# 第 10 章 凝聚态物理学简史

## 10.3 固体物理学的理论基础

最先把量子力学应用于固体物理的是海森伯和他的学生布洛赫。海森伯在 1928 年建立了铁磁性的微观理论，同年布洛赫提出固体的能带理论。其后几年，世界上许多物理学家都卷入到固体物理学的研究领域，如布里渊、朗道（Лев Дави́дович Ланда́у）、莫特（N.F.Mott）、佩尔斯（R.E.Peierls）、A.H.威尔逊（A.H.Wilson）、赛兹（F.Seitz）、威格纳（E.P.Wigner）、弗伦克尔（Яков Ильич Френкель）等等，他们都对固体物理理论的发展作出了贡献。

### 10.3.1 固体磁性量子理论的建立

外斯在 1907 年提出的分子场理论相当成功地描述了铁磁体的磁特性，但是，这个理论是唯象的，不能说明分子场的本质。1928 年海森伯用量子力学对铁磁性作出解释，建立了以局域磁矩为基础的交换相互作用理论。这个理论的要点有：（1）铁磁性分子场来源于电子间的交换作用；（2）两个原子的交换能决定于各自的自旋 *Si* 和 *Sj* 可表示为 *u* = 2*JeSi*·*Sj*，其中 *Je* 是交换积分，决定于两个原子轨道的重叠；（3）交换积分 *Je* > 0 将导致铁磁性，*Je* < 0 则导致反铁磁性。

布洛赫在 1929 年提出金属中自由电子气在一定条件下也可能产生铁磁性。后来通过斯通纳（E.C.Stoner）、斯莱特（J.C.Slater）的继续努力，形成了巡游电子模型。1931 年布洛赫又提出自旋波概念，进一步发展了磁性理论。

对固体磁学做出贡献的还有法国物理学家奈耳（Louis Eugène Félix Néel，1904—2000），1932 年他发现了反铁磁性，这是由于在同一种材料中有两种不同的铁磁亚点阵引起的，虽然每一个亚点阵的磁性都很强，但由于两套亚点阵的磁化方向相反，从整体上看，它们的铁磁性大部分互相抵消了。16 年后奈耳又发现了亚铁磁性，并成功地作出了解释。

### 10.3.2 能带理论与电子的输运性质

固体能带论是固体物理学中最重要的基础理论，它的出现是量子力学、量子统计理论在固体中应用的最直接、最重要的结果。能带论成功地解决了索末菲半经典电子理论处理金属所遗留下来的问题，为其后固体物理学的大发展准备了条件。

1926 年布洛赫在瑞士的苏黎世读大学时参加了薛定谔第一次关于他的波动力学的报告会，了解了微观粒子的运动规律。1927 年秋他到莱比锡大学海森伯处进修。1928 年初海森伯认识到量子力学可能在固体的研究中结出丰硕成果，他为布洛赫提出了两个急待解决的问题，一个是铁磁性理论，揭示外斯分子场理论的实质；另一个是金属电导理论，探讨特鲁德和索末菲理论所不能解决的问题。布洛赫选择了后一个，海森伯解决了前一个。

布洛赫非常了解经典电子论及半经典电子论的成功和困难。他敏感地看到，尽管索末菲用量子统计代替了特鲁德的玻尔兹曼统计，但他保留了理想自由电子气的假设，所以不能真正解释电子长平均自由程，电阻与温度有关等问题。布洛赫抓住了关键：电子是在离子间运动的，所以不能忽略离子的影响而看成自由电子。

布洛赫决定以这个问题作为他的博士论文题目。他从电子的波动性入手，物理图像的启发来自海特勒（W.H.Heitler）、伦敦（F.W.London）和洪德（F.Hund）对分子中电子特性的论述，以及耦合摆运动的迁移现象。数学上他采用传统的傅里叶展开法来处理最简单的一维单原子周期势场中的电子运动问题。他发现薛定谔方程的解与自由电子德布罗意波的解差一个周期性的调幅因子：

