

# 于顺利第四章 能带论

能带论最初是为了解决金属电导而提出的一个近似理论。实际上能带论不仅解决了金属电导的问题，也为我们区分绝缘体、半导体和导体提供了有效的理论工具。

固体中电子的薛定谔方程：

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_{\text{离子实}}(-\frac{eq_{\text{离子实}}}{|r - r_{\text{离子实}}|}) + \sum_{\text{电子}}(-\frac{e^2}{|r_i - r_j|})]\psi = E\psi \quad (1)$$

## 0. 能带论的三个基本近似

1. 绝热近似。当分析电子的运动时，忽略离子实的运动，即假定离子实在格位上 **固定不动**。（避免出现含时项）
2. 单电子近似。将 (1) 中对于所有电子的求和转化为一个 **平均势场**作用在单电子上。（避免多体问题）
3. 严格周期性。假设电子感受到的势场（离子+其余电子的势之和）应该是一个 **严格的**周期势。（固体物理通常在周期势背景下研究问题）

因此，我们要处理的方程简化为：

$$\hat{H}\psi = [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)]\psi = E\psi \quad (2)$$

$$V(r) = V(r + R_l), R_l = \sum_i l_i a_i \quad (3)$$

周期性结构中 **德布罗意波** 的传播问题。

## 1. 布洛赫定理和布洛赫波

显然，直接求解 (2) 式 是非常困难的。考虑到量子力学的常用做法，我们寻找与能带哈密顿量  $\hat{H}$  对易的算符。

如果算符  $\hat{A}$  与  $\hat{H}$  对易，即  $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$ ，则他们拥有 **共同的本征函数**。此时我们可以通过求解  $\hat{A}$  的本征函数（通常会相对好求一些）来得到  $\hat{H}$  的本征函数，进而求解  $\hat{H}$  的本征值。

因此，现在我们解决问题的流程为：

1. 寻找与  $\hat{H}$  对易的本征算符  $\hat{A}$
2. 解出  $\hat{A}$  的本征函数  $\psi$
3. 将  $\psi$  带入  $\hat{H}$ ，求解本征值。

### 1.1 平移算符

#### 1.1.1 对易关系

考虑到晶体的周期性，即平移对称性，我们定义三个平移算符  $\hat{T}(\vec{a}_1)$ ,  $\hat{T}(\vec{a}_2)$ ,  $\hat{T}(\vec{a}_3)$ ：

$$\hat{T}(a_i)\psi(r) = \psi(r + a_i) \quad (4)$$

$$\hat{T}^{N_i}(a_i)\psi(r) = \psi(r + N_i a_i) \quad (5)$$

很明显， $\{\hat{T}(\vec{a}_i)\}$  之间是对易的。

同时，我们证明 $\hat{T}$ 与 $\hat{H}$ 对易：

$$\hat{T}(a_i)\hat{H}\psi(r) = \hat{T}(a_i)[\hat{H}\psi(r)] = [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{r+a_i}^2 + V(r+a_i)]\psi(r+a_i) \quad (6)$$

考虑到 1.  $\nabla_{r+a_i} = \nabla_r$  2.  $V(r+a_i) = V(r)$ , (6)式右侧改写为：

$$\hat{T}(a_i)\hat{H}\psi(r) = \hat{T}(a_i)[\hat{H}\psi(r)] = [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(r)]\psi(r+a_i) = \hat{H}\hat{T}(a_i)\psi(r) \quad (7)$$

由此，我们得到了 $\hat{T}(a_i)\hat{H}\psi(r) = \hat{H}\hat{T}(a_i)\psi(r)$ ，即 $[\hat{T}, \hat{H}] = 0$

### 1.1.2 平移算符的本征值

假设 $\psi$ 是 $\hat{T}$ 和 $\hat{H}$ 的共同的本征函数：

$$\hat{T}\psi(r) = \lambda(a_i)\psi(r) \quad (8)$$

考虑到晶格的周期性，或者考虑波函数的归一化要求，我们都可以得到： $|\lambda(a_i)| = 1$

再考虑连续平移：

$$\hat{T}(a_i)\hat{T}(a_j) = \hat{T}(a_i + a_j) \Rightarrow \lambda(a_i)\lambda(a_j) = \lambda(a_i + a_j) \quad (9)$$

综上，平移算符 $\hat{T}$ 的本征值 $\lambda(a_i)$ 应当满足：

1.  $|\lambda(a_i)| = 1$
2.  $\lambda(a_i)\lambda(a_j) = \lambda(a_i + a_j)$

因此我们取：

$$\lambda(\vec{a}_i) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_i} \quad (10)$$

结合B-K边条件，我们可以对波矢 $\vec{k}$ 做进一步的限制：

$$\lambda(r + Na_i) = 1 = e^{iN_i\vec{k}\cdot\vec{a}_i} \Rightarrow N_i\vec{k}\cdot\vec{a}_i = 2\pi h_i \quad (11)$$

