

第I章

自由电子气模型



目录

| | |
|---|----|
| 一、 Drude 模型 | 3 |
| 1. Drude 模型假设 | 3 |
| 2. Drude 模型的金属电导率推导 | 4 |
| 3. Drude 模型的金属热导率推导 | 4 |
| 4. Drude 模型推导维德曼-夫兰兹定理 | 6 |
| 5.对 Drude 模型的评价 | 6 |
| 二、 Sommerfeld 模型 | 8 |
| 1.金属中的自由电子气的一些知识 | 8 |
| ① k 空间中量子态密度 | 8 |
| ②能量空间中量子态密度 | 9 |
| ③费米能级、费米波矢、费米温度、费米速度 | 10 |
| 2.自由电子气的热性质 | 11 |
| ①一种费米统计中常遇的积分形式 | 11 |
| ②化学势随温度的变化 | 14 |
| ③电子的热容 | 15 |
| 三、 Drude 模型与 sommerfeld 模型的比较 | 16 |

一、Drude模型

1. Drude模型假设

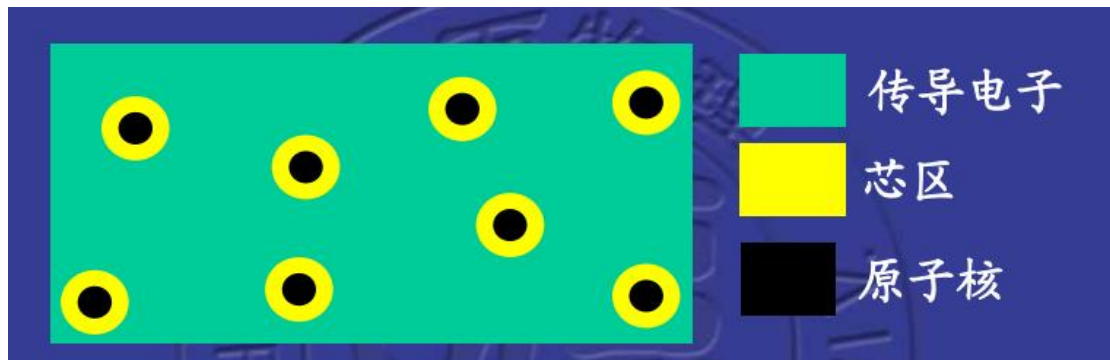
Drude模型是首个试图在微观的层次上研究金属导电率的模型。

从一些实验观察，我们可以对金属的基本特点有一些认识，并对其进行一些猜测：

- 金属是良好的导体、导热体 \Rightarrow 其作用的可能是电子
- 组成金属的元素大多位于周期表左边 \Rightarrow 容易失去价电子形成传导电子

我们猜测：

- 芯电子：束缚在原子核周围形成离子实，不参与导电行为。
- 价电子：离子实对它们的吸引力较弱，可以离开离子实的束缚，自由地在整个金属中移动，形成导电作用的传导电子。



如果按照这个猜测，如果我们想要在微观上研究金属的导电率，那么我们就考虑传导电子的运动就好了。但电子的数量级很大， 10^{29} 量级，我们不可得联立 10^{29} 个方程求解。所以，Drude通过猜测一些物理图像，建立了一个假设模型。

- 芯电子被原子核紧紧束缚，形成离子实，本身固定，不参与导电；
- 价电子脱离原子核的束缚而在固体中自由运动，起导电作用；

Drude模型的基本假设

- ① **独立电子近似**：电子与电子无相互作用，既无库伦作用，也无碰撞；
- ② **自由电子近似**：电子与离子实无相互作用；

这两个假设设定金属中的传导电子完全变成了自由电子，这样或许我们就可以仿真理想气体建模了。但仅仅这样的话，会导致一个问题：如果加外电场导电，自由电子就会被无限加速，也就是说金属的电导率无限大。这很明显不符合实际，所以要多加上两个假设。

- ③ **碰撞假设**：电子会受到离子实的散射或碰撞。这个是瞬时事件；且碰撞后电子的运动速度只与温度有关，与碰撞前速度无关，电子通过这种碰撞和周围的环境达到一个热平衡；
- ④ **弛豫时间近似**：电子完成碰撞后，距离下一次碰撞所经历时间的平均值，记作弛豫时间 τ 。弛豫时间仅和晶体结构，即离子之间的距离有关。

2.Drude模型的金属电导率推导

电流密度为：

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = -\frac{ne}{m_e}\vec{p} \quad (1-1)$$

