经典自由电子论

郑奇靖

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/teaching/>

2025 年 6 月 30 日

[Ver. 20250630110000]

目录

1. 金属的性质
2. 经典自由电子论
   - 德鲁德—洛伦兹模型

元素周期表中的金属

- 自然存在一百多个元素，正常情况下，有七十多个是金属。

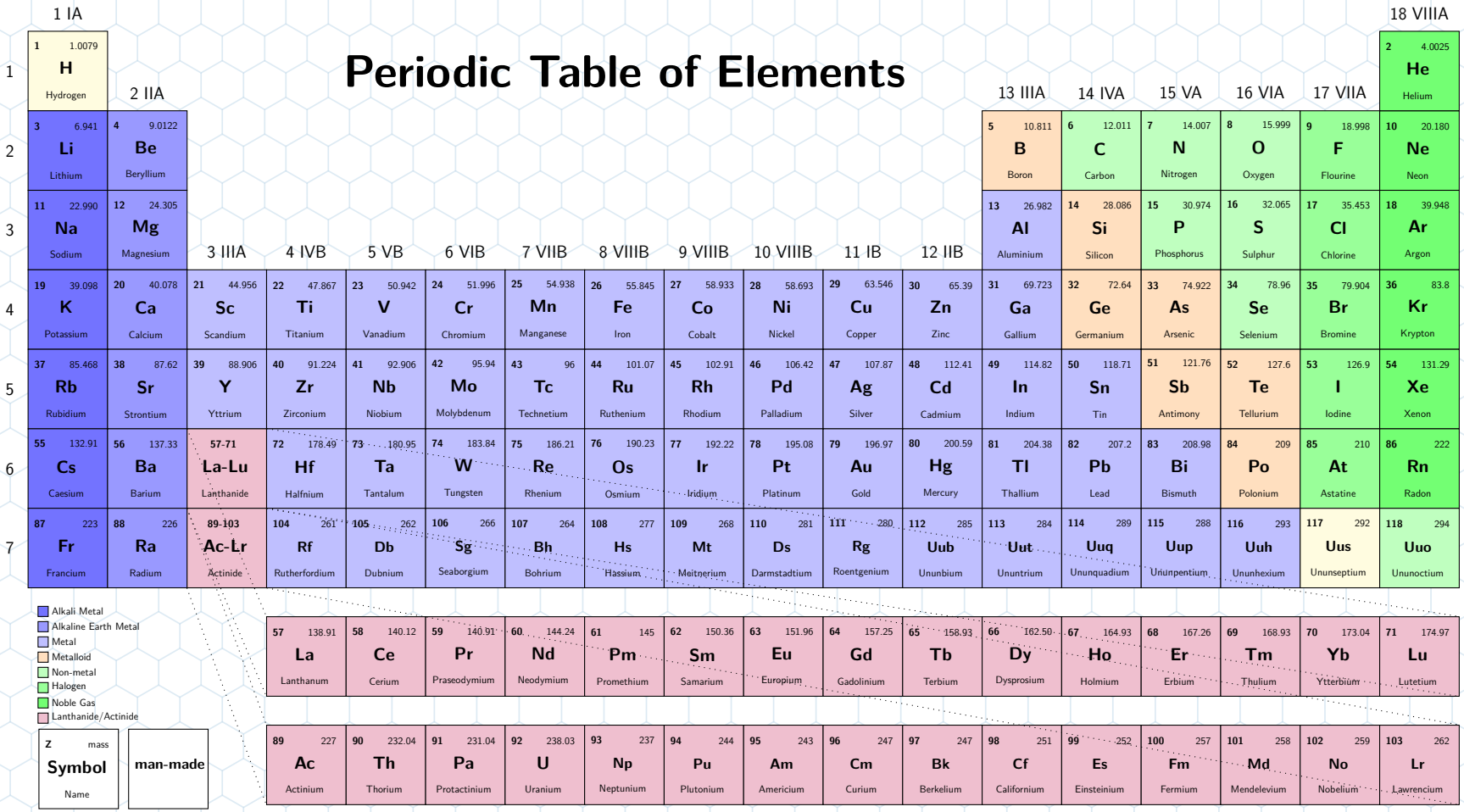

图 – 元素周期表，其中金属包括碱金属、碱土金属，过渡金属以及镧系锕系金属。[1]

[1] https://texample.net/tikz/examples/periodic-table-of-chemical-elements/

金属的性质

- 金属一般具有高电导（低电阻），且电阻率随温度上升而上升
- 具有高热导 κ
- 等温条件下，服从欧姆定律（Ohm's Law）
- 载流子浓度与温度无关
- 在可见光光谱区有几乎不变的强光学吸收，发射率大或者说具有金属光泽
- 金属大多具有良好的延展性。

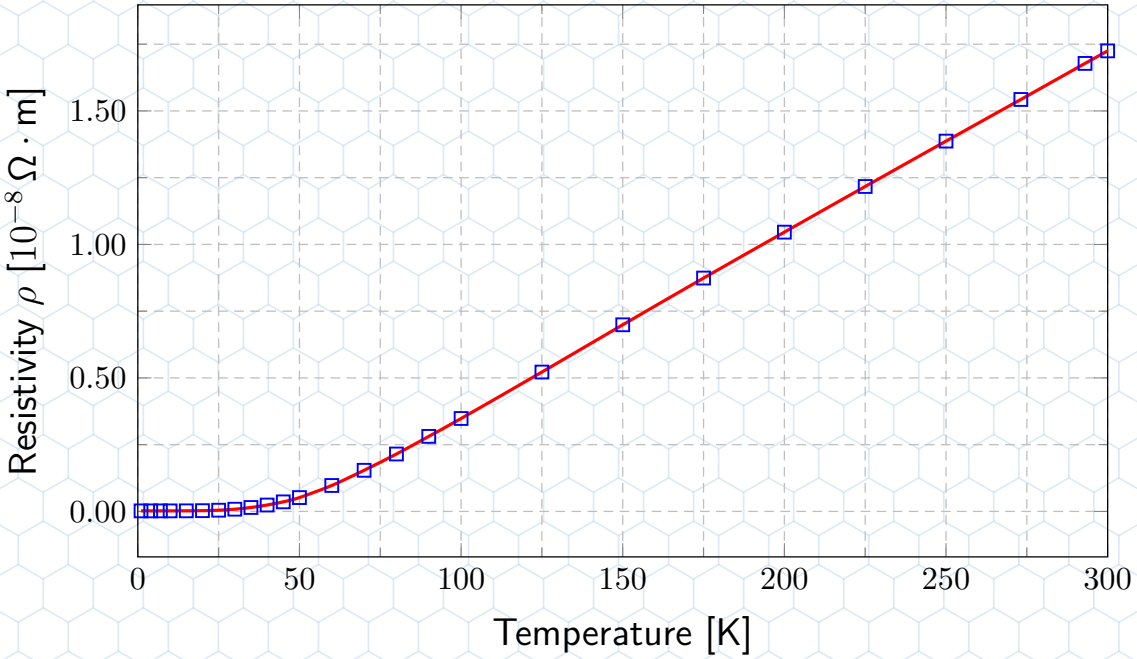

图 – 铜的电阻率随温度的变化关系，数组取自NIST。

- 对金属的特性的理解是现代固体理论的起点，也是现代固体理论的核心内容。

- *Wiedemann-Franz* 定律：1853 年，Gustav Wiedemann 和 Rudolph Franz 发现金属中热导 κ 和电导 σ 之比和材料无关。

