

1 基本概念

1.1 Stein-Gerlach 实验

银原子经过非均匀磁场，由于自旋的作用，在 z 方向上受力

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z} (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) = \mu_z \frac{\partial}{\partial z} B_z.$$

若 μ_z 服从经典物体之分布，则银原子应当形成连续带状。然而实验结果为分立二点，相应角动量为 $\pm \hbar/2$ 。

可以通过这一装置筛选 S_z+ 自旋之原子，筛选结果之 S_x+ 与 S_x- 均分。若再筛选出其中 S_x+ 者，则 S_z+ 与 S_z- 均分而非仅有 S_z+ 。

这一情形与极化光类似，只需将 $S_z\pm$ 看作 x 方向与 y 方向极化，而 $S_x\pm$ 看作旋转半直角后的 x' 与 y' 方向极化。通过与极化光的类比，可猜测

$$|S_x; \pm\rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle,$$

再类比圆偏振光，即

$$\mathbf{E} = E_0 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{x} \cos + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{y} \sin \right).$$

并写作复指数形式，可得

$$|S_y; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle \pm \frac{i}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle,$$

1.2 动力学

注意到对任何可观测量 Q ,

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi | Q | \Psi \rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \Psi \middle| Q \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial}{\partial t} Q \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| Q \frac{d}{dt} \Psi \right\rangle.$$

借助 Schrödinger 方程替换 $\frac{d}{dt} \Psi$ ，立刻有

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, Q] \rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} Q \right\rangle. \quad (1)$$

分别令 $Q = \mathbf{x}$ 与 $Q = \mathbf{p}$ 可得 Ehrenfest 定理。

1.3 不确定性原理

记 $f = (\hat{A} - \langle A \rangle) \Psi$, $g = (\hat{B} - \langle B \rangle) \Psi$, 则

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 = \langle f|f \rangle^2 \langle g|g \rangle^2 \geq |\langle f|g \rangle|^2 \geq (\text{Im} \langle f|g \rangle)^2 = \left(\frac{1}{2i} (\langle f|g \rangle - \langle g|f \rangle) \right)^2.$$

再注意

$$\langle f|g \rangle = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad \langle g|f \rangle = \langle \hat{B}\hat{A} \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle.$$

立即可得

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [A, B] \rangle \right)^2.$$

由(4)可得

$$\sigma_E \sigma_Q \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle Q \rangle \right|.$$

即能量-时间不确定性原理 (下式中 Δt 为 $\langle Q \rangle$ 变化一标准差之时间)

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

2 三维空间的量子力学

2.1 分离变量

以 $\Psi = XYZ$ 分离变量可得三维无限深方势井等价于三个一维之和

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2ma^2}. \quad (2)$$

对于中心对称势的情形, 设 $\Psi = RY$ 并注意

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).$$

立刻有

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) &= l(l+1), \\ \frac{1}{Y} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} Y \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y \right) &= -l(l+1). \end{aligned}$$

3 金属基本概念

3.1 Drude 模型

3.1.1 基本假设

Drude 假定金属价电子可自由活动而原子实不动, 通常每个原子贡献 1 或 2 个电子, 也有高达 5 个者, 相应的自由电子密度在 $0.91 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 到 $24.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 之间, 电子半间距为 2 至 3 个 Bohr 半径。尽管与理想气体的间距相去甚远且电荷间作用较大, Drude 仍采用理想气体模型处理电子。

1. 电子间无相互作用 (独立电子假设) 以及电子与离子间无相互作用 (自由电子假设)。前者在多数情形下成立, 后者则需要修正。
2. 模型还电子的碰撞归为与离子间的碰撞而非电子间的碰撞。
3. 模型还假设了电子的平均碰撞频率为 $\frac{1}{\tau}$ 。
4. 且电子的碰撞维持着导体的热平衡。

3.1.2 直流电

设电阻率 ρ , 自由电子密度 n , 则

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}, \quad \mathbf{j} = -nev.$$

存在电场时, \mathbf{v} 与电阻率 σ 可计算为

$$\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}, \quad \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right) \mathbf{E}, \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right). \quad (3)$$