进一步，将 $k$ 写为如下形式：

$$\vec{k} = \frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3 \quad (12)$$

此处请同学们尝试证明，在自旋简并的情况下倒空间中的波矢密度为  $\frac{2V}{(2\pi)^3}$

### 1.1.3 布洛赫定理和布洛赫波

对于哈密顿量和平移算符，他们具有共同的本征函数。

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_l) = T(\vec{R}_l)\psi(r) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi(r) \quad (13)$$

即：一个波函数在平移了晶格矢量 $\vec{R}_l$ 之后，同原来相比只会多出一个相位因子 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}$ 。

因此，除了相位因子之外，这个波函数的剩余部分应该是一个与晶格具有相同周期的周期函数：

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (14)$$

$u_k(r)$ 可以理解为对于平面波 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 的调幅因子。

故与自由电子相比，晶体的周期势场使得原本的平面波变为了一个调幅平面波，该调幅平面波可以在晶体中无衰减的传播，不被晶格势场散射。

将布洛赫波带回薛定谔方程，我们可以得到：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] e^{ik \cdot r} u_k(r) = E(k) e^{ik \cdot r} u_k(r) \quad (15)$$

两边同乘  $e^{-ik \cdot r}$ ，可以得到以  $u_k(r)$  为本征函数， $E(k)$  为本征值的方程：

$$\hat{H}_k u_k(r) = e^{-ik \cdot r} \hat{H} e^{ik \cdot r} u_k(r) = \left( \hat{H} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \frac{i\hbar^2}{m} \mathbf{k} \cdot \nabla \right) u_k(r) = E(k) u_k(r) \quad (16)$$

理论上，通过求解(16)式即可得到能谱的全部信息。

## 1.2 布洛赫能谱的特征

1. 对于一个确定的  $k$ ，有无穷多个分立的能量本征值  $E_n(k)$  和相应的本征函数  $\psi_n^k(r)$ 。
2. 对于一个确定的  $n$ ， $E_n(k)$  是倒空间的周期函数，周期与倒点阵相同。
3. 能谱成带结构。
4. 在不考虑自旋-轨道耦合的情况下，能谱具有与晶体相同的宏观对称性。
5. 等能面与布里渊区边界相垂直

## 2. 近自由电子近似

首先说明我们为什么需要近似方法。从(16)式可以看出，我们需要求解的是一个非齐次的二阶偏微分方程，这本来就是及其困难的。同时，我们也无法运用在偏微分方程中常用的第一/二/三类边界条件，转而为了方便地处理周期性问题而引入了B-K边界条件，这亦为方程的求解增添了困难。因此发展一系列近似方法来求解能带结构是非常有必要的。近自由电子近似能够为我们提供一个比较简单的处理方法，带来相对比较清晰的物理图像，有助于我们理解能隙的成因。

Q：什么是近自由电子近似？

近自由电子近似假定周期势场在空间中的起伏很小，因而将势的起伏  $\Delta V$  作为对电子的微扰，进而求解能带。

近自由电子近似的目的：提供理解能带、能隙的简单工具。

近自由电子近似的缺陷：实际上固体中的势不一定是小起伏的，例如在原子核附近，势能就会变化的比较剧烈。

微扰方法的常用流程：零级近似（易于求解）→非简并微扰（针对大多数情况，性质较为平庸）→简并微扰（特殊点，性质非平庸。例如在此处，能隙就出现在简并微扰之中）

将势场写为  $V(r) = \bar{V} + \Delta V(r)$ ，再选取适当的能量参考点使得  $\bar{V} = 0$ ，且  $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{K}_h)^2| \gg |V(\mathbf{K}_h)|$ ，即可开始处理近自由电子近似问题。

### 2.1 零级近似： $\Delta V = 0$

此时的电子就是拥有了周期条件的自由电子，其波函数和能量本征值满足平面波的形式。

$$\begin{cases} \psi_k^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ E^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \end{cases} \quad (17)$$

注意，此时  $k$  点应该依然在满足B-K边界条件的情况下取值，即满足(12)式。

## 2.2 非简并微扰: $\Delta V \neq 0 \quad E^0(k) \neq E^0(k + K_h)$

由量子力学的非简并微扰方法可知, 考虑一阶微扰的波函数修正可以写为:

$$\psi_k^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{h \neq 0} a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) \cdot \mathbf{r}} \quad (18)$$

其中微扰项的系数为:

$$a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) = \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_h | \Delta V | \mathbf{k} \rangle}{E^0(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h)} \quad (19)$$

可以验证, 修正后的波函数也是满足布洛赫定理的。

接下来分析能量的微扰,  $E(k) = E^0(k) + E^1(k) + E^2(k) + \dots$ , 上标表征微扰的阶数。

一阶能量微扰为:

$$E^1(k) = \langle \mathbf{k} | \Delta V | \mathbf{k} \rangle \quad (20)$$

它表示微扰势在波函数上的平均的作用。考虑到微扰势实际上是描述的势能相对平均势场的起伏, 因而这一项必定为0。我们此时需要分析二阶能量微扰

$$E^2(k) = \sum_{k' \neq k} \frac{|V(\mathbf{K}_h)|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{K}_h)^2]} \quad (21)$$