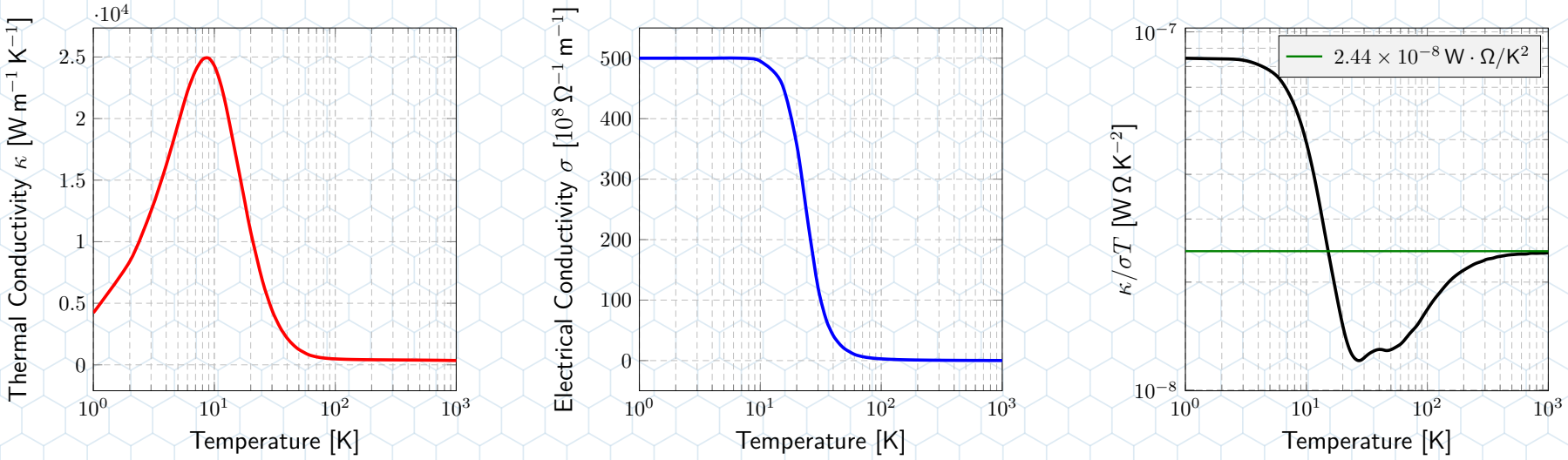

图 – 铜的热导率 κ、电导率 σ 和 $\kappa/\sigma T$ 的温度依赖。

- 1872 年，路德维希 · 洛伦茨（Ludvig Lorenz）[2]发现二者比值和温度的关系为

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \mathcal{L} = \frac{\pi^2}{3}\left[\frac{k_B}{e}\right]^2 = 2.44 \times 10^{-8}\,\mathrm{W}\cdot\Omega/\mathrm{K}^2 \tag{1}$$

这个比值 $\mathcal{L}$ 称为*Lorenz 数（Lorenz Number）*

[2]这个是丹麦物理学家，提出电动力学中的洛伦茨规范（Lorenz gauge）：$\nabla\cdot\mathbf{A} + c^{-2}\partial_t\phi = 0$。另一个是荷兰物理学家亨德里克 · 洛伦兹（Hendrik Antoon Lorentz），洛伦兹力、相对论的洛伦兹变换、洛伦兹分布等。洛伦茨规范常误写为“Lorentz gauge”，除了名字相近外，还由于这种规范具有洛伦兹不变性。

Wiedemann-Franz 定律

Metal	273 K		373 K	
	κ [W/cm · K]	$\kappa/\sigma T$ [$10^{-8}\times$W · Ω/K^2]	κ [W/cm · K]	$\kappa/\sigma T$ [$10^{-8}\times$W · Ω/K^2]
Li	0.71	2.22	0.73	2.43
Na	1.38	2.12		
K	1.00	2.23		
Rb	0.60	2.42		
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.10	2.32	3.10	2.36
Be	2.30	2.36	1.70	2.42
Mg	1.50	2.14	1.50	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	1.10	2.30
Cd	1.00	2.49	1.00	
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
In	0.88	2.58	0.80	2.60
Tl	0.50	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

表 – 一些金属的热导率和 Lorenz 数，摘自 Mermin 书。

目录

1 金属的性质

2 经典自由电子论
- 德鲁德—洛伦兹模型

目录

1 金属的性质

2 经典自由电子论
- 德鲁德—洛伦兹模型

德鲁德模型

❀ 1897 年，英国科学家汤姆逊（Joseph John Thomson）发现了电子。1900 年德国科学家德鲁德（Paul Drude）将理想气体动理论（*Kinetic theory of ideal gases*）应用于电子，得到了金属的自由电子气模型，所谓的德鲁德模型（*Drude model*）。1905 年 Hendrik Antoon Lorentz 做进一步简化，假设只有电子参与导电，并且用更严格的统计物理来处理，因此该模型又称为德鲁德–洛伦兹模型（*Drude-Lorentz Model*）

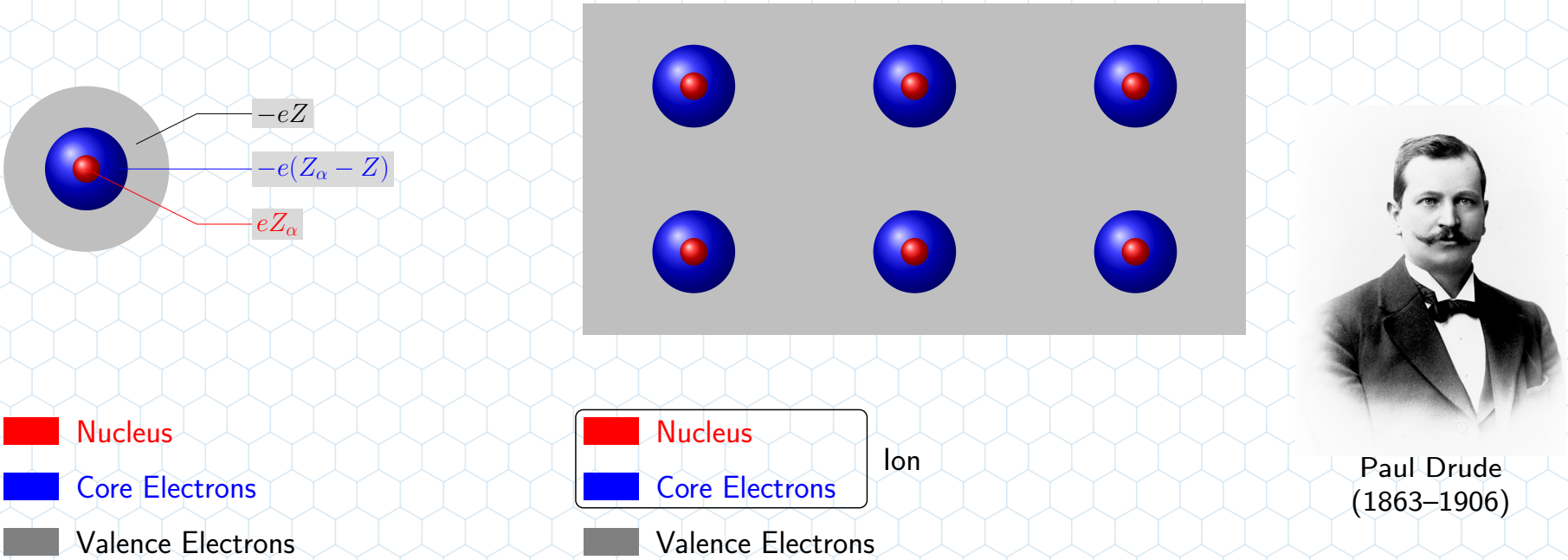

图 – 德鲁德模型示意图：（左）孤立原子；（右）金属中价电子形成自由电子。

✍ 简单的理想气体动理论中一般只有一种气体分子球，德鲁德的自由电子气模型把金属简单地看成由两部分组成，一是可以自由运动的电子，二是固定不动的离子实，这些可以自由运动的电子使金属导电的成分。

德鲁德模型的参数

❀ 在德鲁德模型下唯一的参数就是金属中的电子数密度 n:

$$n = \frac{N}{V} = N_A \frac{\rho_m}{M_A} Z \tag{2}$$

- ✍ N_A 是阿伏伽德罗常数（Avogadro's number）
- ✍ M_A 是该金属元素的相对原子量
- ✍ ρ_m 是金属元素的密度
- ✍ 每个原子核提供 Z 个传导电子

☞ 金属中的电子数密度的量级在10^{22} cm^{-3} 左右

	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Cu	Ag	Au	Zn	Al
n [10^{22} cm^{-3}]	4.70	2.65	1.40	1.15	0.91	24.2	8.6	4.6	3.56	3.20	8.45	5.85	5.90	13.1	18.06

图 – 室温下几种金属的电子密度，摘自 Kittel 书。

比如金属锂:

$$n_{\text{Li}} = 6.022\,140\,857 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times \frac{0.534\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}}{6.94\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 1 = 4.634 \times 10^{22}\ \text{cm}^{-3} \tag{3}$$

✘ 电子气密度实际上比理想气体密度大很多（至少三个数量级）! $\rho_{O_2} = 1.429\,\text{g/L}$

魏格纳–赛兹半径

☞ 除了电子数密度，还可以将每个电子占据的体积等效成球，用其半径 r_s，也称为魏格纳–赛兹半径（*Wigner-Seitz radius*）来代表电子数密度的大小：