在外电场力的作用下，dt 时间内的动量变化为：

$$d\vec{p} = \vec{F}dt \quad (1-2)$$

假定电子在 dt 时间经历一次碰撞的几率为 $\frac{dt}{\tau}$ ，则未碰撞的几率为 $1 - \frac{dt}{\tau}$ 。所以，在 $t + dt$ 时刻的平均动量为：

$$\vec{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\vec{p}(t) + \vec{F}(t)dt] \quad (1-3)$$

(碰撞即失去记忆，故有贡献只有一部分不碰撞的)

整理后得：

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = \frac{\vec{p}(t + dt) - \vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} + \vec{F}(t) \quad (1-4)$$

上式就看出了，当动量达到一定程度时电子受力平衡，有一个稳定的速度——漂移速度：

$$\vec{v}_{\text{漂移}} = \frac{\tau}{m_e}\vec{F} = -\frac{e\tau}{m_e}\vec{E} \quad (1-5)$$

将(1-5)式代入(1-1)式得：

$$\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m_e}\vec{E} \quad (1-6)$$

通过比较欧姆定律 $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ 得，电导率为：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (1-7)$$

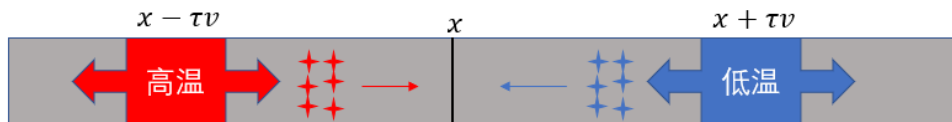
这样宏观就与微观建立了联系。而在实际的观测中，电导率是可以测量的，且和温度有关的，而 τ 本质上是一个待定系数，因此我们总可以“人为”的与实验相符。所以，我认为，单单只做到这个公式，并不能说明这个模型是否有可取之处。但请记住(1-7)式，它将在第六章再次出现！

3.Drude模型的金属热导率推导

热流密度 \vec{j} 是一个沿着热量流动方向的矢量，大小为单位时间内穿过垂直于流动方向的单位面积的热能。对于较小温度梯度的情况，可以有热流方程：

$$\vec{j} = -\kappa\nabla T \quad (1-8)$$

我们由碰撞假设认为电子碰撞后的速度正比于温度。为了方便我们现在先讨论一维的情况，电子只能沿 x 方向运动，那么我们认为单位时间内穿过 x 点的电子一半来自高温端，一半来自低温端。



高温端穿过 x 点的电子上次发生碰撞的平均位置为 $x - v\tau$ ，平均热能为 $\varepsilon(T[x - v\tau])$ 。那么来自高温端的电子穿过 x 点的热流密度为：

$$\vec{j}_{hot} = \frac{1}{2} n \vec{v} \varepsilon(T[x - v\tau]) \quad (1-9)$$

同理，来自低温端的为：

$$\vec{j}_{cool} = -\frac{1}{2} n \vec{v} \varepsilon(T[x + v\tau]) \quad (1-10)$$

其中 n 是电子密度，而乘上 $1/2$ 是因为假设一半来自热端，一半来自冷端。也可以这样理解：热端有一半的电子速度方向向右，而冷端有一半的电子速度方向向左。

这两个的和就是总的热流密度：

$$\vec{j} = \frac{1}{2} n \vec{v} [\varepsilon(T[x - v\tau]) - \varepsilon(T[x + v\tau])] \quad (1-11)$$

由于平均自由程（也就是 $v\tau$ ）很小，我们可以写作：

$$\varepsilon(T[x - v\tau]) - \varepsilon(T[x + v\tau]) = -\frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} 2v\tau \quad (1-12)$$

因此得：

$$\vec{j} = -nv^2\tau \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \vec{e}_x \quad (1-13)$$

当然这是一维的情况，我们拓展到三维，假设 x, y, z 三个方向的平均速度都相等，为 $\frac{v}{\sqrt{3}}$ ，则：

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \vec{j}_x + \vec{j}_y + \vec{j}_z = -\frac{1}{3} nv^2\tau \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \vec{e}_x - \frac{1}{3} nv^2\tau \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dy} \vec{e}_y - \frac{1}{3} nv^2\tau \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dz} \vec{e}_z \\ &\Rightarrow \vec{j} = \frac{1}{3} nv^2\tau \frac{d\varepsilon}{dT} (-\nabla T) \end{aligned} \quad (1-14)$$

其中，我们又知道系统中电子的定容体积比热容（为了方便下面简称为电子比热）为：

$$c_v = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{N}{V} \frac{d\varepsilon}{dT} = n \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (1-15)$$

（系统中电子的定容体积比热容，这样的称号或许毕竟奇怪，但我觉得是合理的。“系统中电子的“代表包含了整个系统中的(自由)电子，”定容“指系统的体积保持不变，”体积比“代表单位体积的热容。而如果单单是”比热容“代表的是单位质量的热容量。)

