第Ⅵ章 ——输运现象

目录

一、玻尔兹曼方程

1.非平衡分布函数

我们严格地考虑晶体的能带结构以及电子按能量的分布（费米分布），电流密度应写为：

$$\vec{j}=\frac{1}{V}\left[2\frac{V}{(2\pi)^3}\int(-e)\vec{v}(\vec{k})f(\vec{k})d^3k\right]$$

$$=-\frac{2e}{(2\pi)^3}\int\vec{v}(\vec{k})f(\vec{k})d^3k \tag{1-1}$$

这不难理解：$f(\vec{k})$是电子的分布函数，$\frac{V}{(2\pi)^3}$是电子在k空间的态密度，乘 2 是因为自旋，$-e$是电子的电荷量，速度$\vec{v}(\vec{k})$是$\vec{k}$的函数。

若我们考虑电子没有外场力的情况下，属于平衡态，平衡态下的分布函数就是我们最常写的那个费米分布函数：

$$f_0=\frac{1}{e^{(E(\vec{k})-\mu)/k_BT}+1} \tag{1-2}$$

且我们知道，由于布洛赫电子的时间反演性，应有：

$$E(\vec{k})=E(-\vec{k}) \tag{1-3}$$

因此费米分布函数也是关于$\vec{k}$对称的：

$$f_0(\vec{k},T)=f_0(-\vec{k},T) \tag{1-4}$$

且我们在第四章中利用半经典的理论，讨论得到了布洛赫电子的速度为：

$$\vec{v}(\vec{k})=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}}E(\vec{k}) \tag{1-5}$$

结合$(1-3)$不难得到$\vec{v}(\vec{k})$是关于$\vec{k}$反对称的：

$$\vec{v}(\vec{k})=-\vec{v}(-\vec{k}) \tag{1-6}$$

结合$(1-3)(1-4)$，不难得到此时$(1-1)$的积分（积分范围为第一布里渊区）为零：

$$\vec{j}=-\frac{2e}{(2\pi)^3}\int\vec{v}(\vec{k})f_0(\vec{k})d^3k=0 \tag{1-7}$$

这就说明了：**没有外加力场时，平衡态下布洛赫电子不会形成电流！**这是理所当然的，在第四章时我们也“稍微地”定性分析过，没有外加电场，$\vec{k}$和$-\vec{k}$的电子相互抵消，当然没有电流！

假设在一个恒电场$\vec{E}$的作用下，此时所有电子在k空间中以恒定的速度沿$-\vec{E}$的方向漂移：

$$\frac{d\vec{k}}{dt}=-\frac{e\vec{E}}{\hbar} \tag{1-7}$$

假设外场不影响能带结构（其实多多少少都会有些影响的，但我们假设忽略掉），因此晶格仍然有周期性势对电子散射，仍然会满足$\vec{v}(\vec{k})=-\vec{v}(-\vec{k})$。但外电场对电子会在$k$空间产生漂移，因此分布函数不再是平衡时的分布函数，对应非平衡分布函数有：

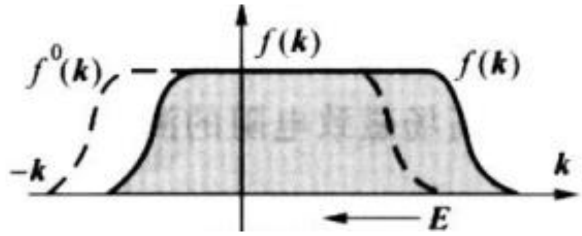
$$f(\vec{k},T)\neq f(-\vec{k},T) \tag{1-8}$$

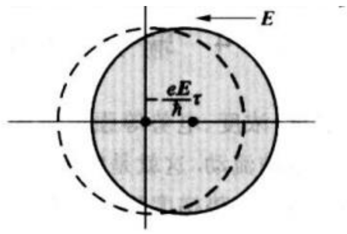
因此在满足$(1-6)(1-8)$的条件下，不难得到此时$(1-1)$的积分不为零：

$$\vec{j}=-\frac{2e}{(2\pi)^3}\int \vec{v}(\vec{k})f(\vec{k})d^3k\neq 0 \qquad (1-9)$$

其实这一点我们也在第四章时讨论过。如果除了晶格周期势对电子的散射之外，没有另外的碰撞机制，那么外加恒电场，整个分布函数将在k空间做布洛赫振荡。

可以理解吗？其实我理解是：如下面两幅图，你都可以在k空间画出，当电子在k空间沿某一个方向漂移时，从一边出去第一布里渊区，也就相当于从另一边进入第一布里渊区。因此无论是分布函数$f(\vec{k})$还是费米球，其实都在做一个布洛赫振荡。因此，虽然可以认为$\vec{v}(\vec{k})$这个函数分布是不变的，但$f(\vec{k})$这个函数分布是周期性变化的（做布洛赫振荡嘛），因此$(1-9)$式积分出来的电流密度也是周期变化的。这其实就是第四章中我们"稍微地"定性分析出来的结果：理论上加恒定外电场，在除了晶格周期势对电子的散射之外，没有另外的碰撞机制情况下，布洛赫电子会做布洛赫振荡，会看到有交流电。





但实际上因为有其他的散射、碰撞机制：

——**晶格振动引起的声子对电子的无规散射**。

——**晶体中的缺陷和杂质对电子的无规散射**。

外电场作用下的漂移和碰撞的共同作用下，会使得布洛赫振荡停止，使系统处于一种定态，也就是分布函数和费米球会在漂移和碰撞的共同作用下在某一个位置达到稳定。

而且引入其他的散射机制，我们同样可以解释了第四章中我们不能解释的问题：如果撤去外电场，电子的$\vec{k}$就会保持不变，换句话说就是电子在严格的周期势场中运动，没有其他散射机制，单电子可以保持在一个本征态中，具有一定的平均速度，并且不随时间改变,结果就是会出现永不衰减的电流！这当然是不符合实际的。但如果引入其他的散射机制，电子就会在这些散射下恢复回在没有电场时的平衡态，电流也就衰减回来了。

那么现在的问题就是，**我们如何确定漂移和碰撞的共同作用下的非平衡的定态分布函数**。应为当此时的$f(\vec{k})$确定了，代入$(1-1)$式，我们就得到此时的电流了。这种通过非平衡情况下的分布函数来研究输运过程的方法，就是分布函数法。