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3 \longrightarrow \boxed{r_s = \left[\frac{3}{4\pi n}\right]^{\frac{1}{3}}} \tag{4}$$

习惯上常用玻尔半径（*Bohr radius*）$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2 = 0.529\,\text{Å}$ 来作为 r_s 的量度单位。对于金属锂（Li），其 WS 半径为

$$r_s^{\text{Li}} = \left[\frac{3}{4\pi}\frac{1}{4.634\times 10^{22}\,\text{cm}^{-3}}\right]^{\frac{1}{3}} \tag{5}$$

$$= 1.727\times 10^{-8}\,\text{cm} = 1.727\,\text{Å} = 3.264\,a_0 \tag{6}$$

☞ 对于大多数金属，r_s/a_0 的值大概在 2 到 3 之间，对于碱金属则在 3 到 6 之间。

	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Cu	Ag	Au	Zn	Al
$r_s\ [a_0]$	3.25	3.93	4.86	5.20	5.63	1.88	2.65	3.27	3.56	3.69	2.67	3.02	3.01	2.31	2.07

图 – 室温下几种金属的魏格纳–赛兹半径，摘自 Kittel 书。

德鲁德模型基本假设

- 电子发生两次碰撞之间，忽略电子–电子之间的相互作用（独立电子近似，*independent electron approximation*）以及电子–原子核之间的相互作用（自由电子近似，*free electron approximation*），电子的运动遵循在外场下的牛顿方程。
  - 事实上，后来的研究证明，忽略电子间的相互作用对实验结果影响并不大，但大多数情况下，电子-离子相互作用是不能忽略的。

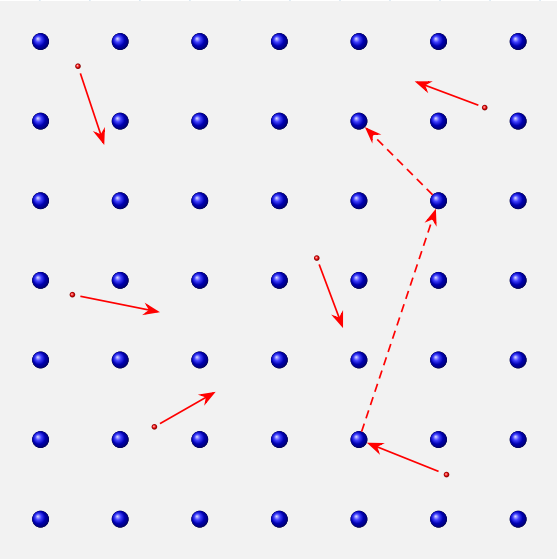

图 – 金属自由电子气模型示意图，红色和蓝色小球分别代表自由电子和离子实。

德鲁德模型基本假设

- 电子发生两次碰撞之间，忽略电子–电子之间的相互作用（独立电子近似，*independent electron approximation*）以及电子–原子核之间的相互作用（自由电子近似，*free electron approximation*），电子的运动遵循在外场下的牛顿方程。
  - 事实上，后来的研究证明，忽略电子间的相互作用对实验结果影响并不大，但大多数情况下，电子-离子相互作用是不能忽略的。
- 德鲁德模型中的碰撞遵循经典碰撞模型，具有瞬时性的特点。
  - 德鲁德把碰撞归因于电子和离子核的之间，而非电子之间的碰撞。
  - 事实上电子在金属中的散射机制非常复杂，但在此我们不考虑这些散射机制的详细原理，只关心电子会发生碰撞并在碰撞瞬间改变速度。

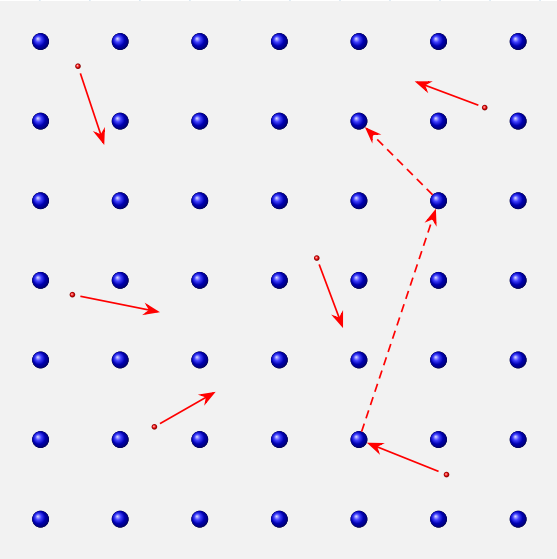

图 – 金属自由电子气模型示意图，红色和蓝色小球分别代表自由电子和离子实。

德鲁德模型基本假设

- 电子发生两次碰撞之间，忽略电子–电子之间的相互作用（独立电子近似，*independent electron approximation*）以及电子–原子核之间的相互作用（自由电子近似，*free electron approximation*），电子的运动遵循在外场下的牛顿方程。
  - 事实上，后来的研究证明，忽略电子间的相互作用对实验结果影响并不大，但大多数情况下，电子-离子相互作用是不能忽略的。
- 德鲁德模型中的碰撞遵循经典碰撞模型，具有瞬时性的特点。
  - 德鲁德把碰撞归因于电子和离子核的之间，而非电子之间的碰撞。
  - 事实上电子在金属中的散射机制非常复杂，但在此我们不考虑这些散射机制的详细原理，只关心电子会发生碰撞并在碰撞瞬间改变速度。
- 电子在金属中的碰撞遵循泊松过程（*Poisson process*）：每个电子在单位时间内碰撞的概率是 $\frac{1}{\tau}$，即在 $\mathrm{d}t$ 时间内发生碰撞的概率为 $\frac{dt}{\tau}$。
  - τ 被称为弛豫时间（relaxation time）、碰撞时间（collision time）或者平均自由时间（mean free time），其意义是电子两次碰撞之间的时间平均值。
  - 假设弛豫时间 τ 与电子的速度和位置无关。
  - 以上是所谓的弛豫时间近似（*relaxation-time approximation*）。

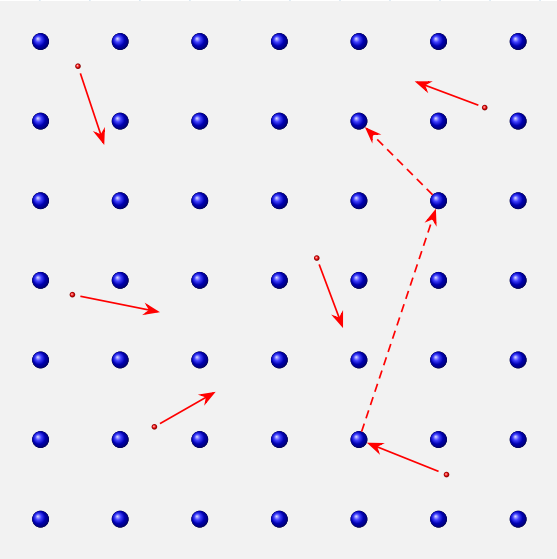

图 – 金属自由电子气模型示意图，红色和蓝色小球分别代表自由电子和离子实。

- 电子只能通过碰撞才能与周围环境达到（局域）热平衡（事实上这也是独立电子近似和自由电子近似的必然结果）：每次碰撞之后电子的速度都是随机的，与碰撞前电子的速度没有任何关系，只与碰撞发生地点的温度有关。
  - 热平衡时电子的速度分布满足麦克斯韦-玻尔兹曼分布（*Maxwell-Boltzmann distribution*）：

$$f(\mathbf{v}) = \left[\frac{m_e}{2\pi k_B T}\right]^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m_e \mathbf{v}^2}{2k_B T}\right] \tag{7}$$

  - 电子平均动能：

$$\langle \frac{1}{2} m_e \mathbf{v}^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m_e \mathbf{v}^2 \left[\frac{m_e}{2\pi k_B T}\right]^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m_e \mathbf{v}^2}{2k_B T}\right] \mathrm{d}\mathbf{v}$$

$$= \frac{3}{2} k_B T \quad \Leftarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-x^2} \, \mathrm{d}x = \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \tag{8}$$