将(1-15)代入(1-14)得：

$$\vec{j} = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v (-\nabla T) \quad (1-16)$$

最后，比较(1-8)和(1-16)得，热导率为：

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v \quad (1-17)$$

即使到了这一步，我认为也一样，我们还是含有待定系数 τ ，我们还是不能对这一模型进行评价。此外，在这个推导过程中很多地方都看似随意地进行平均，有人会觉得很不舒服，比如来自高温端和低温端的能量不一样，那平均速度肯定也不一样等等。不过Drude的推导过程中本身就存在的多处错误相互抵消才得到了一个非常准确的结果，而更加严格的推导将在以后的学习中逐步完善理论，并进行说明。

4. Drude模型推导维德曼-夫兰兹定理

Drude模型的成功之处在于它“比较好”地符合了维德曼-夫兰兹定理。

维德曼-夫兰兹定理描述了金属电导率和热导率满足以下关系：

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (1-18)$$

L 为Lorentz系数。

我们把用Drude模型推出的(7)(17)式计算得：

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}v^2\tau c_v}{\frac{ne^2\tau}{m_e}} = \frac{m_e v^2 c_v}{3ne^2} \quad (1-19)$$

且在Drude的时代，他很自然地采用了经典气体的规律来估算电子比热和均方速度，也就是：由能量均分定理（对于处于温度为 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}K_B T$, K_B 为玻尔兹曼常数）得：

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (1-20)$$

得到电子比热 c_v 为：

$$c_v = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{N}{V} \frac{d\varepsilon}{dT} = n \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{3}{2} n k_B \quad (1-21)$$

$$v^2 = \frac{3k_B T}{m_e} \quad (1-22)$$

将上两式代入(1-19)式得：

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 T \quad (1-23)$$

比较(1-18)(1-23)，可得用Drude模型推出的Lorentz系数为：

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 \quad (1-24)$$

到了这一步，我们终于得到了一个与弛豫时间无关的量 L 。我们可以用它的模型理论计算值与实验测量值进行比较，之后，我们终于可以对这个模型进行评价了。

5. 对Drude模型的评价

对于这个模型，我们得到可以比较的量有两个，一个是Lorentz系数 L ，另一个是比热 c_v 。与实际测量相比， L 的理论值比实际值小了一半，而 c_v 则比实际值大了两个量级，低温时甚至更大。

我们以现在的眼光来看这个模型：

① L 比理论值小了一半，还行，至少在一个量级了；

②实际上，室温下实际的电子对比热的贡献比他估算的要小大概 100 倍，而实际的均方速度要比他估算的大上大约 100 倍。这两个刚好抵消，导致了 L 的计算值与实际值在一个量级上了。可以说是歪打正着了。

导致这样的原因是：经典气体的定理是不能直接被用于金属中的电子气上。

我们上面推导比热和平均速率用到了能量均分定理，那是经典的麦克斯韦-玻尔兹曼分布

的产物，而在以前的《热力学与统计物理》中我们知道，金属的电子气服从的是费米-狄拉克分布，这是导致错误的原因。

所以说，*Drude*模型基本成功的只有维德曼-夫兰兹定理（虽然说是歪打正着成功的），在对电子比热贡献*Drude*模型可以说是完全是错误的。而且弛豫时间在这个模型里面是一个可调参数，在实际上并不能说明什么问题。

顺便一提，在这个模型里面得到弛豫时间，再计算出来的自由程差不多是一个原子间距的大小。*Drude*或许对这个结果很满意，因为电子被散射的平均距离，也就是自由程，刚好是一个原子间距的大小，这很合理。但实际上，电子平均自由程要远比他估计的大得多，其原因我们将在第三章的布洛赫定理中得到。

二、Sommerfeld模型

*Drude*模型的困难并非模型本身带来的，而是来自于经典物理的处理方式，也就是麦克斯韦—玻尔兹曼分布的局限性。

*sommerfeld*在一定方面沿用了*Drude*模型，但就处理方法改为了量子统计，即用费米—狄拉克分布来代替麦克斯韦—玻尔兹曼分布。

在我们用*sommerfeld*模型回答：*Drude*模型究竟哪里高估了电子对比热的贡献之前，我们先来复习一个一些关于《热统》的“金属中的自由电子气”的知识。

(碎碎念：主要还是以前热统学习的东西都忘了许多，看以前的手写笔记也十分的粗糙——基本以前都是为了考试而做的笔记，过久了，忘了，也就看不懂了。哎，明明以前还觉得自己热统学得还行的(“▽”))

1.金属中的自由电子气的一些知识

① k 空间中量子态密度

*sommerfeld*加入量子力学描述后，自由电子的薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \quad (2-1)$$