而我们下面要详细讲诉的**玻尔兹曼方程**就是满足分布函数在漂移和碰撞作用下的变化的方程，这是处理输运问题的出发点。

另外，我们要稍微阐明一下：输运问题是一个非平衡问题，我们要得到的也是一个非平衡的定态分布函数。为什么是非平衡的呢？其实虽然我们讨论的区域已达到了平衡状态，但我们讨论的都是系统中每个微观大，宏观小的区域，而整个系统还是处于非平衡态。因此非平衡分布函数$f(\vec{r},\vec{k},t)$随空间位置，k空间位置，时间变化（如果是定态了就没有时间变化了）。

碎碎念：这一小节文字写了很大，忘记哪里听过这样的话：说的越大，说明越心虚。的确，在写这一节的时候，我理了好久的思路，但还是晕晕的。是自己还不能理解透彻，所以内容写了很多但实际也许都是没啥用的话，以此来掩盖自己的心虚::>_<::。

2.漂移项与碰撞项

分布函数除了是$\vec{k}$的函数外，也是空间$\vec{r}$和时间t的函数，写作$f(\vec{k},\vec{r},t)$，或者更具体点是$f(\vec{k}(t),\vec{r}(t),t)$。这理解为：系统中的粒子在时间$t$时刻处于相空间[1]的位置为$(\vec{k},\vec{r})$的概率是$f(\vec{k}(t),\vec{r}(t),t)$。

如果整个系统处于平衡态，那么分布函数就是我们最常见的那个费米分布，f就仅仅是$\vec{k}$的函数。但现在系统是小区域局部平衡，整个系统还是处于非平衡的，因此系统会因为存在有温度梯度、密度(化学势)梯度的位置空间不均匀因素，f还是$\vec{r}$的函数。并且，电子会因为外场而在相空间中有漂移，此外电子也会有其他的碰撞作用(电子与声子碰撞)，因此分布函数f随时间的变化，可以分为两部分：一项是由外场引起的漂移项，另一项是碰撞项：

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{漂移}+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞} \qquad (1-10)$$

（或许会有这样的疑惑：为什么是把f对时间的偏导分为漂移和碰撞两项？为什么不是讨论f对时间的全导？上面不也写了$\vec{k}$和$\vec{r}$也隐含了时间变量吗？其实这里是理解上的差错。如果你是想象有一个粒子来理解，把$f(\vec{k}(t),\vec{r}(t),t)$理解为某一粒子在时间$t$时刻处于相空间的位置为$(\vec{k},\vec{r})$的概率，粒子的$(\vec{k},\vec{r})$当然会随着时间变化。但如果你还是把$f$单纯理解成一个在相空间的分布函数，这个函数的在相空间的分布是随时间变化的，此时写成$f(\vec{k},\vec{r},t)$亦更加合理了，用偏导也就更加合理。卧槽，我到底再说些什么鬼话呢。。。X_X）

下面我们就分别来讨论这两项。

①漂移项

如果不存在碰撞项，在t时刻$\vec{k},\vec{r}$处的电子必须来自$t-dt$时刻$\vec{k}-\dot{\vec{k}}dt,\vec{r}-\dot{\vec{r}}dt$处，应有：

$$f(\vec{k},\vec{r},t)=f\left(\vec{k}-\dot{\vec{k}}dt,\vec{r}-\dot{\vec{r}}dt,t-dt\right) \qquad (1-11)$$

而漂移项就可以写为：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{漂移}&=\lim_{dt\to0}\frac{f(\vec{k},\vec{r},t)-f(\vec{k},\vec{r},t-dt)}{dt}\\&=\lim_{dt\to0}\frac{f\left(\vec{k}-\dot{\vec{k}}dt,\vec{r}-\dot{\vec{r}}dt,t-dt\right)-f(\vec{k},\vec{r},t-dt)}{dt}\\&=-\dot{\vec{r}}\cdot\nabla_{\vec{r}}f-\dot{\vec{k}}\cdot\nabla_{\vec{k}}f\end{aligned} \qquad (1-12)$$

上式就是漂移项的时间偏导。

②碰撞项

在完全理想的晶体中，布洛赫电子的状态是由确定能量和确定波矢的布洛赫波函数描述的稳定态。但实际上，考虑离子在格点附近的热振动，或者是杂质和缺陷的存在等具体原因，周期势场就被破坏，附加的偏离周期势场的势场可以看作微扰，它将使电子从一个稳定态k跃迁到另一个稳定态k'，即出现散射(碰撞)。

我们一般考虑的碰撞使布洛赫电子的状态产生的跃迁，是一种自旋不改变的跃迁！一般用跃迁几率函数[2]$\Theta(k,k')$来描述单位时间内由状态k跃迁到另一个和它自旋相同的状态k'的几

[1] 相空间：$(\vec{k},\vec{r})$组成的空间，如果我们一般采用的三维平直空间，那么对应的相空间就是$(k_x,k_y,k_z,r_x,r_y,r_z)$构成的六维空间。

[2] 这里的跃迁几率函数就是《量子力学笔记-第九章》中提到的跃迁速率。

率。这种频繁的跃迁将引起分布函数的改变。

在单位时间内从k态散射到所有自旋相同的k'态的净减概率为:

$$\sum_{k'}\{f(\vec{k},\vec{r},t)[1-f(\vec{k}',\vec{r},t)]\Theta(\vec{k},\vec{k}')\}=a \qquad (1-13)$$

怎么理解上式: 回顾《量子力学笔记-第九章》, 其实跃迁几率函数 (跃迁速率) 其实仅仅是考虑微扰项推导出来的结果, 也就是单纯的跃迁概率。实际上, 如果一个电子想要从$\vec{k}$态跃迁到$\vec{k}'$态, 前提是$\vec{k}$态上有电子, 而$\vec{k}$态上没有电子。因此上式中$f(\vec{k},\vec{r},t)$是$\vec{k}$态上有电子的几率, $1-f(\vec{k}',\vec{r},t)$是$\vec{k}'$态上有空位的几率。

同理, 从所有k'态散射到k态的净增概率为:

$$\sum_{k'}\{f(\vec{k}',\vec{r},t)[1-f(\vec{k},\vec{r},t)]\Theta(\vec{k}',\vec{k})\}=b \qquad (1-14)$$

那么两部分的差就是碰撞导致k态电子的净改变量, 也就是碰撞导致的分布函数变化:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}=\sum_{k'}\{f(\vec{k}',\vec{r},t)[1-f(\vec{k},\vec{r},t)]\Theta(\vec{k}',\vec{k})-f(\vec{k},\vec{r},t)[1-f(\vec{k}',\vec{r},t)]\Theta(\vec{k},\vec{k}')\}$$

$$\Rightarrow\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}=b-a \qquad (1-15)$$