上式也就是能量均分定理的结果。

  - 室温 $T = 300\,\mathrm{K}$ 下，电子均方根速率 $\bar{v}$

$$\bar{v} = \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} \approx 1.17 \times 10^5\ \mathrm{m/s} \tag{9}$$

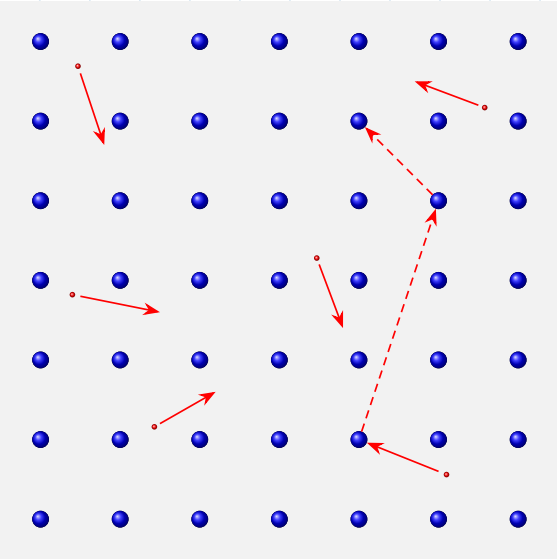

图 – 金属自由电子气模型示意图，红色和蓝色小球分别代表自由电子和离子实。

电子运动方程

- 假设电子在 t 时刻的动量为 $\mathbf{p}(t)$，电子受到的外力为 $\mathbf{f}(t)$，那么在接下来的 $\mathrm{d}t$ 时间内可能发生两种情况:

  - ✔ 电子发生碰撞，概率为 $\mathrm{d}t/\tau$：电子失去原有动量，得到新的随机动量 $\mathbf{g}(t)$，以及 $\mathbf{f}(t)\mathrm{d}t$，即

$$\mathbf{p}(t+\mathrm{d}t) = \mathbf{g}(t) + \mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t \tag{10}$$

  其中，随机动量满足

$$\langle \mathbf{g}(t)\rangle = 0; \qquad \langle \frac{\mathbf{g}^2}{2m_e}\rangle = \frac{3}{2}k_B T \tag{11}$$

  - ✘ 电子不发生碰撞，概率为 $1-\dfrac{\mathrm{d}t}{\tau}$：经过 $\mathrm{d}t$ 的时间，电子获得动量 $\mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t$，即

$$\mathbf{p}(t+\mathrm{d}t) = \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t \tag{12}$$

- 在 $t+\mathrm{d}t$ 时刻，电子的动量 $\mathbf{p}(t+\mathrm{d}t)$ 可以写成:

$$\begin{aligned}\mathbf{p}(t+\mathrm{d}t) &= \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\left[\mathbf{g}(t)+\mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t\right] + \left[1-\frac{\mathrm{d}t}{\tau}\right]\left[\mathbf{p}(t)+\mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t\right] \\ &= \mathbf{p}(t) - \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\mathbf{g}(t) + \mathcal{O}(\mathrm{d}t)^2\end{aligned} \tag{13}$$

对上式两边取平均，忽略掉 $\mathrm{d}t$ 的高阶项，同时因为随机动量的平均值为零，

$$\langle \mathbf{p}(t+\mathrm{d}t)\rangle - \langle \mathbf{p}(t)\rangle = \langle \mathbf{f}(t)\rangle\,\mathrm{d}t - \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\langle \mathbf{p}(t)\rangle \tag{14}$$

$$\lim_{\mathrm{d}t\to 0} \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{p}(t)\rangle = \langle \mathbf{f}(t)\rangle - \frac{\langle \mathbf{p}(t)\rangle}{\tau} \tag{15}$$

电子运动方程

- 假设电子在 t 时刻的动量为 $\mathbf{p}(t)$，电子受到的外力为 $\mathbf{f}(t)$，那么在接下来的 $\mathrm{d}t$ 时间内可能发生两种情况:

  - ✔ 电子发生碰撞，概率为 $\mathrm{d}t/\tau$：电子失去原有动量，得到新的随机动量 $\mathbf{g}(t)$，以及 $\mathbf{f}(t)\mathrm{d}t$，即

$$\mathbf{p}(t+\mathrm{d}t) = \mathbf{g}(t) + \mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t \tag{10}$$

    其中，随机动量满足

$$\langle \mathbf{g}(t) \rangle = 0; \qquad \langle \frac{\mathbf{g}^2}{2m_e} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \tag{11}$$

  - ✘ 电子不发生碰撞，概率为 $1 - \dfrac{\mathrm{d}t}{\tau}$：经过 $\mathrm{d}t$ 的时间，电子获得动量 $\mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t$，即

$$\mathbf{p}(t+\mathrm{d}t) = \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)\,\mathrm{d}t \tag{12}$$

- 在外电场 $\mathbf{E}$ 和外磁场 $\mathbf{B}$ 中，电子的运动方程（*Equation of Motion*）可以写成:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{p}(t) \rangle = \left\langle q\left[\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}(t)}{m} \times \mathbf{B}\right]\right\rangle - \frac{\langle \mathbf{p}(t) \rangle}{\tau} \tag{16}$$

  其中，电子所带的负电荷 $q = -1.602\,176\,620\,8 \times 10^{-19}$ C。

✍ 式(16)表明，电子与核的碰撞整体表现为一摩擦项，抑制了电子的运动。

❀ 欧姆定律（*Ohm's Law*）：

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j} \qquad \Longleftrightarrow \qquad \mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \tag{17}$$

- ✍ $\mathbf{j}$ 是电流密度，单位为 $[\mathrm{A} \cdot \mathrm{m}^{-2}]$
- ✍ ρ 是电阻率，单位为 $[\Omega \cdot \mathrm{m}]$
- ✍ σ 为电导率，单位为 $[\mathrm{m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}]$
- ✍ 电场 $\mathbf{E}$ 单位为 $[\mathrm{V} \cdot \mathrm{m}^{-1}]$

❀ 没有外场的情况，即 $\mathbf{f}(t) = 0$，容易验证式(15)的解为

$$\langle \mathbf{p}(t) \rangle = \langle \mathbf{p}(0) \rangle \, e^{-t/\tau} \tag{18}$$

电流密度

$$\mathbf{j}(t) = qn \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{qn}{m_e} \langle \mathbf{p} \rangle = \frac{qn}{m_e} e^{-t/\tau} \langle \mathbf{p}(0) \rangle \tag{19}$$

当 $t \to \infty$，$\mathbf{j}(\infty) = 0$。

❀ 直流电导，$\mathbf{B}=0$，$\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}_0$，式(16)写成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\mathbf{p}(t)\rangle = q\mathbf{E}_0 - \frac{\langle\mathbf{p}(t)\rangle}{\tau} \longrightarrow e^{-t/\tau}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[e^{t/\tau}\langle\mathbf{p}(t)\rangle\right] = q\mathbf{E}_0 \tag{20}$$

对等式两边做积分，可以得到

$$e^{t/\tau}\langle\mathbf{p}(t)\rangle - \langle\mathbf{p}(0)\rangle = q\mathbf{E}_0\tau[e^{t/\tau}-1] \tag{21}$$

$$\Rightarrow \quad \langle\mathbf{p}(t)\rangle = \langle\mathbf{p}(0)\rangle e^{-t/\tau} + q\mathbf{E}_0\tau\left[1-e^{-t/\tau}\right] \tag{22}$$

因此，我们可以得到电流密度

$$\mathbf{j}(t) = qn\langle\mathbf{v}\rangle = \frac{qn}{m_e}\langle\mathbf{p}\rangle \tag{23}$$

$$= \frac{qn}{m_e}e^{-t/\tau}[\langle\mathbf{p}(0)\rangle - q\mathbf{E}_0\tau] + \frac{qn}{m_e}q\mathbf{E}_0\tau \tag{24}$$

当 $t\to\infty$ 时：

$$\mathbf{j}(\infty) = \frac{q^2n\tau}{m_e}\mathbf{E}_0 \longrightarrow \boxed{\sigma_{\mathrm{DC}} = \frac{q^2n\tau}{m_e}} \tag{25}$$