加入假设电子被限制在 $L \times L \times L$ 尺寸的金属中，其归一化的波函数和相应的本征能量为：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2-2)$$

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2-3)$$

我们采用一种周期性边界条件：

$$\begin{cases} \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z) \end{cases} \quad (2-4)$$

这样便可以得到：

$$\begin{aligned} e^{ik_x L} &= e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \\ \Rightarrow k_i &= \frac{2\pi n_i}{L} \quad (i = x, y, z; n_i \text{为整数}) \end{aligned} \quad (2-5)$$

为什么要用这种周期性边界条件呢？我们现实中根本不会存在这种条件。这里给一个费曼的回答：In reality, we only care about the thermal dynamic limit of a many body system, and this is precisely what periodic boundary condition gives in our calculation for a finite size system.

翻译过来就是：实际上，我们只关心一个多体系统的热力学极限，而这正是周期性边界条件在有限尺度系统的计算所能给出的。

我们利用(2-5)式可写成：

$$k_x k_y k_z = \frac{8\pi^3}{L^3} n_x n_y n_z \quad (2-6)$$

$$\Rightarrow \frac{n_x n_y n_z}{k_x k_y k_z} = \frac{L^3}{8\pi^3} \quad (2-7)$$

我们可以这样理解上式：在 k 空间中，体积为 $k_x k_y k_z$ 的空间里面，存在有 $n_x n_y n_z$ 个量子态，所以 $\frac{n_x n_y n_z}{k_x k_y k_z}$ 就是 k 空间中单位体积内的量子态个数，即量子态密度，写为：

$$\frac{1}{\Delta k} = \frac{L^3}{8\pi^3} \quad (2-8)$$

也就是说，一个量子态在 k 空间占据的体积为：

$$\Delta k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad (2-9)$$

②能量空间中量子态密度

我们更常用的其实是能量空间的状态密度。我们知道 $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，由此我们可以想象出在 k 空间，以原点为圆心，不同半径 k 形成了一个个球，每一个球面都是 k 空间中的一个等能面。

我们现在求的就是能量空间中的量子态密度 $D(E)$ ：

在 $E \sim E + dE$ 内的量子态数为：

$$\Omega = \int_E^{E+dE} D(E) dE = 2 \int_{K_E} \frac{dk_x dk_y dk_z}{\Delta k} \quad (2-10)$$

(K_E 是 k 空间中 $E \sim E + dE$ 对应的体积部分, Δk 是一个量子态的体积)

(注意乘 2 是由于自旋!!)

根据(2-10)式：

$$\begin{aligned} \int_E^{E+dE} D(E) dE &= 2 \frac{L^3}{8\pi^3} \int_{K_E} dk_x dk_y dk_z = \frac{L^3}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{P_E} dp_x dp_y dp_z = \frac{L^3}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{P_E} 4\pi p^2 dp \\ &= \frac{L^3}{\pi^2 \hbar^3} \int_E^{E+dE} 2mE d(\sqrt{2mE}) = \frac{L^3 (2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_E^{E+dE} \sqrt{E} dE \\ &\Rightarrow D(E) = \frac{\sqrt{2m^3 E}}{\pi^2 \hbar^3} L^3 \end{aligned} \quad (2-11)$$

上式 $D(E)$ 就是能量空间的量子态密度。

③费米能级、费米波矢、费米温度、费米速度

电子是费米子，其统计规律满足费米分布：

$$f(E_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2-12)$$

$f(E_i)$ 代表的是一个电子占据能量为 E_i 的(其中一个)的本征态的概率，也可以说温度 T 时处在能量为 E_i 的其中一个量子态上的平均电子数。

(如果你问这个分布是怎么来的，好吧，我忘了。有时间我再去重学一下热统(┐┌))

其中 μ 为化学势，它由下式来决定：

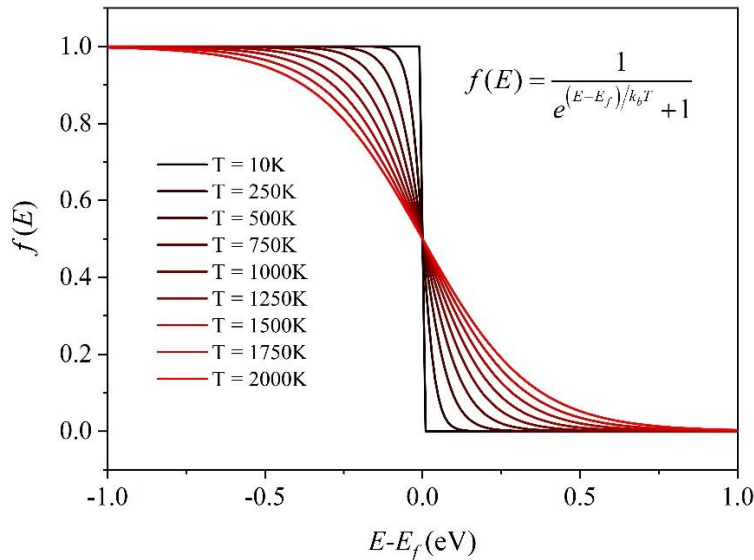
$$N = \int_0^\infty D(E) f(E) dE \quad (2-13)$$