*ψk*（*x*）= e*ikruk*（*x*）

其中

*uk*（*x*）= *uk*（*x* + *na*）

这里 *n* 为任意整数，*a* 为一维单原子链中的原子间距（晶格常数），e*ikr* 描述平面波，*u*（*x*）是平面波的调幅因子。布洛赫开始并没有完全理解这个结果的意义，而是先告诉了海森伯，海森伯兴奋地说：“这就是问题的答案”[[1]](#footnote-1)。这一理论可以概括为在周期性势场中运动的电子波函数具有调幅平面波的形式，调幅因子是与晶格周期性相同的周期函数，这种电子的波函数称为布洛赫函数。这一理论后来被命名为布洛赫定理，是现代固体理论的重要基础，在这以后，长期以来很多固体物理难解之谜都迎刃而解。例如，布洛赫第一次提出波包在电场中被加速的概念，然后考虑电子与晶格振动的相互作用。经过详细的推导，他成功地得到了在高温情况下，电阻率与温度成正比；在低温情况下，电阻率与温度的 5 次方成正比的结果。1927 年佩尔斯利用能带模型解释了正霍尔系数。1931 年，英国物理学家 A.H.威尔逊依据能带理论，成功地解释了金属、绝缘体和半导体的差别。经过布洛赫、佩尔斯、A.H.威尔逊、布里渊等物理学家的努力，逐渐建立了完整的固体能带理论。这个理论的基本内容是：晶体中电子的允许能级形成能带；能带既不像孤立原子中的分立能级，也不像无限空间中自由电子的连续能级，而是由准连续的能级构成；相邻两个能带之间的能量范围称为禁带；在绝对零度，被电子填充满的能量最高的电子能带称为价带，通常价带中的电子对应于组分原子的价电子；在能带之上，部分被电子占据的能带称为导带，完全没有被电子占据的能带称为空带。金属中存在着不满带（导带），其中的电子可以导电，所以是良导体；绝缘体中没有不满带，所以不能导电；半导体在 *T* = 0 K 时，能带填充情况与绝缘体相同，其差别在于禁带宽度 *Eg*，而在 *Eg* < 2 eV，*T* ≠ 0 K 时，依靠热激发把满带的电子激发到空带，从而使其变为导带，于是有了导电能力，成为半导体。

### 10.3.3 费米面的研究

费米面概念是能带理论的又一重要内容。索末菲和他的学生贝特（HansBethe）在 1933 年发表了《金属电子论》的著名述评[[2]](#footnote-2)，全面奠定了金属理论的基础。贝特利用布洛赫的能带理论研究电子在布里渊区中的填充情况时首先提出了费米面的概念，当时称为“波数空间的等能面”。人们通过在其附近电子对固体一些重要物理性质的决定性作用，认识了费米面的重要性。

接着，1931 年，弗伦克尔考虑电子和空穴的相互作用，提出绝缘体和半导体中激子的概念。同年，布洛赫首次提出固体中集体运动模式，引出了自旋波的概念。1934 年赛兹和威格纳研究了电子间的相互作用，并计算了碱金属的结合能。随后，很多能带计算方法，如正交化平面波法，缀加平面波法等相继提出，特别是后来计算技术的发展使人们能实际计算材料的能带。1936 年赫尔曼提出赝势概念，1937 年巴丁（J.Bardeen）研究了金属中电子-声子相互作用时电子对离子运动的散射问题。电子-电子、电子-声子、电子与其他固体元激发的相互作用等方面都成为重要的研究领域，固体物理学作为一个独立学科开始蓬勃发展。但是，直到二战后，人们才真正开始处理固体物质中的粒子相互作用，在 1947一1958 年间开拓了固体的多粒子问题。玻姆（D.J.Bohm）和派尼斯（D.Pines）把固体看作是由价电子和带正电荷的原子核组成的量子等离子体，提出了描述固体中的量子等离子体振荡的集体运动模式理论。后来，量子场论的理论方法也被引入固体的多粒子问题研究中，建立了准粒子、元激发、相互作用重整化等等新概念，并在此基础上，较为系统地处理了固体的大量性质，并解释和预言了一系列新的物理现象。

1. Bloch F.Physics Today，1976，29：23 ~ 27 [↑](#footnote-ref-1)
2. Sommerfeld A，Bethe H.Electron Theory of Metals.Handbuch der Physik，1933（24）：2 [↑](#footnote-ref-2)