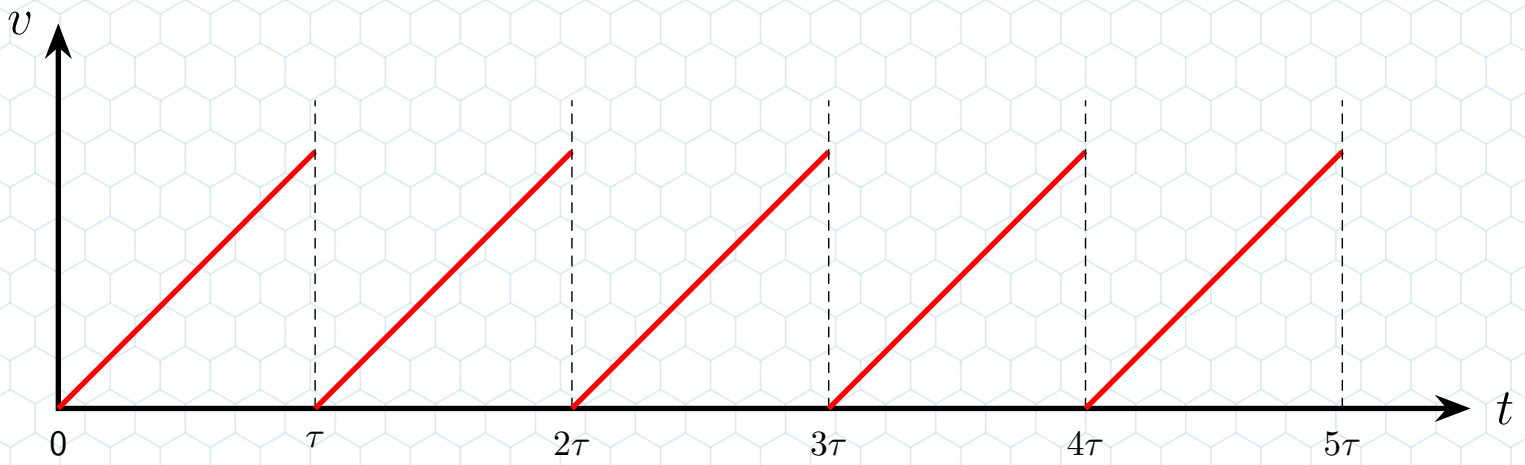

图 – 德鲁德模型下电子在电场下的漂移。

- 经过时间 τ 之后，电子在电场的加速下获得的漂移速度为 v_d

$$v_d = \frac{qE\tau}{m_e} \tag{26}$$

- 德鲁德采用了 $[0, \tau]$ 期间的平均速度来计算电导率，

$$\bar{v}_d = \frac{1}{2}\frac{qE\tau}{m_e} \tag{27}$$

因此他得到的电导率是式(25)的一半。

不同散射机制对电导的贡献

- 当存在不同散射机制时，假设每个散射机制是独立的，则总有效散射时间可以根据 马蒂森规则 (*Matthiessen's Rule*) 得到 [3]

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{eph}} + \dots \tag{28}$$

impurity scattering *electron-phonon scattering*

- 不同散射机制的贡献相当于电阻串联，电阻率可以写成

$$\rho_{\text{tot}}(T) = \frac{m_e}{q^2 n}\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{eph}}(T) \tag{29}$$

[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_mobility#Matthiessen.27s_rule

德鲁德模型 — 交流电导

❀ 考虑外电场 $\mathbf{E}(t)$ 随时间变化，为讨论方便我们假设电场以频率 ω 按照简谐变化：

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0(\omega)\, e^{-i\omega t} \tag{30}$$

此时运动方程(16)变成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{p}(t)\rangle = q\mathbf{E}_0(\omega)\, e^{-i\omega t} - \frac{\langle \mathbf{p}(t)\rangle}{\tau} \tag{31}$$

同时我们假设运动方程(16)解的形式为 $\langle \mathbf{p}(t)\rangle = \mathbf{p}_0(\omega)\, e^{-i\omega t}$，代入式(31)，我们得到

$$-i\omega \mathbf{p}_0(\omega)\, e^{-i\omega t} = q\mathbf{E}_0(\omega) e^{-i\omega t} - \frac{\mathbf{p}_0(\omega)}{\tau}\, e^{-i\omega t} \tag{32}$$

$$\mathbf{p}_0(\omega) = -\frac{q\tau}{1 - i\omega\tau}\mathbf{E}_0(\omega) \tag{33}$$

因此，电流密度与电场的关系可以写成

$$\mathbf{j}(t) = \frac{qn}{m_e}\langle \mathbf{p}(t)\rangle = \frac{qn}{m_e}\mathbf{p}_0(\omega) e^{-i\omega t} = \underbrace{\frac{nq^2\tau}{m_e}\frac{1}{1 - i\omega\tau}\mathbf{E}_0(\omega)}_{\mathbf{j}_0(\omega)}\, e^{-i\omega t} \tag{34}$$

于是，德鲁德模型给出交流电导 $\sigma_{\mathrm{AC}}(\omega)$ 的表达式：

$$\mathbf{j}_0(\omega) = \sigma_{\mathrm{AC}}(\omega)\mathbf{E}_0(\omega) \longrightarrow \boxed{\sigma_{\mathrm{AC}}(\omega) = \frac{\sigma_{\mathrm{DC}}}{1 - \mathrm{i}\,\omega\tau}} \tag{35}$$

交流电导的频率依赖

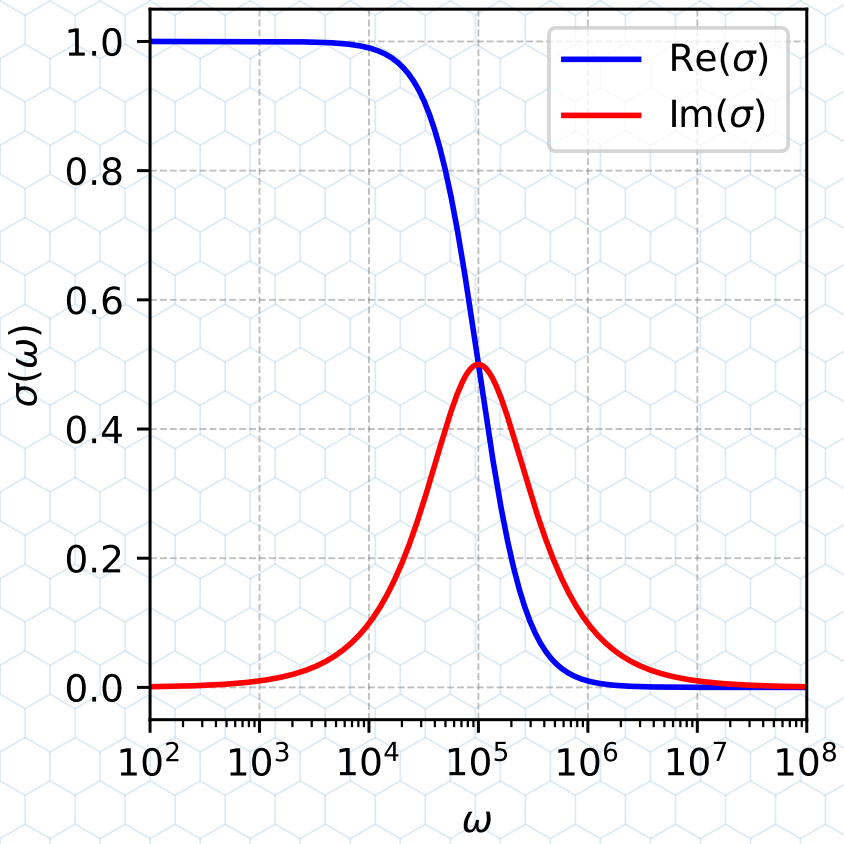

图 – 交流电导率 $\sigma(\omega)$ 实部（蓝色实线）和虚部（红色实线）随频率变化关系。其中，$\tau = 10^{-5}$，$\sigma_{\mathrm{DC}} = 1$。

❀ 交流电导率 σ_{AC}

$$\sigma_{\mathrm{AC}} = \frac{\sigma_{\mathrm{DC}}}{1 - \mathrm{i}\omega\tau} = \sigma'_{\mathrm{AC}} + \mathrm{i}\sigma''_{\mathrm{AC}}$$
$$= \frac{\sigma_{\mathrm{DC}}}{1+\omega^2\tau^2} + \mathrm{i}\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\sigma_{\mathrm{DC}}$$

❑ 交流电导实部 σ'_{AC} 体现了与电压同相位的电流，即产生焦耳热的电流；而虚部 σ''_{AC} 则体现与电压有 $\frac{\pi}{2}$ 相位差的电流，即感应电流。