上式就是碰撞项的时间偏导。

3.玻尔兹曼方程的导出

我们将(1 − 10)(1 − 12)(1 − 15)结合，得到：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f - \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f + b - a \tag{1-16}$$

这就得到了**分布函数随时间变化的玻尔兹曼方程**。

若分布函数达到了定态，那么：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f - \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f + b - a = 0$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = b - a \tag{1-17}$$

这就是**定态玻尔兹曼方程**。

而$\nabla_{\vec{r}} f$一般考虑的影响是温度梯度和化学势梯度，因此：

$$\nabla_{\vec{r}} f = \nabla_{\vec{r}} T \frac{\partial f}{\partial T} + \nabla_{\vec{r}} \mu \frac{\partial f}{\partial \mu} \tag{1-18}$$

而$\dot{\vec{r}}$我们都认为这是电子的速度：

$$\dot{\vec{r}} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \tag{1-19}$$

而$\dot{\vec{k}}$我们沿用第四章用半经典理论得到准动量变化率等于外场力(只考虑外加恒电场)：

$$\dot{\vec{k}} = \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{\vec{F}}{\hbar} = -\frac{e\vec{E}}{\hbar} \tag{1-20}$$

将(1 − 18)(1 − 19)(1 − 20)代入(1 − 17)，得：

$$\vec{v} \cdot \left(\nabla_{\vec{r}} T \frac{\partial f}{\partial T} + \nabla_{\vec{r}} \mu \frac{\partial f}{\partial \mu}\right) - \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = b - a \tag{1-21}$$

理论上如果我们解出上式的恒定电场下的定态玻尔兹曼方程，将其解f代入(1 − 1)式，我们就可以得到在此外场下的直流电导了。但实际上这一个方程左边是微分，右边的$b - a$包含了k'的求和（可以把求和转化为积分），这么说来这是一个积分微分方程，求解十分困难。因此，解决具体问题时，我们常采用近似的方法。下面，我们就会介绍一种唯象的弛豫时间近似。

二、弛豫时间近似计算电导率

正如上面所说，要直接求解(定态)玻尔兹曼方程是十分困难的，我们要采用近似。从那个地方近似？嗯~ o(*￣▽￣*)o，漂移项似乎处理起来还行，碰撞项又有对k'的求和，又有跃迁几率要求，认真处理起来似乎碰撞项更加困难。那么就把碰撞项做一个近似——弛豫时间近似！(•̀ω•́)✧

1.弛豫时间近似

我们引入一个唯象的弛豫时间$\tau(\vec{k})$，将碰撞项写为：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{碰撞}} = b - a = -\frac{f-f_0}{\tau(\vec{k})} \tag{2-1}$$

其中f_0是平衡时的费米分布函数。$\tau(\vec{k})$是引入的弛豫时间，后面我们会讲到它是$\vec{k}$的函数。这样近似的物理根据是：

①假若突然撤去外场，其分布函数f要恢复到平衡时的f_0，而碰撞项就是它恢复的“动力”。

②系统偏离平衡态越远，回复速度越大。

③不同k态回复的差异，τ应该是k的函数。

我们可以求解一下$(2-1)$式看看：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{碰撞}} = -\frac{f-f_0}{\tau(\vec{k})}$$

$$\Rightarrow \frac{df}{f-f_0} = -\frac{dt}{\tau(\vec{k})}$$

$$\Rightarrow \ln(f-f_0) + C = -\frac{t}{\tau(\vec{k})}$$

$$\Rightarrow f = Ae^{-t/\tau(\vec{k})} + f_0 \tag{2-2}$$

设定限制条件：

$$\text{初始条件：} f(t=0) = f(0) \tag{2-3}$$

$$\text{稳定条件：} f(t=+\infty) = f_0 \tag{2-4}$$

代入上面两个条件最终得：

$$f = [f(0)-f_0]e^{-t/\tau(\vec{k})} + f_0 \tag{2-5}$$

上式是弛豫时间近似下，突然撤去外场，分布函数恢复到平衡时f_0的过程的变化方程。可见，当引入弛豫时间近似时，以后的问题往往就归结为，如何确定弛豫时间。关于如何确定弛豫时间这个问题，往往我们又要引入一些假设和近似，这一点我们在后面一个章节——《各向同性弹性散射下的弛豫时间》再做一些讨论。

2.计算电导率

下面我们只考虑电导问题，假设不存在温度梯度和化学势梯度，利用$(1-21)$式，此时在恒定外电场下的(定态)玻尔兹曼方程化为：

$$-\frac{e\vec{E}}{\hbar}\cdot\nabla_{\vec{k}}f=b-a \tag{2-6}$$

且在弛豫时间近似下，即利用$(2-1)$式，上式可化为：

$$-\frac{e\vec{E}}{\hbar}\cdot\nabla_{\vec{k}}f=-\frac{f-f_0}{\tau(\vec{k})} \tag{2-7}$$

我们假设非平衡的定态分布f相对于平衡分布f_0偏离甚少，可见f写为：

$$f=f_0+f_1 \tag{2-8}$$

其中f_1是一个小量。

且我们忽略f_1随$\vec{k}$的变化，即$\nabla_{\vec{k}}f_1=0$，可将$(2-7)$式化为：

$$-\frac{e\vec{E}}{\hbar}\cdot\nabla_{\vec{k}}(f_0+f_1)=-\frac{f_0+f_1-f_0}{\tau(\vec{k})}$$

$$\Rightarrow -\frac{e\vec{E}}{\hbar}\cdot\nabla_{\vec{k}}f_0=-\frac{f_1}{\tau(\vec{k})}$$

$$\Rightarrow f_1=\frac{e\tau(\vec{k})}{\hbar}\vec{E}\cdot\nabla_{\vec{k}}f_0 \tag{2-9}$$

为了区分电场$\vec{E}$，我们把电子的能量写成ε，上式中的$\nabla_{\vec{k}}f_0$可写为：

$$\nabla_{\vec{k}}f_0=\left(\nabla_{\vec{k}}\varepsilon\right)\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} \tag{2-10}$$

而且，我们在第四章中利用半经典理论得到了电子的速度为：

$$\vec{v}=\frac{\nabla_{\vec{k}}\varepsilon}{\hbar} \tag{2-11}$$

因此，结合$(2-10)(2-11)$代入$(2-9)$得：

$$f_1=\frac{e\tau(\vec{k})}{\hbar}\vec{E}\cdot\left(\nabla_{\vec{k}}\varepsilon\right)\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}=e\tau(\vec{k})\vec{E}\cdot\vec{v}\left(\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right) \tag{2-12}$$

$$\Rightarrow f=f_0+f_1=f_0+\ e\tau(\vec{k})\vec{E}\cdot\vec{v}\left(\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right) \tag{2-13}$$

