

- (a) **什么决定了传导电子的数目?** 我们假设所有的价电子都变成导电电子, 而其他的仍然与离子结合。
我们没有考虑到为什么会这样, 或者在像铁这样显示多个化学价的元素的情况下如何解释这个问题。
- (b) **为什么有些元素是非金属的?** 在确定传导电子数方面, 我们的经验法则有一个更严重的不足之处, 那就是绝缘体的存在。例如, 为什么硼是绝缘体, 而它在元素周期表上的垂直邻居铝是优良的金属? 为什么碳在钻石形式下是绝缘体, 在石墨形式下是导体? 为什么铋和锑的导体如此差?

基本假设回顾

为了进一步研究这些问题, 我们必须重新检查自由电子理论所依据的基本假设。最值得注意的是:

1. **自由电子近似:** 金属离子起到的作用很小。在两次碰撞之间, 它们对电子的运动没有任何影响, 尽管德鲁德援引它们作为碰撞的来源, 但当我们用电子与固定离子碰撞来解释时, 我们能够提取的关于碰撞速率的定量信息是没有意义的。在德鲁德和索默菲德的模型中, 离子真正能做的唯一正确的事情就是保持整体的电荷中性。
2. **独立电子近似:** 电子之间的相互作用被忽略了。
3. **弛豫时间近似:** 假设碰撞的结果不取决于碰撞时刻电子的构型。

如果我们要得到一个精确的固体模型, 就必须放弃所有这些过度简化的方法。然而, 首先集中精力改进自由电子近似的某些方面, 同时继续使用独立电子近似和弛豫时间近似, 可以取得显著的进展。我们将在第十六章和第十七章中对最后两种近似方法进行批判性的考察, 在此只作以下一般性的观察:

在相当广泛的情况下, 独立电子近似不会大大降低分析的有效性。在解决上述自由电子理论的问题时, 改进独立电子近似只在金属压缩系数的计算中起主要作用。第17章给出了为什么我们明显忽视电子-电子相互作用的一个指示, 以及进一步的例子, 其中电子-电子相互作用确实发挥了直接和关键的作用。

至于弛豫时间近似, 即使在德鲁德的时代, 在动力学理论中也有方法来纠正这种过度简化。它们导致了更复杂的分析, 在许多情况下, 它们对于更精确地理解金属现象是至关重要的。在前面描述的困难中, 只有中间温度下的Wiedemann-Franz定律的问题有一个解决方案, 它需要放弃弛豫时间近似, 即使在最粗略的定性解释水平上也是如此。在第16章中, 我们将描述一个理论如果要弛豫松弛时间近似必须采取的形式, 以及需要这样一个理论来解决它们的问题的进一步例子。

自由电子近似是德鲁德和索默菲德理论中困难的主要来源。它做了几个简化:

- (i) 忽略了离子对碰撞间电子动力学的影响。
- (ii) 离子作为碰撞源起什么作用没有具体说明。
- (iii) 忽略了离子本身作为独立的动力学实体, 对物理现象(如比热或热导率)做出贡献的可能性。

假设(ii)和(iii)的失败在解释中温下偏离Wiedemann-Franz定律和电导率的温度依赖性方面起到了至关重要的作用。假设(iii)的失败解释了比热中的立方项。放松这两个假设对于解释各种尚未讨论的现象也是至关重要的。

这些现象在第21章中作了简要描述, 而放弃假设(ii)和(iii)的后果在第22章至第26章中进行了详细探讨。

假设(i), 离子对电子在碰撞之间的运动没有显著影响, 这是上述Drude和Sommerfeld理论的大部分不足之处所在。读者可能会对如何区分假设(i)和(ii)感到困惑, 因为离子对电子的影响能否明确地分解为“碰撞”和“非碰撞”两个方面还远不清楚。然而, 我们会发现(特别是在第8章和第12章), 一个考虑到适当的静态离子阵列产生的详细电场, 但忽略了离子运动的可能性(“静态离子近似”)的理论, 在广泛的情况下会简化为对Drude和Sommerfeld自由电子理论的相对简单的修改, 其中完全没有碰撞! 只有当人们考虑到离子运动时, 才能正确理解它们作为碰撞源的作用。

碰撞是可以正确理解的，因此我们将分两个阶段放宽自由电子近似。首先，我们将研究丰富的新结构，以及当电子被认为不在空白空间中运动，而是由于固定的静止离子阵列而在指定的静态势存在时出现的随后的说明。只有在那之后(从第21章开始)，我们才会检查离子位置与静态阵列的动态偏离的后果。

关于离子最重要的一个事实是，它们不是随机分布的，而是以规则的周期阵列或“格子”排列的。这首先是由许多固体(包括金属)假定的宏观晶型提出的，首先被X射线衍射实验直接证实(第6章)，随后又被中子衍射、电子显微镜和许多其他直接测量所证实。

离子周期晶格的存在是现代固体物理学的核心。它为这门学科的分析框架提供了基础，如果没有它，就不会有什么进展。尽管两种物质的密度相当，但固体理论比液体理论要发达得多，如果说有什么原因的话，那就是离子在固体中周期性地排列，但在液体中空间上是无序的。与高度发展的晶体固体理论相比，正是由于缺乏周期性的离子阵列，使得非晶态固体的研究对象处于如此原始的状态。

为了在固体理论上取得进一步的进展，无论是金属的还是绝缘的，我们必须转向周期阵列的主题。这种阵列的基本属性在第4、5和7章中展开，而不考虑特定的物理应用。在第六章中，这些概念被应用到X射线衍射的初步讨论中，它提供了固体周期性的直接证明，也是我们随后将遇到的各种固体中其他波动现象的范例。第8章到第11章探讨离子阵列的周期性对任何固体的电子结构的直接影响，无论是绝缘的还是金属的。在第12章到第15章中，所得到的理论被用来重新探索第一章和第二章中描述的金属的性质。因此，自由电子理论的许多反常现象被消除了，它的奥秘在很大程度上被解开了。