若采用经典的 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$, 并借助上式估计平均自由时间, 所得平均自由程与原子间距相近。然而, 这样估计的速度与实际相去甚远, 而与 τ 相关的物理量如今也大都弃用。

对于电场随时间变化的情形, 注意 dt 内电子碰撞的概率仅为 dt/τ , 忽略得

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t + dt) &= \mathbf{p}(t) - \frac{dt}{\tau} \mathbf{f} + \mathbf{f}dt + O(dt)^2. \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\mathbf{p}}{\tau} + \mathbf{f}. \end{aligned} \quad (4)$$

未碰撞电子之贡献为二阶项，故得径直忽略之。由上式可见碰撞之结果与摩擦类似。

在 Hall 效应中，施加磁场 H ，则磁阻

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

与 H 无关。

借助(7)或直接由 Lorentz 力带入平衡方程，可得 Hall 系数

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} = -\frac{1}{ne}.$$

此结果对碱金属符合较好，对其他金属有相当偏差。日后需要考虑 $\omega_c \tau$ 的影响，即磁场导致电子在自由程内的圆周运动。

3.1.3 交变电场

假定交变电场 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ 并带入(7)，则

$$-i\omega \mathbf{p} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{E}.$$

立刻有

$$\mathbf{j}_0 = -\frac{ne\mathbf{p}}{m} = \frac{(ne^2/n)\mathbf{E}}{1/\tau - i\omega}.$$

可将电导率表示为

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

上式忽略了磁场的 Lorentz 力效应，因其数量级可忽略不计。然而假设电场在空间中均匀分布确有不妥，但只要电场的波长 $\lambda \gg \ell$ (ℓ 为平均自由程)， $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ 仍适用。在此基础上，由 Maxwell 方程，

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

亦即

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \mathbf{E}, \quad \epsilon = 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega}.$$

对高频电场 $\omega\tau \gg 1$ (紫外光仍然满足波长和频率同时足够高)，

$$\sigma \approx -\frac{\sigma_0}{i\omega\tau}, \quad \epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}. \quad (5)$$

若 $\omega_p < \omega$ 则电场指数衰减，电磁波无法通过，反之亦然。

借助(6)表达 τ , 借助 r_s 表达 n , 可得对于一般金属,

$$\omega_p \tau = 1.6 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ m} \Omega \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{\rho} \right) \gg 1.$$

从(8)出发还可以类似地推导紫外光穿过的频率阈值, 与实际大体相符。

此外, 对于 $\omega_p = \omega$ 的情形, 可预期内电场与外电场同步等振幅振荡, 故电荷密度亦应当有此种震荡。实际上, 若此种震荡成立, 由

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\dot{\rho} = i\omega\rho, \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{j} / \sigma = 4\pi\rho,$$

可得与 $\omega_p = \omega$ 相合的

$$4\pi i\sigma = -\omega.$$

电荷的震荡亦可以通过使电子与背景偏离距离 d 获得, 相应 $\sigma = nde$, $E = 4\pi\sigma$, 其产生的电场导致对于内部电荷有如下震荡

$$m\ddot{d} = -e \cdot 4\pi\sigma = 4\pi ne^2 d.$$

3.1.4 热导率

热流满足方程 $\mathbf{j}^q = -\kappa \nabla T$, 其中 κ 为热导率。Wiedemann-Franz 定律表明, $\kappa/\sigma T$ 近似为 Lorenz 常数 $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ 。假定电子贡献主要热能, 则一维下两电子以反方向运动导致

$$j^q = \frac{1}{2}nv(\mathcal{E}(T(x-v\tau)) - \mathcal{E}(T(x+v\tau))) = nv^2\tau \frac{d}{dT}\mathcal{E} \cdot \left(-\frac{d}{dx}T\right).$$

注意三维下 $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$ 且 $c_V = n \frac{d}{dT}\mathcal{E}$, 故

$$\mathbf{j}^q = \frac{1}{3}v^2\tau c_V (-\nabla T), \quad \sigma = \frac{1}{3}v^2\tau c_V = \frac{1}{3}\ell v c_V.$$

对于理想气体, $c_V = \frac{3}{2}nk_B$, $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$, 故

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\frac{1}{3}c_V m v^2}{n e^2 T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2.$$