✍ 低频范围：$\omega\tau \ll 1 \Rightarrow \sigma''_{\mathrm{AC}} \ll \sigma'_{\mathrm{AC}}$。金属中的电子表现为电阻特性，且由于 $\tau \sim 10\,\mathrm{fs}$，这个频率范围对应远红外以上的频率。

✍ 高频范围：$\sigma''_{\mathrm{AC}} \gg \sigma'_{\mathrm{AC}}$。在可见光和紫外区域，电子表现为电感性，不从电场吸收能量，也不出现焦耳热。

驰豫时间的量级

❀ 从直流电导率的公式出发，可以利用电导率和载流子密度估算驰豫时间的量级

$$\sigma_{\mathrm{DC}} = \frac{q^2 n\tau}{m_e} \qquad \Rightarrow \qquad \tau = \frac{m_e}{q^2 n}\sigma_{\mathrm{DC}} = \frac{m_e}{q^2 n\rho} \tag{36}$$

☞ 金属锂在77 K 的电阻率为 $\rho = 1.04\,\mu\Omega\cdot\mathrm{cm}$，载流子密度为 $n = 4.634 \times 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$

$$\tau_{\mathrm{Li}} = \frac{9.109\,383\,56 \times 10^{-31}}{(1.602\,176\,620\,8 \times 10^{-19})^2 \times 4.634 \times 10^{28} \times 1.04 \times 10^{-8}}$$

$$= 7.36 \times 10^{-14}\,\mathrm{s} = 73.6\,\mathrm{fs}$$

电子的均方根速率大概 $v_0 = 1.17 \times 10^5\,\mathrm{m\,s}^{-1}$，因此电子的平均自由程（*mean free path*）

$$\ell_{\mathrm{Li}} = v_0\tau = 7.36 \times 10^{-14} \times 1.17 \times 10^5$$

$$\approx 8.62 \times 10^{-9}\,\mathrm{m} = 86.2\,\text{Å}$$

✗ 不同类型的实验结果都表明低温下金属电子的平均自由程可达 10^8 个原子间距，电子沿直线传播可以自由地越过离子实和其他电子而不受碰撞是经典观念难以理解的，只有在量子力学中才可以得到解释。

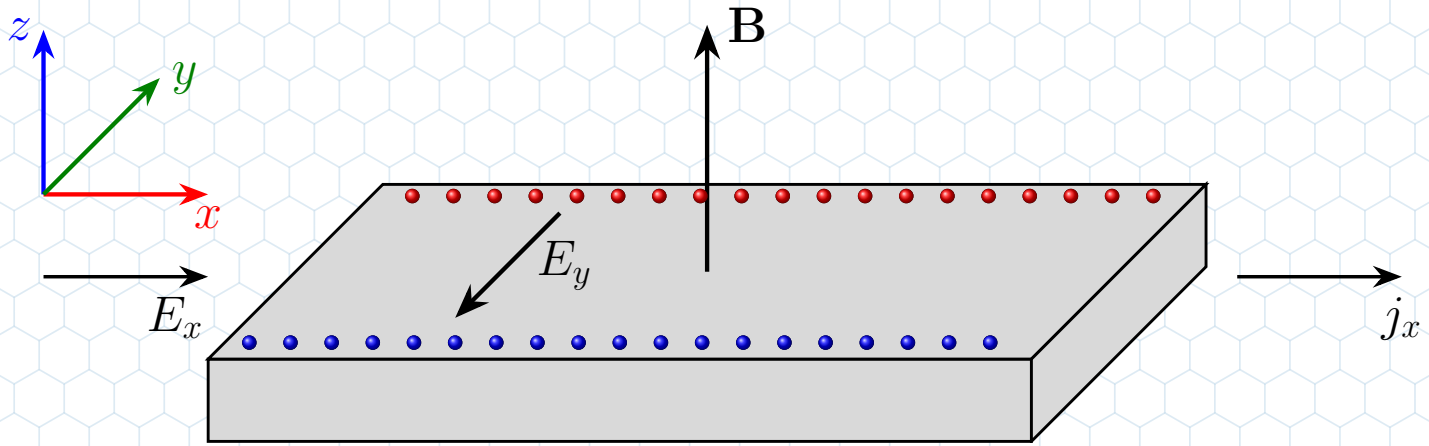

图 – 霍尔效应实验示意图。

❀ 根据德鲁德模型的运动方程：

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = q\mathbf{E} + q\frac{\mathbf{p}}{m} \times \mathbf{B} - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \tag{37}$$

霍尔效应

- 稳态时有 $\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t}=0$，于是

$$\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}t}\equiv 0=qE_x+\frac{qB}{m}p_y-\frac{p_x}{\tau} \tag{38}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_y}{\mathrm{d}t}\equiv 0=qE_y-\frac{qB}{m}p_x-\frac{p_y}{\tau} \tag{39}$$

等式两边乘上 $nq\tau/m$，

$$0=\sigma_{\mathrm{DC}}E_x+\omega_c\tau j_y-j_x \tag{40}$$

$$0=\sigma_{\mathrm{DC}}E_y-\omega_c\tau j_x-j_y \tag{41}$$

其中 $\omega_c=\frac{qB}{m}$，直流电导 $\sigma_{\mathrm{DC}}=\frac{nq^2\tau}{m}$。稳定时，$j_y=0$，于是霍尔系数

$$R_H=\frac{E_y}{j_xB}=\frac{\omega_c\tau}{\sigma_{\mathrm{DC}}}=[\frac{qB}{m}\tau]\Big/[\frac{nq^2\tau}{m}B]=\frac{1}{nq} \tag{42}$$

由于电子带负电，因此德鲁德模型得到霍尔系数 <0

霍尔系数

- 霍尔系数式(42)只跟载流子密度和所带电荷有关，因此实验上可以通过测量 R_H 来确定载流子浓度和电荷类型。

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{1}{nq} \tag{43}$$

- 实验结果表明，碱金属的霍尔系数跟德鲁德模型符号较好。
- Be、Mg、Al、In 等金属，原则上价电子不止一个，但是霍尔系数表明参与导电的载流子数远小于价态数。不仅如此，霍尔系数表明这些金属中是正电荷参与导电。

Metal	Valcence	$-1/R_H ne$
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

图 – 一些金属的霍尔系数，摘自 Mermin 书。

❀ 德鲁德模型中，电子对比热的贡献为

$$E = n\frac{3}{2}k_B T \quad \Rightarrow \quad C_v = \frac{3}{2}nk_B \tag{44}$$

✘ 按照上式，金属高温的热容应该是杜隆–珀蒂定律预测的 1.5 倍，实际的电子比热贡献 $C_v^e \ll \frac{3}{2}nk_B$，高温下金属的比热符合杜隆—珀蒂定律。

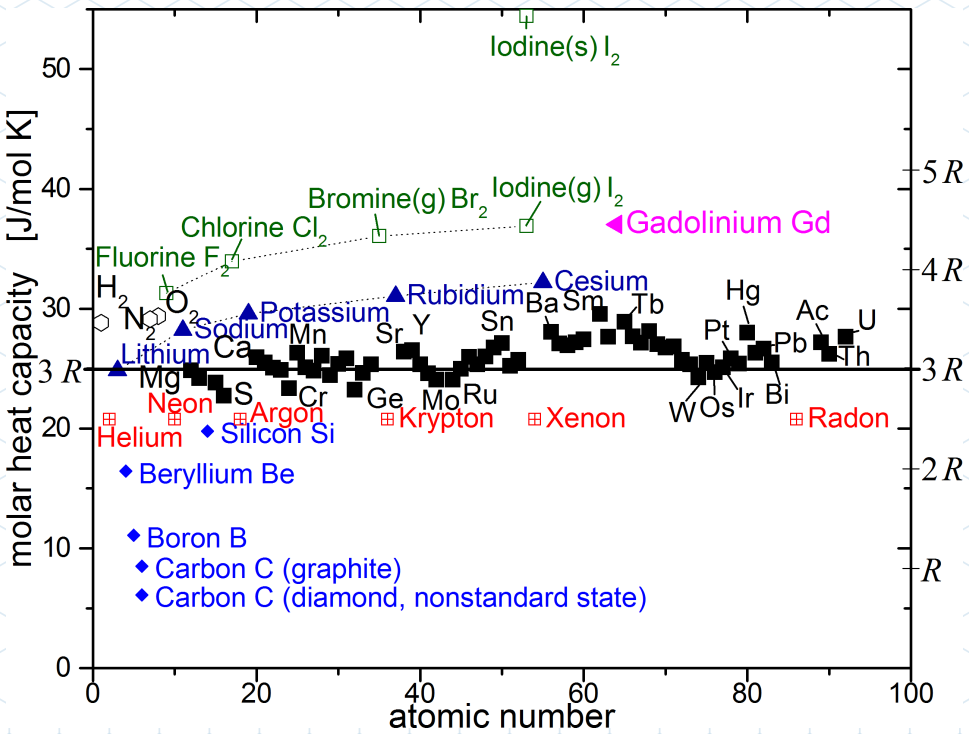

图 – 25 °C 时各种元素的摩尔比热，可以看到很多金属的比热都符合杜隆—珀蒂定律。[4]