上式就是我们在弛豫时间近似下解出来的(定态)玻尔兹曼方程。

于是乎，我们将$(2-13)$式代入$(1-1)$式，理论上可以得到电流：

$$\begin{aligned}\vec{j}&=-\frac{2e}{(2\pi)^3}\int\vec{v}(\vec{k})f(\vec{k})d^3k\\&=-\frac{2e}{(2\pi)^3}\left[\int\vec{v}(\vec{k})f_0(\vec{k})d^3k+\int\vec{v}(\vec{k})f_1(\vec{k})d^3k\right]\end{aligned}$$

$$= -\frac{2e^2}{(2\pi)^3}\int \vec{v}\tau(\vec{E}\cdot\vec{v})\left(\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)d^3k$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau\vec{v}(\vec{v}\cdot\vec{E})\left(\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)d^3k \qquad (2-14)$$

其中上式的推导用到了$(1-7)$的结果。而且最后我省略了一下，要注意的是$\vec{v}$和τ都是$\vec{k}$的函数，而$\vec{E}$不是。我们把上式的电流密度写出成各个方向的：

$$J_\alpha = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau v_\alpha\left(\sum_\beta v_\beta E_\beta\right)\left(\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)d^3k$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi^3}\sum_\beta\left[\left(\int \tau v_\alpha v_\beta\left(\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)d^3k\right)E_\beta\right] \qquad (2-15)$$

如果比较欧姆定律的一般公式，用分量表示：

$$J_\alpha = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}E_\beta \qquad (2-16)$$

比较$(2-15)(2-16)$式，不难得到电导率二阶张量的分量：

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau v_\alpha v_\beta\left(\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)d^3k \qquad (2-17)$$

我们在第一章时就提到，$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)$峰值位置在$\varepsilon=\mu$处，峰宽$\approx k_BT$，有点类似$\delta$函数的性质。在这里，为了简化问题，我们不妨就把$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)$当成$\delta(\varepsilon-\varepsilon_F)$的$\delta$函数。**这相对于对积分有贡献主要来自费米能级附近，金属的电导率主要取决于费米能级附近电子的跃迁，这和费米冻结的物理图象是一致的**。因此，上式电导率可简化为：

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau v_\alpha v_\beta\delta(\varepsilon-\varepsilon_F)d^3k \qquad (2-18)$$

（如果你要问为什么不按照第一章近似“费米积分”那种步骤来近似，其原因是有$\tau(\vec{k})$的存在，这样太复杂了。把$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)$直接近似成$\delta$函数，这样也是合理的，且越低温越合理。）

我们再假设我们讨论的是一个各向同性的立方晶格金属，则弛豫时间τ与$\vec{k}$的方向无关，只与$\vec{k}$的大小有关：

$$\tau = \tau(\vec{k}) = \tau(|\vec{k}|) \qquad (2-19)$$

且假定是各向同性色散关系：

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2k^2}{2m^*} \qquad (2-20)$$

$$v_\alpha = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial\varepsilon}{\partial k_\alpha} = \frac{\hbar k_\alpha}{m^*} \qquad (2-21)$$

将$(2-19)(2-20)(2-21)$代入$(2-18)$得：

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau(|\vec{k}|)\left(\frac{\hbar}{m^*}\right)^2 k_\alpha k_\beta\delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}-\frac{\hbar^2k_F^2}{2m^*}\right)d^3k \qquad (2-22)$$

上式积分中除去k_α, k_β外，其余因子都是球对称的，因此只要$\alpha\neq\beta$，积分内函数为奇函数，因此积分后有：

$$\sigma_{\alpha\beta} = 0\ ;(\alpha\neq\beta) \qquad (2-23)$$

由于各向同性，$\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\sigma_{zz}$，电导率的二阶张量变成一个标量，因此电导率可写为：

$$\sigma_0 = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}+\sigma_{zz})$$

$$= \frac{1}{3}\frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau(|\vec{k}|)\left(\frac{\hbar}{m^*}\right)^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)\delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}-\frac{\hbar^2k_F^2}{2m^*}\right)d^3k \text{ 代入}(2-22)\text{式}$$

$$=\frac{e^2}{12\pi^3}\int\tau(|\vec{k}|)\left(\frac{\hbar k}{m^*}\right)^2\delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}-\frac{\hbar^2k_F^2}{2m^*}\right)d^3k \text{ 化简}$$

$$=\frac{e^2}{12\pi^3}\int_0^{+\infty}\tau(|\vec{k}|)\left(\frac{\hbar k}{m^*}\right)^2\delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}-\frac{\hbar^2k_F^2}{2m^*}\right)4\pi k^2dk \text{ 采用极坐标对}\theta,\varphi\text{积分}$$

$$=\frac{e^2}{3\pi^2}\int_0^{+\infty}\tau(\varepsilon)\frac{2\varepsilon}{m^*}\delta(\varepsilon-\varepsilon_F)\frac{2m^*\varepsilon}{\hbar^2}d\left(\frac{\sqrt{2m^*\varepsilon}}{\hbar}\right)\text{利用}(2-20)\text{式将}k\text{改成}\varepsilon$$

$$=\frac{e^2}{3\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\tau(\varepsilon)\frac{2\varepsilon}{m^*}\delta(\varepsilon-\varepsilon_F)\frac{2m^*\varepsilon}{\hbar^2}\frac{1}{2\hbar}\sqrt{\frac{2m^*}{\varepsilon}}d\varepsilon \text{ 化简}$$

$$=\frac{2e^2}{3\pi^2\hbar^3}\int_0^{+\infty}\tau(\varepsilon)\varepsilon^2\sqrt{\frac{2m^*}{\varepsilon}}\delta(\varepsilon-\varepsilon_F)\,d\varepsilon \text{ 化简}$$

$$=\frac{2e^2}{3\pi^2\hbar^3}\tau(\varepsilon_F)\varepsilon_F^2\sqrt{\frac{2m^*}{\varepsilon_F}}\text{利用 δ 函数的性质}$$

$$=\frac{2e^2}{3\pi^2\hbar^3}\tau(\varepsilon_F)\left(\frac{\hbar^2k_F^2}{2m^*}\right)^2\sqrt{\frac{(2m^*)^2}{\hbar^2k_F^2}}\text{再将}\varepsilon_F\text{改为}k_F$$