上述处理之不完善之处在于假定了电子碰撞后的速度完全随机分布, 因而产生一常数量级的误差 [1]。

3.1.5 温差电与模型缺陷

考虑高温处的电子运动速度更快，热传导将伴随电子密度的重新分布，导致电势差，其大小近似为

$$\mathbf{E} = Q \nabla T.$$

其中 Q 为 Seebeck 系数。仿照前开论述，有

$$v_Q = \frac{1}{2} (v(x - v\tau) - v(x + v\tau)) = -\tau v \frac{d}{dx} v = -\tau \frac{d}{dx} \frac{v^2}{2}.$$

考虑三维情形且与电场速度平衡，有

$$v_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{d}{dT} v^2 \cdot \nabla T = -v_E = \frac{e \mathbf{E} \tau}{m}.$$

从而

$$Q = -\frac{\frac{\tau}{6} \frac{d}{dT} m v^2}{e \tau} = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \times 10^{-4} \text{ V/K}.$$

与实际值相差约 2 个数量级。

3.2 Sommerfeld 模型

3.2.1 基本假设

假定电子服从 Fermi-Dirac 分布，即

$$f(v) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp((\frac{1}{2}mv^2 - k_B T_0)/k_B T) + 1},$$

其中 T_0 由归一化条件确定，通常为上千度。不同于 Maxwell-Boltzmann 分布的指数下降， f 先平缓维持常数后阶梯骤降至零。

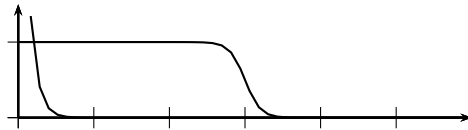


图 1: Fermi-Dirac 分布与 Maxwell-Boltzmann 分布对比

Sommerfeld 模型与 Drude 模型几乎唯一的不同之处仅在于分布函数。

3.2.2 近零度基态

假定电子分布在立方导体中, $L = V^{1/3}$, 并且不妨假设导体的三对相对面被粘贴¹, 因此

$$\psi(\mathbf{r} + L\hat{\mathbf{x}}) = \psi(\mathbf{r}).$$

参考(5)可得²

$$\psi \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi\mathbf{n}}{L}, \quad E = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}.$$

设 Fermi 面半径 k_F , 则 (考虑电子自旋导致二重简并) 可包含的电子数为 (n 为自由电子密度, $n = 3/(4\pi r_s^3)$)

$$N = 2 \left(\frac{4\pi k_F^3}{3} \right) / (2\pi/L)^3 = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V = nV, \quad \boxed{n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}}. \quad (6)$$

立即可得

$$k_F = \frac{3.63 \text{ \AA}^{-1}}{r_s/a_0}, \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4.2 \times 10^8 \text{ cm/s}}{r_s/a_0}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50.1 \text{ eV}}{(r_s/a_0)^2}.$$

总能量

$$E = 2 \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{4\pi\hbar^2}{5m} k_F^5 \cdot \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{10\pi^2 m} V.$$

对应平均每个电子的能量为

$$\mathcal{E} = \frac{E}{N} = \frac{E}{V} \frac{V}{N} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{3}{5} E_F.$$

满足 $k_B T_F = \mathcal{E}$ 的温度 T_F 成为 Fermi 温度, 大小为 $1 \times 10^5 \text{ K}$ 量级。

考虑简并压强

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} E \propto -\frac{\partial}{\partial V} k_F^2 \propto -\frac{\partial}{\partial V} V^{-2/3} = \frac{2}{3} \frac{E}{V}.$$

体积模量

$$B = -V \frac{\partial}{\partial V} P \propto V^{-5/3} = \frac{5}{3} P = \frac{10}{9} \frac{E}{V} = \frac{2}{3} n E_F = \left(\frac{6.13}{r_s/a_0} \right)^5 10^{10} \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2}.$$