[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit_law

金属 v.s. 绝缘体的比热

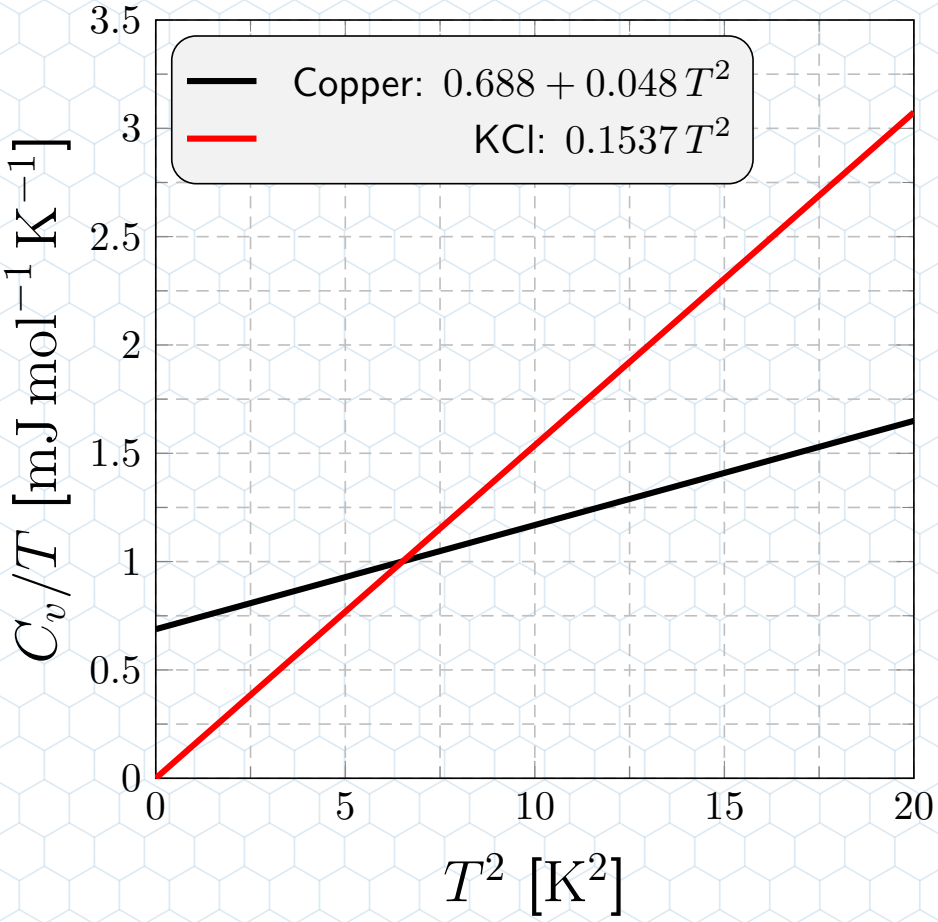

图 – 铜 [5]和 KCl[6]的比热随温度变化曲线。

[5] *Phys. Rev.*, 98, 1699 (1955)
[6] *Phys. Rev.*, 91, 1354 (1953)

金属的低温比热

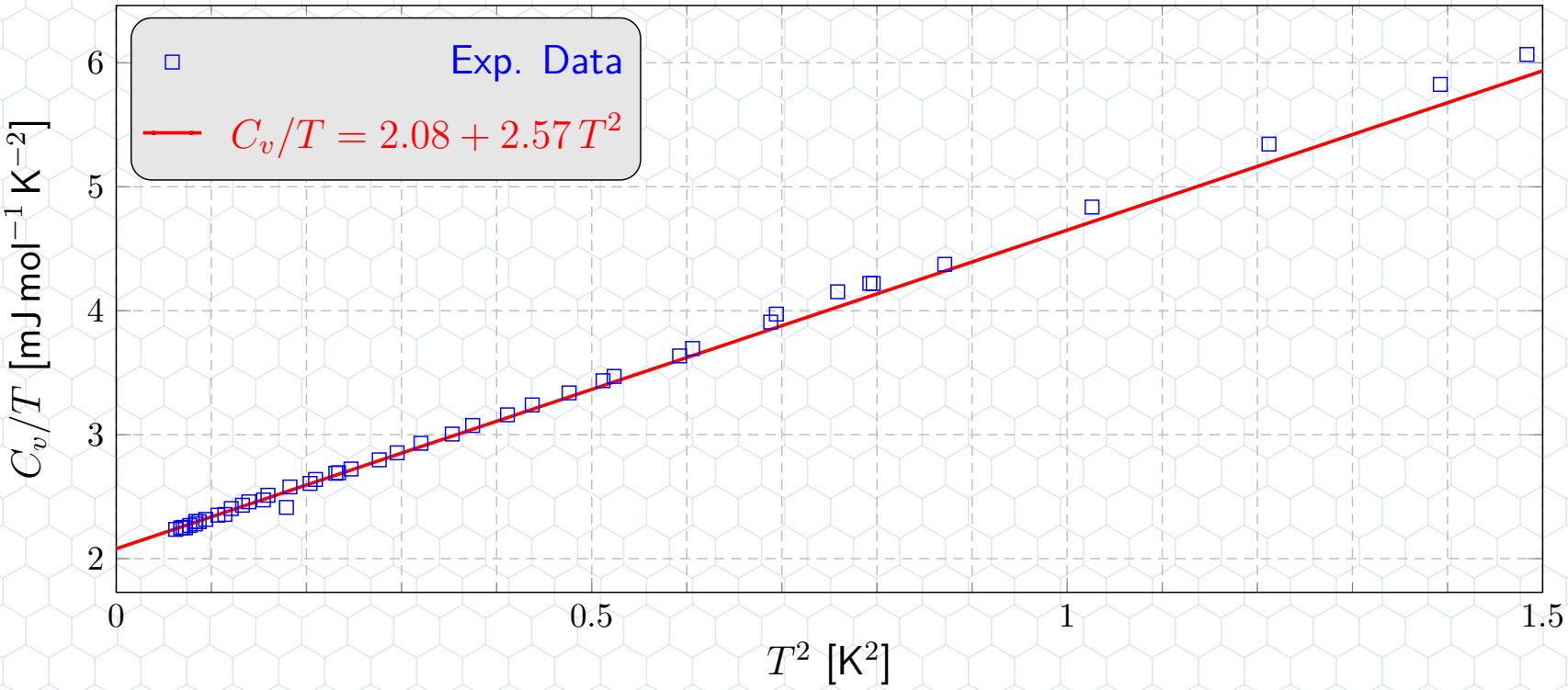

图 – 碱金属钾的低温比热实验数据（蓝色）及其拟合结果（红线），原始数据取自文献 *Phys. Rev.*, **133**, A1370–A1377 (1964)，注意纵轴的单位以及 $3R = 24.9433\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$。

- 跟上一章声子气的热导率推导类似，德鲁德模型下的电子贡献的热导率 κ 可以写成

$$\boxed{j_Q = -\kappa \nabla T \qquad \Rightarrow \qquad \kappa = \frac{1}{3} v_e \ell C_v = \frac{1}{3} v_e^2 \tau C_v} \tag{45}$$

- *Wiedemann-Franz* 定律：

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\frac{1}{3} v_e^2 \tau C_v}{\frac{q^2 n \tau}{m_e} T} = \frac{\frac{1}{3}\left[\frac{3 k_B T}{m_e}\right] \tau \left[\frac{3}{2} n k_B\right]}{\frac{q^2 n \tau}{m_e} T} = \frac{3}{2} \frac{k_B^2}{q^2}$$

$$\Rightarrow \quad \mathcal{L}_{\text{Lorentz}} = \frac{3}{2}\left[\frac{1.380\,648\,52 \times 10^{-23}}{1.602\,176\,620\,8 \times 10^{-19}}\right]^2 = 1.11 \times 10^{-8}\,\mathrm{W \cdot \Omega / K^2}$$