$$=\frac{e^2k_F^3}{3\pi^2m^*}\tau(\varepsilon_F)\text{化简终于得出结果了 ヽ(*。>Д<)o}$$

$$\Rightarrow\sigma_0=\frac{e^2k_F^3}{3\pi^2m^*}\tau(\varepsilon_F) \tag{2-24}$$

利用费米面能包含的状态应该等于总电子数，可得：

$$2\times\frac{V}{8\pi^3}\times\frac{4}{3}\pi k_F^3=N$$

$$\Rightarrow\text{电子数密度：}n=\frac{N}{V}=\frac{k_F^3}{3\pi^2} \tag{2-25}$$

将$(2-25)$式代入$(2-24)$式最终可得电导率：

$$\boldsymbol{\sigma_0=\frac{ne^2\tau(\varepsilon_F)}{m^*}} \tag{2-26}$$

然后，你就会惊奇地发现，上面推导出来的电导率和我们第一章最开始用*Drude*模型推导出来的电导率形式上是一模一样的！我们把它俩写到一起：

$$\text{输运理论：}\sigma=\frac{ne^2\tau(\varepsilon_F)}{m^*} \tag{2-27-1}$$

$$\text{Drude 模型：}\sigma=\frac{ne^2\tau}{m_e} \tag{2-27-2}$$

虽然他俩有相同的形式，但具体意义却有很大差别。其中$(2-27-1)$式中的质量不再是电子质量m_e，而是有效质量m^*，这里面暗含了晶格的周期性结构，显然更加合理。而$(2-27-1)$式中的弛豫时间$\tau(\varepsilon_F)$更准确地表述为费米面上电子的弛豫时间，相比*Drude*模型的弛豫时间是一个可以按照实验而定的"待定系数"，更加合理（至少$\tau(\varepsilon_F)$可以在一些近似下可以理论地算出来），而且它也反应了一点：并非如经典的*Drude*模型所述，并不是所有电子都参与到电荷输运中，而是只有费米面附近的电子才能有贡献！

再用手摸一摸$(2-27)$这两道标红了的公式吧！从*Drude*模型到输运理论，我们用更加精细的理论得到了与原来相同形式却不同意义的电导率公式，这不是一件令人感到无比充实的事吗？ヾ(≧▽≦*)o

三、各向同性弹性散射和弛豫时间

弛豫时间是为了描述复杂的碰撞过程而引入的一个唯象的物理量，正如$(2-26)$式描述的电导率，如果你不想让这个弛豫时间τ就是一个根据实验来定的“待定系数”，你还是要想办法推导出来这个τ应该取什么值。但弛豫时间τ在一般情况下与碰撞概率的关系并不明显。在这种情况下，考虑一个可以具体推导出弛豫时间的特例是很有意义的。而我们这一节就是想在一个特例下导出τ，这个特例就是：**晶格完全各向同性且电子散射(碰撞跃迁)是弹性的情况**。

各向同性弹性散射的假设：

①能带情况是各向同性的，也就是说，$\varepsilon(\vec{k})$与$\vec{k}$的方向无关，等能面是一个同心球面。

②散射是弹性的，也就是说$\vec{k}$态只能跃迁到能量相同的$\vec{k}'$态：

$$\Theta(\vec{k},\vec{k}') = \Theta(\vec{k},\vec{k}')\delta_{|\vec{k}|,|\vec{k}'|} \qquad (3-1)$$

③各向同性还意味着，$\Theta(\vec{k},\vec{k}')$不依赖于$\vec{k}$和$\vec{k}'$各自的方向，只依赖于它们间的夹角η：

$$\Theta(\vec{k},\vec{k}') = \Theta(\vec{k}',\vec{k}) = \Theta(\vec{k},\vec{k}',\eta) \qquad (3-2)$$

在以上假设前提下，并不考虑除外恒电场的其他外场影响，我们再来看看$(1-15)$式：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞} = \sum_{k'}\{f(\vec{k}',\vec{r},t)[1-f(\vec{k},\vec{r},t)]\Theta(\vec{k}',\vec{k}) - f(\vec{k},\vec{r},t)[1-f(\vec{k}',\vec{r},t)]\Theta(\vec{k},\vec{k}')\} = b-a$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞} = \sum_{k'}\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)[f(\vec{k}',t)-f(\vec{k},t)]\,\delta_{|\vec{k}|,|\vec{k}'|} = b-a \qquad (3-3)$$

如采用$(2-1)$弛豫时间近似$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞} = b-a = -\frac{f-f_0}{\tau(\vec{k})}$，并采用$(2-8)$微小偏离平衡分布近似$f(\vec{k},t) = f_0(\vec{k},t)+f_1(\vec{k},t)$，$(3-3)$式可化为：

$$\sum_{k'}\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)[f_0(\vec{k}',t)+f_1(\vec{k}',t)-f_0(\vec{k},t)-f_1(\vec{k},t)]\delta_{|\vec{k}|,|\vec{k}'|} = -\frac{f_1(\vec{k},t)}{\tau(\vec{k})}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau(\vec{k})} = \sum_{k'}\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\left[1-\frac{f_1(\vec{k}',t)}{f_1(\vec{k},t)}\right]\delta_{|\vec{k}|,|\vec{k}'|} \qquad (3-4)$$

将上式的求和改成积分：

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\left[1-\frac{f_1(\vec{k}',t)}{f_1(\vec{k},t)}\right]\delta_{|\vec{k}|,|\vec{k}'|}d^3k' \qquad (3-5)$$

我们想要求的，当然是外场漂移和碰撞达到稳定时的情况，因此$f_1(\vec{k},t)$应该代入$(2-12)$的定态玻尔兹曼方程的解$f_1(\vec{k}) = \frac{e\tau(\vec{k})}{\hbar}\vec{E}\cdot(\nabla_{\vec{k}}\varepsilon)\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}$，即：

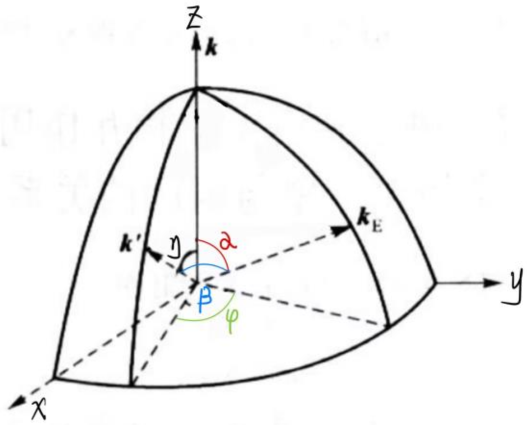
$$f_1(\vec{k},t) = f_1(\vec{k}) = \frac{e\tau(\vec{k})}{\hbar}\vec{E}\cdot(\nabla_{\vec{k}}\varepsilon)\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}$$

$$= \frac{e\tau(\vec{k})}{\hbar}\vec{E}\cdot\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}\frac{d\varepsilon}{d|\vec{k}|}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} \qquad (3-6)$$