对碱金属拟合较好, 对稀土金属可得到正确数量级。

¹亦可以不作此种假设而应用无限深方势井 [2], 然而这样做将得到定态。

²[2] 在此处与 [3] 有所不同, 导致 [2] 要限制诸 $k > 0$, 并最终引入 $1/8$ 因子与此处的 2^3 相符。

3.2.3 Fermi-Dirac 分布

考虑经典的 Maxwell-Boltzmann 分布, 有 (F 为 Helmholtz 自由能)

$$P_N(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{\sum e^{-E_\alpha^N/k_B T}} = \frac{e^{-E/k_B T}}{e^{-F_N/k_B T}}.$$

其中 E_α^N 表示 N 个粒子的组合态中第 α 能级的能量。存在一个粒子处于能级 i 的概率为

$$\begin{aligned} f_i^N &= \sum P_N(E_\alpha^N) = 1 - \sum P_{N+1}(E_\alpha^{N+1} - \mathcal{E}_i) \\ &= 1 - e^{(\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T} \sum P_N(E_\alpha^{N+1}). \end{aligned}$$

求和对所有 i 能级被占据的组合态进行, $\mu = F_{N+1} - F_N$ 为化学势。对于充分大的 N , $N+1$ 个粒子的组合态与 N 个粒子的相比能量分布相差无几, 故 $P_N(E_\alpha^N) \sim P_N(E_\alpha^{N+1})$,

$$f_i^N = 1 - e^{(\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T} f_i^N, \quad f_i^N = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T} + 1}.$$

f_i^N 为处在 i 能级的平均粒子数, 化学势由归一化条件 $\sum_i f_i^N = N$ 给出。

3.2.4 热容

求解恒容比热容, 考虑

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V, \quad u = \frac{U}{V}, \quad U = 2 \sum E_{\mathbf{k}} f(E_{\mathbf{k}}) = 2 \int \frac{L^3}{(2\pi)^3} E_{\mathbf{k}} f(E_{\mathbf{k}}).$$

立即有 (并借助相似方法算出 n)

$$u = \frac{1}{4\pi^3} \int E_{\mathbf{k}} f(E_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}, \quad n = \frac{1}{4\pi^3} \int f(E_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}.$$

注意 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, $k^2 = 2mE / \hbar^2$, $dk = m / \hbar^2 (2mE / \hbar^2)^{-1/2} dE$,

$$\int \frac{1}{4\pi^3} F(E(\mathbf{k})) d\mathbf{k} = \int_0^\infty \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} F(E) dE = \int_0^\infty g(E) F(E) dE.$$

借助(9)可得 (这一因子也被称作能级密度)

$$g(E) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}, \quad \boxed{g(E_F) = \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}}.$$

分离出 g 的好处在于无关电子假设仅仅在 g 的具体形式上起了作用——分布函数 f 对于有相互作用的粒子也是成立的。

通过分部积分, 设 $G' = g$, 记 $x = (E - \mu) / k_B T$, $dx = dE / k_B T$,

$$\int_0^\infty g(E) f(E) dE = - \int_0^\infty G(E) f'(E) dE, \quad f'(E) = -\frac{1}{k_B T} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}.$$

注意当 $\mu \gg k_B T$, $x_{E=0} \sim -\infty$, 积分可写为

$$I = \int_{-\infty}^\infty G(x) \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \sum_n \frac{1}{n!} G^{(n)}(0) \int_{-\infty}^\infty \frac{x^n e^x}{(e^x + 1)^2} dx.$$

对于奇数的 n , 上述积分为零。对于偶数的 n ,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty \frac{x^n e^x}{(e^x + 1)^2} dx &= \int_{-\infty}^\infty \frac{x^n}{e^x} (1 - e^{-x} + e^{-2x} - \dots) dx \\ &= 2n! \sum_k \frac{(-1)^{k+1}}{k^n} = 2n! (1 - 2^{1-n}) \zeta(n). \end{aligned}$$

$$I = \sum_{2|n} 2G^{(n)}(0) (1 - 2^{1-n}) \zeta(n) = \int_0^\mu g(E) dE + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} g''(0) + \dots$$

参考文献

- [1] Stephen J.Blundell and Katherine M.Blundell. 热物理概念——热力学与统计物理学. 清华大学出版社, 2015.
- [2] David J.Griffiths. 量子力学概论. 机械工业出版社, 2009.
- [3] Ashcroft, Mermin. *Solid State Physics*. 世界图书出版社, 2007.