N 为电子总数。可见， μ 是温度 T ，电子密度 N/L^3 的函数。

费米能级 E_F ：当温度 $T = 0$ 时，此时的化学势 μ_0 就记为费米能级 $\mu_0 = E_F$ 。此时的费米分布可见是一个阶跃函数：

$$f(E) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} = \begin{cases} 1 & (E < E_F) \\ 0 & (E > E_F) \end{cases} \quad (2-14)$$

可见费米能级 E_F 的物理意义就是代表 $T = 0$ 时，电子所占据的最高能量。当温度偏离 $0K$ 时，费米分布也逐渐偏离阶跃函数，如下图：



费米波矢 k_F ：在 k 空间由于 $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，等能面是一个个球面。而费米能级 $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ 对应的半径 k_F 称为费米波矢：

费米温度 T_F ：定义为 $T_F = E_F / k_B$ ，一般费米温度为 $10^4 \sim 10^5 K$ ，远远高于室温。

费米速度 v_F ：费米能级对应的速度。

2.自由电子气的热性质

我们有了上述的一些概念，就可以讨论sommerfeld引入量子力学后的自由电子气的热性质。我们主要来计算下面两个公式：

$$\text{电子总数: } N = \int_0^{\infty} D(E)f(E)dE \quad (2-15)$$

$$\text{系统的电子总能量: } U = \int_0^{\infty} D(E)f(E)EdE \quad (2-16)$$

我们通过计算上述两个积分，可以得到“化学势随温度的变换”、“电子的比热”。最终我们运用结果来比较Drude模型的结果，我们就会发现Drude模型究竟错在哪里了。

(要计算这两个积分的我感觉是蛮复杂的，我下面一步步来写。虽然我知道过不久后我又会忘记怎么计算，但我把计算过程写下来，以后要再想看看也行。大概率以后应该也不会仔细地看推导过程了，但我想说的是，或许写下推导过程是给我自己心里一点安慰，在3年的物理专业学习里，让我感觉真正重要的是物理图像。即使推导我忘了，但推导过程我永远写在了这里，不能也不应该忘记的是这些繁杂公式背后的物理图像。2023.3.9)

①一种费米统计中常遇的积分形式

(2-15)(2-16)的积分形式可统写为在费米统计中常遇到的一种积分形式：

$$I = \int_0^{\infty} H(E)f(E)dE \quad (2-17)$$

当 $H(E) = ED(E)$ or $D(E)$ 时，就变为了(2-15)(2-16)式。

我们对(2-17)式做分部积分：

$$I = \left(\int_0^E H(E_0)dE_0 \right) f(E) \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \left(\int_0^E H(E_0)dE_0 \right) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (2-18)$$

令：

$$Q(E) = \int_0^E H(E_0)dE_0 \quad (2-19)$$

且因为：

$$f(+\infty) = 0 \quad (\text{别忘了} f(E) \text{是费米分布函数})$$

$$Q(0) = \int_0^0 H(E_0)dE_0 = 0$$

$$\Rightarrow \left(\int_0^E H(E_0)dE_0 \right) f(E) \Big|_0^{\infty} = 0 \quad (2-20)$$

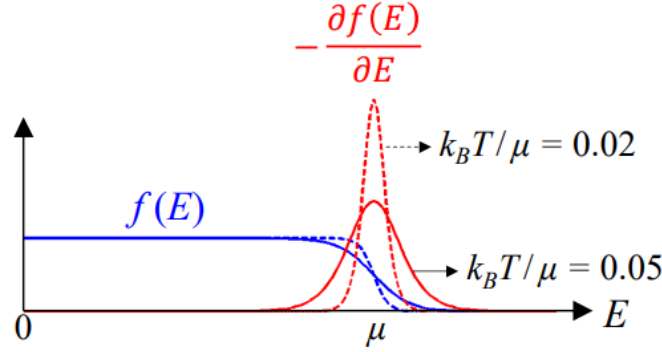
将(2-19)(2-20)代入(41)得：

$$I = \int_0^{\infty} Q(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (2-21)$$

我们知道费米分布函数 $f(E_l) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_l - \mu}{k_B T}\right) + 1}$ ，从而可计算得：

$$-\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{(k_B T)^{-1}}{\left[\exp\left(\frac{E-\mu}{2k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E-\mu}{2k_B T}\right) \right]^2} \quad (2-22)$$