将$(3-6)$代入$(3-5)$得：

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})}=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\left[1-\frac{\vec{E}\cdot\vec{k}'}{\vec{E}\cdot\vec{k}}\right]\delta_{|\vec{k}|,|\vec{k}'|}d^3k' \qquad (3-7)$$

假设$\vec{k}$方向沿着z轴方向，$\vec{k}$与$\vec{E}$的夹角为α，$\vec{k}'$与$\vec{E}$的夹角为β，$\vec{k}$与$\vec{k}'$的夹角为η，如下图：



$$\vec{E}\cdot\vec{k}=|\vec{k}||\vec{E}|\cos\alpha \qquad (3-8)$$
$$\vec{E}\cdot\vec{k}'=|\vec{k}'||\vec{E}|\cos\beta \qquad (3-9)$$

将上两式代入$(3-7)$得：

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})}=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\left[1-\frac{|\vec{k}'|\cos\beta}{|\vec{k}|\cos\alpha}\right]\delta_{|\vec{k}|,|\vec{k}'|}d^3k'$$

$$=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\left[1-\frac{|\vec{k}'|\cos\beta}{|\vec{k}|\cos\alpha}\right]\delta_{|\vec{k}|,|\vec{k}'|}k'^2\sin\eta\, d\eta d\varphi dk'$$

$$=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\left[1-\frac{\cos\beta}{\cos\alpha}\right]k^2\sin\eta\, d\eta\, d\varphi \qquad (3-10)$$

利用球面三角公式（这个公式印象中没学过，这里就不给推导了，要的话自己搜搜吧）：

$$\cos\beta=\cos\alpha\cos\eta+\sin\alpha\sin\eta\cos\varphi \qquad (3-11)$$

可得：

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})}=\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\left[1-\frac{\cos\alpha\cos\eta+\sin\alpha\sin\eta\cos\varphi}{\cos\alpha}\right]k^2\sin\eta\, d\eta\, d\varphi$$

$$=\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)[1-\cos\eta+\tan\alpha\sin\eta\cos\varphi]k^2\sin\eta\, d\eta\, d\varphi \qquad (3-12)$$

其中第三项为零：

$$\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\tan\alpha\sin^2\eta\cos\varphi\, k^2 d\eta d\varphi$$

$$=k^2\tan\alpha\int_0^{\pi}\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)\sin^2\eta\, d\eta\int_0^{2\pi}\cos\varphi\, d\varphi=0 \qquad (3-13)$$

将$(3-13)$代入$(3-12)$得：

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})}=k^2\int\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)(1-\cos\eta)\sin\eta\, d\eta d\varphi$$

$$=k^2\oiint\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)(1-\cos\eta)dS \qquad (3-14)$$

（上面是化为一个单位球面上的积分）

通过上述可以发现，弛豫时间$\tau(\vec{k})$反比于所有散射过程的散射概率的加权积分，权重因子为$(1-\cos\eta)$。我们来看看如何理解这一权重因子：

——如果散射角度很小，即$\vec{k}$和$\vec{k}'$很接近，$(1-\cos\eta)$很小，因此这一个散射在积分中的贡献很小。由$(3-14)$式可看出，如果发生的散射都是这种积分贡献很小的散射，那么对应的弛豫时间$\tau(\vec{k})$就会较大，其意义就是：弛豫时间$\tau(\vec{k})$可以理解为突然撤去外场(电场)，分布函数f依靠散射(碰撞)来恢复至平衡态f_0的时间，如果发生都是这些"小角度"的散射，恢复平衡态的这种"恢复力"就小，当然弛豫时间就会长。如果从$(2-26)$式$\sigma_0=\frac{ne^2\tau(\varepsilon_F)}{m^*}$来分析，弛豫时间大，对应的电导率就大，电阻贡献就小。这是当然的，"小角度"散射对电阻贡献小！

——如果散射角很大，例如$\eta=\pi$，即$\vec{k}$在散射中几乎是反向的，这是$(1-\cos\eta)$值最大，因此这样的散射在积分中的贡献也就最大。如果发生的散射都是这种"大角度"的散射时，相应的弛豫时间$\tau(\vec{k})$就会较小，也就是恢复平衡态的时间短，对电阻的贡献大！

至此$(3-14)$式就是我们在各向同性弹性散射假设下计算出来的弛豫时间$\tau(\vec{k})$。

四、晶格散射跃迁几率—电子与声子相互作用

我们在$(2-26)$式推导出来电导率的公式$\sigma_0=\frac{ne^2\tau(\varepsilon_F)}{m^*}$，又在$(3-14)$式推导出来了在各向同性弹性散射下的弛豫时间公式$\frac{1}{\tau(\vec{k})}=k^2\oiint\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)(1-\cos\eta)dS$。虽然这些过程中采用了许多近似和假设，但对于过于复杂的物理问题，不可避免地要采用简化，这是合理的。

按照这种思路，我们这一节就要讨论计算跃迁几率$\Theta(\vec{k}',\vec{k})$，我们完成这一步才算是“求出”了电导率。

我们在上面曾经说过，有晶格振动引起的散射机制，有缺陷和杂质引起的散射机制，在这一节，我们只讨论前者，忽略掉后者。

晶格振动引起的散射，或者说声子与电子的碰撞作用引起的跃迁本质上是：原子并不静止地停留在格点上，由于不断地热振动，原子经常偏离格点，原子偏离格点的影响，可以看做是对周期场的微扰，从而引起电子的跃迁，这种散射机制常称为**晶格散射**。

晶体严格的周期势可以写为每个离子实附近的局域势之和：

$$V(\vec{r})=\sum_{\vec{R}_n}V(\vec{r}-\vec{R}_n)\qquad(4-1)$$

记第n个原子偏离平衡位置的位移为$\vec{u}_n$，则晶格振动的微扰项写为：

$$\hat{H}'=\sum_{\vec{R}_n}\left[V(\vec{r}-\vec{R}_n-\vec{u}_n)-V(\vec{r}-\vec{R}_n)\right]\qquad(4-2)$$

在振动是小位移的假设下，我们可以将上式写作在$\vec{r}-\vec{R}_n$位置按$\vec{u}_n$作泰勒展开，且只保留一项：

$$\hat{H}'=-\sum_{\vec{R}_n}\vec{u}_n\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)\qquad(4-3)$$