- ✘ 德鲁德低估算了电导率（一半），因此他得到的 Lorenz 数是上面的两倍，意外地跟实验符合的很好。

$$\mathcal{L}_{\text{Drude}} = 3 \frac{k_B^2}{q^2} = 3\left[\frac{1.380\,648\,52 \times 10^{-23}}{1.602\,176\,620\,8 \times 10^{-19}}\right]^2 = 2.22 \times 10^{-8}\,\mathrm{W \cdot \Omega / K^2} \tag{46}$$

❀ 塞贝克效应（*Seebeck effect*）：温度的梯度会产生相反方向的电场

$$\mathbf{E} = -S\nabla\mathbf{T} \tag{47}$$

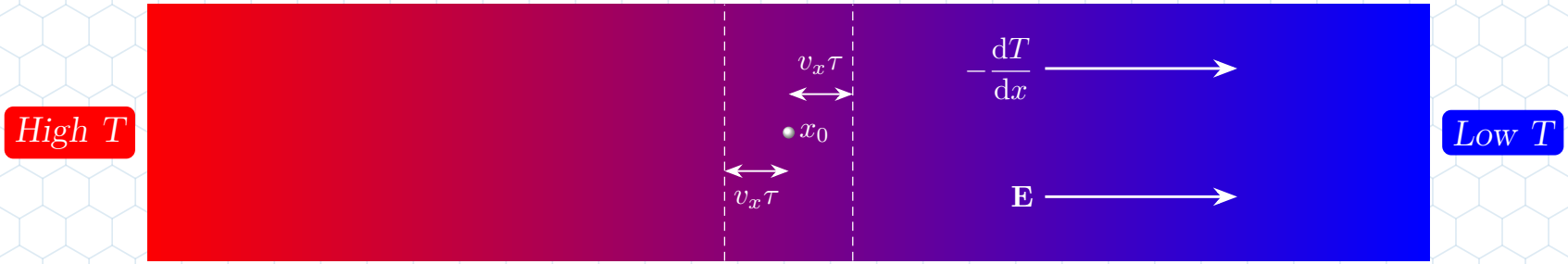

图 – 塞贝克效应示意图。

☞ x_0 处的由热产生的电子平均速度为

$$\mathbf{v}_Q = \frac{1}{2}\left[\,v_x(x_0 - v_x\tau) - v_x(x_0 + v_x\tau)\right] = \frac{1}{2}\left[-\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}x}\,2v_x\tau\right] \tag{48}$$

$$= -\frac{\tau}{2}\frac{\mathrm{d}v_x^2}{\mathrm{d}x} \xrightarrow{3\langle v_x^2\rangle = \langle v^2\rangle} -\frac{\tau}{6}\frac{\mathrm{d}v^2}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \tag{49}$$

❀ 塞贝克效应（*Seebeck effect*）：温度的梯度会产生相反方向的电场

$$\mathbf{E} = -S\nabla\mathbf{T} \tag{47}$$

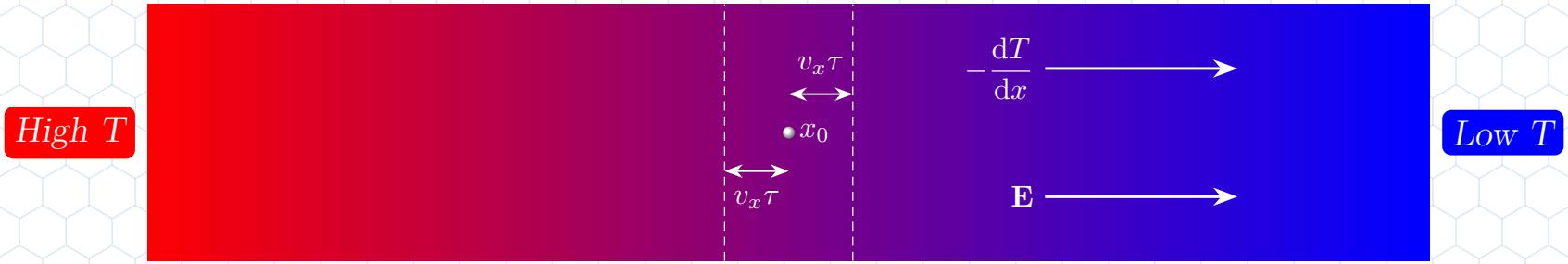

图 – 塞贝克效应示意图。

☞ 在平均碰撞时间内，由电场加速的速度为 $\mathbf{v}_E = \frac{e\mathbf{E}}{m}\tau$，而平衡时

$$\mathbf{v}_E + \mathbf{v}_Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} = \frac{1}{6}\frac{m\tau}{e}\frac{\mathrm{d}v^2}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \quad \Rightarrow \quad \boxed{S = \frac{C_v}{3ne}} \tag{50}$$

❀ 塞贝克效应（*Seebeck effect*）：温度的梯度会产生相反方向的电场

$$\mathbf{E} = -S\nabla\mathbf{T} \tag{47}$$

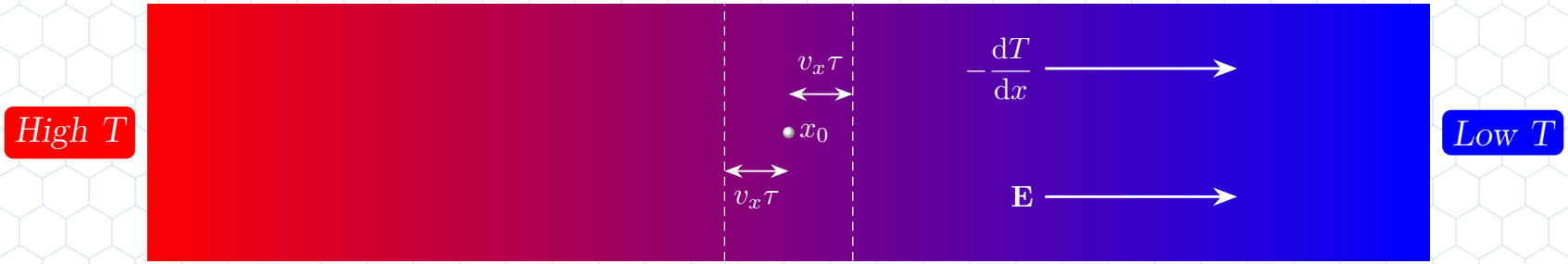

图 – 塞贝克效应示意图。

☞ 在平均碰撞时间内，由电场加速的速度为 $\mathbf{v}_E = \frac{e\mathbf{E}}{m}\tau$，而平衡时

$$\mathbf{v}_E + \mathbf{v}_Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} = \frac{1}{6}\frac{m\tau}{e}\frac{\mathrm{d}v^2}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \quad \Rightarrow \quad \boxed{S = \frac{C_v}{3ne}} \tag{50}$$

☞ 把德鲁德模型的比热代进去，

$$S = \frac{C_v}{3ne} = \frac{\frac{3}{n}nk_T}{3ne} = \frac{k_B}{2e} = -4.308\,665 \times 10^{-5}\ \mathrm{V/K} \tag{51}$$

✍ 由于德鲁德模型高估了电子比热，因此 S 比实际值大。

德鲁德模型的不足之处

- 金属中电子对热容的贡献的理论值远大于实际值，这是采用了玻尔兹曼分布的结果

$$\text{经典谐振子} \xrightarrow{\text{玻尔兹曼分布}} \text{杜隆—珀蒂定律}$$

$$\text{量子谐振子} \xrightarrow[\text{玻色分布}]{} \text{低温德拜 } T^3 \text{ 律}$$

- 解释了 Wiedemann-Franz 定律，然而预测的 Lorenz 数不够准确。

$$\boxed{\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} v_e^2 \tau C_v \Big/ \frac{q^2 n \tau}{m_e} T \approx 1.11 \times 10^{-8}\,\mathrm{W}\cdot\Omega/\mathrm{K}^2} \tag{52}$$

事实上，上式的结果也是巧合：C_v 被高估了100 倍，而 v_e^2 被低估了100 倍，刚好相互抵消...

- 平均自由程 ℓ 的理论值远低于实验值
- 电子导电，无法解释正的霍尔系数

謝謝

Thanks