如果仔细看上式可以发现 $-\frac{\partial f}{\partial E}$ 是一个关于 $(E-\mu)$ 的偶函数，并且如果画出图来：



我们还可以发现峰值位置在 $E = \mu$ ，峰宽 $\approx k_B T$ ，这有点像 δ 函数的样子。这就启发了我们一

点：积分 $I = \int_0^\infty Q(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE$ “真正权重”大的是在 $E = \mu$ 的附近。

我们不妨把这个积分的范围改到 $(-\infty, +\infty)$ ，反正远离 $E = \mu$ 的地方积分基本“不起作用”：

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE \quad (2-23)$$

因为真正“有作用”的是在 $E = \mu$ 附近，我们又不妨把 $Q(E)$ 在 μ 处作泰勒展开：

$$Q(E) \approx Q(\mu) + Q'(\mu)(E-\mu) + Q''(\mu)\frac{(E-\mu)^2}{2} \quad (2-24)$$

然后将(2-23)代入(2-24)式得：

$$\begin{aligned} I \approx Q(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE + Q'(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} (E-\mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE \\ + Q''(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(E-\mu)^2}{2} \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE \end{aligned} \quad (2-25)$$

现在我们一个个来算(2-26)式：

右边第一项：

$$Q(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE = -Q(\mu) f(E) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = Q(\mu)(1-0) = Q(\mu) \quad (2-26)$$

右边第二项：

$$Q'(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} (E-\mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE = 0 \quad (2-27)$$

因为 $\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$ 是关于 $(E-\mu)$ 的偶函数。

右边第三项：

$$Q''(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(E-\mu)^2}{2} \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE = Q''(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(E-\mu)^2}{2} \frac{(k_B T)^{-1}}{\left[\exp\left(\frac{E-\mu}{2k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E-\mu}{2k_B T}\right) \right]^2} dE$$

$$\begin{aligned}
&= Q''(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(E-\mu)^2}{2} \frac{(k_B T)^{-1}}{\left[\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^2} \exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) dE \\
&= \frac{Q''(\mu)(k_B T)^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{(e^x + 1)^2} e^x dx \\
&= \frac{\pi^2}{6} Q''(\mu)(k_B T)^2 \tag{2-28}
\end{aligned}$$

(最后一步的这个积分不会积，等我看懂了就把他写在下面的附录里(´▽`))~~)

我们再把上三式代入(2-25)得：

$$I \approx Q(\mu) + \frac{\pi^2}{6} Q''(\mu)(k_B T)^2 \tag{2-29}$$

别忘了(2-19)式 $Q(E) = \int_0^E H(E_0) dE_0$ ，代入得：

$$I \approx \int_0^\mu H(E_0) dE_0 + \frac{\pi^2}{6} H'(\mu)(k_B T)^2 \tag{2-30}$$

如果单单从数学上谈这种积分的话，到这里已经够了，我们已经将这种常见积分：

$$I = \int_0^\infty H(E) f(E) dE \xrightarrow{\text{近似为}} I \approx \int_0^\mu H(E_0) dE_0 + \frac{\pi^2}{6} H'(\mu)(k_B T)^2$$

但别忘了我们此行的目的是计算(2-15)(2-16)两式，从物理的角度出发，我们还可以做一个近似： $\mu(T)$ 是代表化学势，实际上它与温度 $T=0$ 时的费米能级 E_F 十分接近，(换句话说就是 $\mu(T)$ 随温度的变换并不大)，所以我们还可以对(2-29)中的 $Q(\mu)$ 作一个近似：

$$Q(\mu) \approx Q(E_F) + (\mu - E_F) Q'(E_F) \tag{2-31}$$

$$Q''(\mu) \approx Q''(E_F) \tag{2-32}$$

(这里可能会有不解的地方：为什么 $Q(\mu)$ 展开两项， $Q''(\mu)$ 展开一项。我个人的理解是：毕竟是近似，我同样可以都展开成三项，后面算出来的结果应该都不会超过一个量级的误差。)

将(2-31)(2-32)代入(2-30)式得：

$$I \approx Q(E_F) + (\mu - E_F) Q'(E_F) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F)(k_B T)^2 \tag{2-33}$$

同样别忘了(2-19)式 $Q(E) = \int_0^E H(E_0) dE_0$ ，代入(54)得：

$$I \approx \int_0^{E_F} H(E_0) dE_0 + (\mu - E_F) H(E_F) + \frac{\pi^2}{6} H'(E_F)(k_B T)^2 \tag{2-34}$$