现在我们只考虑简单晶体，仅有声学支，其振动特解可写为：

$$\vec{u}_n=A_q\vec{e}\exp\left[i(\vec{q}\cdot\vec{R}_n-\omega_q t)\right]\qquad(4-4)$$

由于位移的虚部没有什么实际意义，我们只写出它的实数部分[3]：

$$\begin{aligned}\vec{u}_n&=A_q\vec{e}\cos(\vec{q}\cdot\vec{R}_n-\omega_q t)\\&=\frac{1}{2}A_q\vec{e}e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}_n-\omega_q t)}+\frac{1}{2}A_q\vec{e}e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{R}_n-\omega_q t)}\end{aligned}\qquad(4-5)$$

其中A_q为振幅，$\vec{e}$为振动方向的单位矢量。再将$(4-5)$代入$(4-3)$得：

$$\hat{H}'=-\frac{1}{2}A_q e^{-i\omega_q t}\sum_{\vec{R}_n}e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)-\frac{1}{2}A_q e^{i\omega_q t}\sum_{\vec{R}_n}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)\qquad(4-6)$$

如果我们记：

$$s_\pm=-\frac{1}{2}A_q\sum_{\vec{R}_n}e^{\pm i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)\qquad(4-7)$$

[3] 虚部没有什么实际意义，那么到底为什么会有虚部这东西，这是我大学期间学了几年物理也没能弄懂的问题(；´⌒`)。但理论上，应该保留虚部后续也可以计算，只不过十分麻烦。

则$(4-6)$式可以简化为:

$$\hat{H}' = e^{-i\omega_q t}s_+ + e^{i\omega_q t}s_- \tag{4-8}$$

这是一个随时间变化的微扰项，若我们想推导出它的跃迁几率（或称跃迁速率），我们要利用到《量子力学笔记-第九章-第一节-第3小节》，现在将那章笔记打开，我们需要将一开始中的$\hat{H}'(t) = \hat{V}(r)\left[\theta\left(t+\frac{T}{2}\right) - \theta\left(t-\frac{T}{2}\right)\right]$，换成现在的$\hat{H}'(t) = \left(e^{-i\omega_q t}s_+ + e^{i\omega_q t}s_-\right)\left[\theta\left(t+\frac{T}{2}\right) - \theta\left(t-\frac{T}{2}\right)\right]$，按照那一节笔记的推导方法推导下去，使用第一种极限情况$T\to\infty$，也就是微扰一致存在（这是当然的，因为原子振动一直存在），最终你可以推导出跃迁几率(跃迁速率)为:

$$\Theta(\vec{k}',\vec{k}) = w_{k'k} = \frac{2\pi}{\hbar}\left\{\left|\langle\psi_{\vec{k}'}|s_+|\psi_{\vec{k}}\rangle\right|^2\delta\left[\varepsilon(\vec{k}') - \varepsilon(\vec{k}) - \hbar\omega_q\right] + \left|\langle\psi_{\vec{k}'}|s_-|\psi_{\vec{k}}\rangle\right|^2\delta\left[\varepsilon(\vec{k}') - \varepsilon(\vec{k}) + \hbar\omega_q\right]\right\} \tag{4-9}$$

（其实我是想从头推导一边推导出来的，但感觉好麻烦，所以就偷个懒了，看看以前的笔记，是可以理解的。其实这里不具体写的原因还有一个，就是其实量子力学第九章的笔记我并没有写完，关于散射理论的笔记一直有空缺，而这里似乎其实就是散射理论应用很广泛的$Fermi$黄金规则，这一部分内容我量子力学没学会，或者说根本没学，所以在这里我也没自信写的出来╯︿╰）

上式中的两个δ函数$\delta\left[\varepsilon(\vec{k}') - \varepsilon(\vec{k}) \pm \hbar\omega_q\right]$体现的是体系总能量守恒。它说明电子能量在跃迁中是不守恒的，或者说，电子被格波的散射不是完全弹性的，这是利用理解的，电子在被格波散射时，会吸收或给予格波能量，也就是吸收或放出一个声子[4]:

$$\text{吸收声子:}\ \varepsilon(\vec{k}') = \varepsilon(\vec{k}) + \hbar\omega_q \tag{4-10}$$

$$\text{放出声子:}\ \varepsilon(\vec{k}') = \varepsilon(\vec{k}) - \hbar\omega_q \tag{4-11}$$

咦~~？电子被格波的散射实际上不是完全弹性的，那么我们在第三节作的各向同性弹性散射假设还合理吗？答案是，合理的！声子的能量是很小的，按照德拜理论，最高声子的能量等于$\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$，即使德拜温度接近常温$\theta_D \approx 300K$，此时$k_B\theta_D < 1/40eV$，而费米能量$\varepsilon_F$一般是几个$eV$量级，因此这种散射十分接近弹性散射！

对于$(4-9)$式，我们还有$\langle\psi_{\vec{k}'}|s_+|\psi_{\vec{k}}\rangle$和$\langle\psi_{\vec{k}'}|s_-|\psi_{\vec{k}}\rangle$这两个称为**散射矩阵元**的东西没有处理讨论。结合$(4-7)$散射矩阵元可写为:

$$\langle\psi_{\vec{k}'}|s_\pm|\psi_{\vec{k}}\rangle = -\frac{1}{2}A_q\left\langle\psi_{\vec{k}'}\middle|\Sigma_{\vec{R}_n}e^{\pm i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)\middle|\psi_{\vec{k}}\right\rangle$$

$$= -\frac{1}{2}A_q\sum_{\vec{R}_n}e^{\pm i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}\langle\psi_{\vec{k}'}|\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)|\psi_{\vec{k}}\rangle \tag{4-12}$$

其中$\psi_{\vec{k}}$是布洛赫电子波函数，它可以写为调幅平面波的形式:

$$\psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{4-13}$$

将$(4-13)$代入$(4-12)$得:

$$\langle\psi_{\vec{k}'}|s_\pm|\psi_{\vec{k}}\rangle = -\frac{1}{2}A_q\sum_{\vec{R}_n}e^{\pm i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}\left\langle e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}'}(\vec{r})\middle|\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)\middle|e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})\right\rangle$$

$$= -\frac{1}{2}A_q\sum_{\vec{R}_n}e^{\pm i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}\int e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}'}^*(\vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r})\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)d\vec{r} \tag{4-14}$$

[4] 为什么推导出来的会是吸收或放出一个声子，为什么不能是两个、三个或者更多？(⊙_⊙)?