这样，我们就完成了：

$$I = \int_0^\infty H(E) f(E) dE \xrightarrow{\text{近似为}} I \approx \int_0^{E_F} H(E_0) dE_0 + (\mu - E_F) H(E_F) + \frac{\pi^2}{6} H'(E_F)(k_B T)^2$$

我们就用(2-34)式完成下面②③小节的计算。

(碎碎念：这群搞物理的，是真的会近似。。。(;´Д`)ゞ)

②化学势随温度的变化

我们知道

$$\text{电子总数: } N = \int_0^{\infty} D(E) f(E) dE$$

将 $H(E) = D(E)$ 代入(2-34)式得:

$$N = \int_0^{E_F} D(E_0) dE_0 + (\mu - E_F) D(E_F) + \frac{\pi^2}{6} D'(E_F) (k_B T)^2 \quad (2-35)$$

而且我们知道在温度 $T = 0$ 时, 费米分布函数是个阶跃函数, 有:

$$N = \int_0^{\infty} D(E) f_{T=0}(E) dE = \int_0^{E_F} D(E) dE \quad (2-36)$$

因此(2-35)式中的右边第一项和左边消去:

$$\begin{aligned} (\mu - E_F) D(E_F) + \frac{\pi^2}{6} D'(E_F) (k_B T)^2 &= 0 \\ \Rightarrow \mu &= E_F - \frac{\pi^2 D'(E_F)}{6 D(E_F)} (k_B T)^2 \end{aligned} \quad (2-37)$$

由(2-11)知道能量空间的态密度为 $D(E) = \frac{\sqrt{2m^3 E}}{\pi^2 h^3} L^3$, 有一个小技巧, 我们不管常数项, 记住:

$$D(E) \sim \sqrt{E}; \quad D'(E) \sim \frac{1}{2\sqrt{E}}$$

所以:

$$\frac{D'(E_F)}{D(E_F)} = \frac{1}{2E_F} \quad (2-38)$$

将(2-38)代入(2-37)得:

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{12E_F} (k_B T)^2 = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (2-39)$$

由费米温度的定义:

$$E_F = k_B T_F \quad (2-40)$$

将(2-40)代入(2-39)得:

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (2-41)$$

我们在上面也说过: 一般的费米温度为 $10^4 \sim 10^5 K$, 远远高于室温。所以看上式, 就不难知道化学势 μ 与费米能级 E_F 的确是接近的。

③电子的热容

我们知道：

$$\text{系统的电子总能量: } U = \int_0^{\infty} D(E)f(E)EdE$$

将 $H(E) = D(E)E$ 代入(2-34)式得：

$$U = \int_0^{E_F} D(E_0)E_0dE_0 + (\mu - E_F)D(E_F)E_F + \frac{\pi^2}{6}[D(E_F) + D'(E_F)E_F](k_B T)^2 \quad (2-42)$$

同样由于在温度 $T = 0$ 时，费米分布函数是个阶跃函数，此时系统的零点能量(可以叫做基态能量) U_0 为：

$$U_0 = \int_0^{E_F} D(E_0)E_0dE_0 \quad (2-43)$$

同样的技巧：

$$\begin{aligned} D(E) &\sim \sqrt{E} ; \quad D'(E) \sim \frac{1}{2\sqrt{E}} \\ \Rightarrow D'(E)E &= \frac{D(E)}{2} \end{aligned} \quad (2-44)$$

将(2-41)(2-43)(2-44)代入(2-42)式中，得：

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \left\{ E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] - E_F \right\} D(E_F)E_F + \frac{\pi^2}{6} \left[D(E_F) + \frac{D(E_F)}{2} \right] (k_B T)^2 \\ \Rightarrow U &= U_0 - \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 D(E_F) + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 D(E_F) \\ \Rightarrow U &= U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(E_F) \end{aligned} \quad (2-45)$$

上式我们就得到了系统的总能量与温度的关系。

对(2-45)式两边求温度的偏导（注意 U_0 是个常数），便可得到**电子热容 C_V** 为：

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(E_F) \quad (2-46)$$

我们又知道 $D(E) \sim \sqrt{E}$ ，一个小技巧，可记 $D(E) = A\sqrt{E}$ ：

$$N = \int_0^{E_F} D(E)dE = \int_0^{E_F} A\sqrt{E}dE = \frac{2}{3} A E_F^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3} A \sqrt{E_F} E_F = \frac{2}{3} D(E_F)E_F \quad (2-47)$$

联立(2-46)(2-47)式可得：

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \frac{3N}{2E_F} = \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{2E_F} \quad (2-48)$$

同样利用费米温度的定义 $E_F = k_B T_F$ 得：

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (2-49)$$

由此可得，电子比热 c_V 为：

$$c_v = \frac{C_V}{V} = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} \quad (2-50)$$