别忘了调幅函数$u_{\vec{k}}(\vec{r})$是周期函数（第三章笔记）：

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_n) \tag{4-15}$$

因此$(4-14)$可化简为：

$$\begin{aligned}
&\langle\psi_{\vec{k}'}|s_{\pm}|\psi_{\vec{k}}\rangle \\
&= -\frac{1}{2}A_q\sum_{\vec{R}_n} e^{\pm i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}\int e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}'}^{*}(\vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r})\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2}A_q\sum_{\vec{R}_n} e^{\pm i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_n}\int e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot(\vec{r}-\vec{R}_n)}u_{\vec{k}'}^{*}(\vec{r}-\vec{R}_n)u_{\vec{k}}(\vec{r}-\vec{R}_n)\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r}-\vec{R}_n)d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2}A_q\sum_{\vec{R}_n} e^{i(\vec{k}-\vec{k}'\pm\vec{q})\cdot\vec{R}_n}\int e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}'}^{*}(\vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r})\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r})d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2}A_q\langle\psi_{\vec{k}'}|\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r})|\psi_{\vec{k}}\rangle\sum_{\vec{R}_n} e^{i(\vec{k}-\vec{k}'\pm\vec{q})\cdot\vec{R}_n}
\end{aligned}$$

$$\Longrightarrow \langle\psi_{\vec{k}'}|s_{\pm}|\psi_{\vec{k}}\rangle = -\frac{1}{2}A_q\langle\psi_{\vec{k}'}|\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r})|\psi_{\vec{k}}\rangle\sum_{\vec{R}_n} e^{i(\vec{k}-\vec{k}'\pm\vec{q})\cdot\vec{R}_n} \tag{4-16}$$

作一个简写，记为：

$$I_{\vec{k}',\vec{k}} = N\langle\psi_{\vec{k}'}|\vec{e}\cdot\nabla_{\vec{r}}V(\vec{r})|\psi_{\vec{k}}\rangle \tag{4-17}$$

且别忘了“第五章笔记中的$(3-9)$式”，类似地有：

$$\frac{1}{N}\sum_{\vec{R}_n} e^{i(\vec{k}-\vec{k}'\pm\vec{q})\cdot\vec{R}_n} = \delta(\vec{k}-\vec{k}'\pm\vec{q}+\vec{K}_l) \tag{4-18}$$

（$\vec{K}_l$为某一个倒格矢）

结合$(4-17)(4-18)$代入$(4-16)$可得：

$$\langle\psi_{\vec{k}'}|s_{\pm}|\psi_{\vec{k}}\rangle = -\frac{1}{2}A_q I_{\vec{k}',\vec{k}}\,\delta(\vec{k}-\vec{k}'\pm\vec{q}+\vec{K}_l) \tag{4-19}$$

上式的δ函数$\delta(\vec{k}-\vec{k}'\pm\vec{q}+\vec{K}_l)$其实就隐含了准动量守恒条件，散射矩阵元只有在下列准动量守恒时不为零，也就是说只有满足准动量守恒条件的跃迁才能够发生：

$$\text{吸收声子：}\ \vec{k}' = \vec{k}+\vec{q}+\vec{K}_l \tag{4-20}$$

$$\text{发出声子：}\ \vec{k}' = \vec{k}-\vec{q}+\vec{K}_l \tag{4-21}$$

若在电子与声子相互作用的准动量守恒条件中，$\vec{K}_l=0$，这就是第五章中说的N过程，该过程对应的是小角度散射，对电阻的贡献小。

若$\vec{K}_l\neq 0$，则是U过程，此时因为有一个$\vec{K}_l$的变化，$\vec{k}$到$\vec{k}'$的散射对应的是大角度散射，对电阻的贡献大。

五、电阻率与温度的关系

在这一章中：

我们在第一节时考虑漂移项和碰撞项，导出了非平衡(定态)玻尔兹曼方程，这是描述电子分布函数变化的方程。

在第二节，由于碰撞项难以处理，我们引入了唯象的弛豫时间近似，并且在一些假设和近似下推导出了电导率的表达式：

$$\sigma_0=\frac{ne^2\tau(\varepsilon_F)}{m^*}$$

在第三节，我们在各向同性弹性的假设下，又推导出了弛豫时间的表达式(积分是一个单位球面)：

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})}=k^2\oiint\Theta(\vec{k}',\vec{k},\eta)(1-\cos\eta)dS$$

在第四节，我们考虑声子与电子的相互作用，也就是电子受格波的散射作用，推导出来了电子的散射几率：

$$\Theta(\vec{k}',\vec{k})=\frac{2\pi}{\hbar}\left\{\left|\langle\psi_{\vec{k}'}|s_+|\psi_{\vec{k}}\rangle\right|^2\delta\left[\varepsilon(\vec{k}')-\varepsilon(\vec{k})-\hbar\omega_q\right]+\left|\langle\psi_{\vec{k}'}|s_-|\psi_{\vec{k}}\rangle\right|^2\delta\left[\varepsilon(\vec{k}')-\varepsilon(\vec{k})+\hbar\omega_q\right]\right\}$$

至此才在诸多假设和近似下，能够定量地算出电导率σ_0。

虽然引入了许多假设和近似，令我学到这里时感到有一些不适，但可以这样安慰一下自己：复杂的物理问题引入假设和近似合情合理，只要理论与实验相符即可，也许真正搞固体物理方面研究的人也都是这样又假设又近似的呢！[]~(￣▽￣)~*

有了上面的在许许多多假设与近似下得到的公式，我们可以讨论电阻率与温度的关系，这也就是这一节的标题。电阻率反比于电导率：

$$\rho\propto\sigma_0\propto\frac{1}{\tau(\varepsilon_F)}\tag{5-1}$$

好！下面就来详细地计算$\rho\sim T$的行为！你以为我会这么说吗？这里的详细计算貌似挺麻烦的，我实在不想写了，你知道的，越是到最后越是难坚持，于是我就偷个懒吧，直接给结论。如果以后真的要用到这方面的知识，自己在看看书、查查质料吧！(。・ω・。)

结论：

①在高温情况下$\rho\propto\frac{1}{\tau(\varepsilon_F)}\propto T$，电阻率正比与温度的一次方。

②在低温情况下$\rho\propto\frac{1}{\tau(\varepsilon_F)}\propto T^5$，正比于温度的五次方，这通常称为布洛赫—格林艾森$T^5$定律。

③实际情况，由于有杂质的存在，电子和杂质散射会产生一个与温度无关的剩余电阻率。

至此，这门课程，这篇笔记的围绕的主线内容——晶体的电导率，从$Drude$模型，再到考虑晶体结构和能带理论，并利用半经典的方法导出布洛赫电子的运动方程，再考虑晶格振动的影响，从而得到的输运理论，终于是给晶体的电导率一个较为完整的解释啦！