上式就是sommerfeld引入量子力学后推导出来的电子比热贡献。

三、Drude模型与sommerfeld模型的比较

在上面我们说过，Drude模型给出的电子比热 c_v 比实际大了两个量级，而它估计的电子平均速率平方 v^2 比实际小了两个量级，这使得Drude模型估计的Lorentz系数 $L = \frac{m_e v^2 c_v}{3ne^2 T}$ 刚好与实际测得的在一个量级上(但比实际的小了一半)。我们就来看看sommerfeld模型是否解决了这些问题。

Drude模型下推导出来的电子比热和电子平均平方速率：

$$c_v = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{N}{V} \frac{d\varepsilon}{dT} = n \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{3}{2} nk_B \quad (3-1)$$

$$v^2 = \frac{3k_B T}{m_e} \quad (3-2)$$

sommerfeld模型下，我们有(2-50)式和费米速率：

$$c_v = \frac{C_V}{V} = \frac{\pi^2}{2} nk_B \frac{T}{T_F} \quad (3-3)$$

$$v_F^2 = \frac{2E_F}{m_e} = \frac{2k_B T_F}{m_e} \quad (3-4)$$

我们可以列出表来比较一下：

| | Drude模型 | sommerfeld模型 | 结果 |
|----------------------------|---|--------------------------------------|-------------|
| 电子比热 c_v | $\frac{3}{2} nk_B$ | $\frac{\pi^2}{2} nk_B \frac{T}{T_F}$ | 前者比后者大了两个量级 |
| 速率平方 v^2 | $\frac{3k_B T}{m_e}$ | $\frac{2k_B T_F}{m_e}$ | 后者比前者大了两个量级 |
| Lorentz系数 $L \sim c_v v^2$ | $\sim \frac{9}{2} \frac{nk_B^2 T}{m_e}$ | $\sim \pi^2 \frac{nk_B^2 T}{m_e}$ | 前者比后者小了大概一半 |

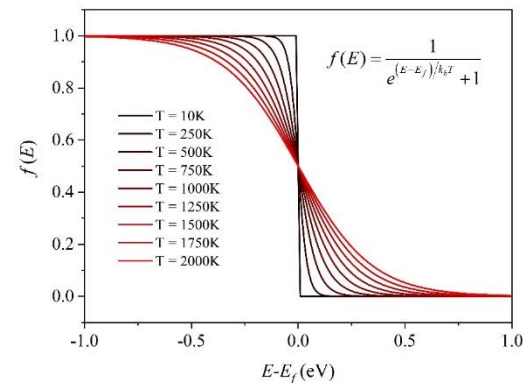
(一般的费米温度比室温大两个量级!!)

这样看，用sommerfeld模型完全解释了Drude模型错误的地方。

那么sommerfeld模型究竟是用了上面解决这Drude模型问题呢？

其关键就在sommerfeld运用了量子力学，他的推导是用了费米狄拉克分布，而Drude受时代的限制，用的是经典的麦克斯韦玻尔兹曼分布。在sommerfeld模型中，其实温度增加，可以往能级高地方跃迁的电子仅仅只有在费米能级附近的电子，这一点我们可以在右图中看出。也就是说在金属自由电子气中，能对系统的热容有贡献的电子仅仅只有在费米能级附近的电子，其他电子是没有贡献的！而Drude模型的计算，默认了所有的自由电子都对热容有贡献，这就导致了它对电子比热的计算比实际的大了两个量级。

而对于速度平方的计算，Drude在他的时代，他很自然地用能量均分定理估计速度的平方，这同样默认了他考虑了全部的电子，所以他估计出来的速度平方比实际小了两个量级。而sommerfeld用的是费米速度，这样的估计更接近与只有在费米能级附近的电子才能被激发的事实。



(这下物理图像完全清晰了，这种是学习过程中最令人兴奋的时刻，也是我学物理所能感受到最大乐趣的时刻！纵使以后会把上面那些复杂繁琐的推导忘记，但希望这个物理图像能够牢记。)

但有一个问题是*Drude*模型与*sommerfeld*模型都无法解释的，那就是：**电子实际的平均自由程比它们所估计的都要长很多很多**。(平均自由程：电子受到离子实散射的平均距离)

这用他俩的模型都是无法解释，甚至是匪夷所思的，因为充满了离子实的金属内部为什么对电子运动来说，竟然好像是空的！这个要到第三章的布洛赫定理才能给一个解释，其原因是因为电子是受到周期性势场的散射。

虽然*sommerfeld*也对这个问题进行了思考，但他还是局限在自由电子气上，试图只用“自有费米能级附近的电子才能被离子实散射”来解释，而没有试图用电子的波动性去寻找解释。可以说他是成也费米分布，败也费米分布。