## 2.3 简并微扰: $E^0(k) = E^0(k + K_h)$

对于简并态, 考虑了一阶微扰的波函数是  $|\mathbf{k}\rangle$  和  $|\mathbf{k} + \mathbf{K}_h\rangle$  的线性组合, 可以表示为:

$$|\psi_k\rangle = a(\mathbf{k})|\mathbf{k}\rangle + a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h)|\mathbf{k} + \mathbf{K}_h\rangle \quad (22)$$

而其微扰后的能量由行列式:

$$\begin{vmatrix} \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k} \rangle & \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_h \rangle \\ \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_h | \hat{H} | \mathbf{k} \rangle & \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_h | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_h \rangle \end{vmatrix} \quad (23)$$

的本征值确定, 即要求解如下本征值问题:

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(\mathbf{k}) & V(-\mathbf{K}_h) \\ V(\mathbf{K}_h) & \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_h)^2 - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (24)$$

解得微扰后的能量为:

$$E_{\pm}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V(K_h)| \quad (25)$$

## 2.3.x 留坑: 布里渊区顶角处的多重简并

## 2.4 能隙的成因

近自由电子在晶体中运动时, 被  $\Delta V$  散射(布拉格散射, 能量守恒), 散射前后的两个波函数(波矢为  $\pm k$ , 且  $(+k) - (-k) = K_h$ )叠加形成两种驻波, 即  $|\psi\rangle = |\mathbf{k}\rangle \pm |-\mathbf{k}\rangle$ 。这两种驻波的波峰分别位于势能极大值/势能极小值处, 进而对应了不同的能量, 能量差  $\Delta E = 2|V(K_h)|$ , 这正好是我们所期待的能隙宽度。同时我们可以注意到, 如果某一个  $K_h$  对应的势能  $V(K_h) = 0$ , 那么即使发生了布拉格反射,

形成的两种驻波所处的势能环境是一样的，也就是说这两种驻波对应了相同的能量，也就不会出现能隙。综上，能隙的出现需要同时满足两个条件：

1. 发生布拉格反射，即  $k' = -k$ ,  $k' - k = 2K_h$
2.  $K_h$  对应的势能分量  $V(K_h) \neq 0$

## 3 紧束缚近似 (Tight-Binding Approximation, TBA)

### 3.1 万尼尔函数

我们知道，正空间和倒空间互为傅里叶变换，那么既然我们能够利用正空间的周期性，进而通过布洛赫波在倒空间处理能带；那我们也可以利用倒空间的周期性，通过布洛赫波的傅里叶变换在正空间处理能带。这就是万尼尔函数方法。万尼尔函数  $a_n(R_l, r)$  可以表示为：

$$a_n(R_l, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik \cdot R_l} \psi_k^n(r) \quad (26)$$

值得注意的是，原本万尼尔函数写做是  $R_l, r$  两个变量的函数，但是实际上万尼尔函数只是两个变量之差，即  $r - R_l$  的函数。

### 3.2 紧束缚近似

在紧束缚近似中，我们假定晶体中每个原子核都对属于这个它的电子有着较强的束缚，因为**电子的行为十分接近孤立原子中的电子**。同时我们知道，孤立原子的波函数构成一组正交完备基，同时对于每一个格点上的原子，我们可以发现孤立原子的波函数对其也是  $(r - R_l)$  的函数，因此我们尝试用孤立原子波函数作为万尼尔函数来处理能带问题。

注意到，每一个孤立原子的不同波函数是相互正交的，但是不同格点上的孤立原子的波函数之间不一定满足正交关系。考虑到原子核对其电子有着较强的束缚，因而波函数具有较好的局域性质，因此做出另一个假设：**不同格点的孤立原子的波函数近似正交**。

至此，我们可以写出紧束缚近似中的单电子波函数：

$$\psi_k^n(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ik \cdot R_l} \varphi_n(r - R_l) \quad (27)$$

请同学们在此处尝试证明，该波函数亦满足布洛赫定理

将该波函数带入薛定谔方程，并左乘以  $\langle \varphi_n |$ ，我们可以得到如下方程：

$$\langle \varphi_n | \hat{H} | \psi_k^n(r) \rangle = \langle \varphi_n | (-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)) | \psi_k^n(r) \rangle = \langle \varphi_n | E_n(k) | \psi_k^n(r) \rangle \quad (28)$$

其中  $V(r) = U(r) + \sum_{R_l \neq 0} U(r - R_l)$ ，即各个格点上的原子在  $r$  处的势能之和。

注意到如果将  $U(r)$  与动能项  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  合并，即可得到孤立原子的哈密顿量，而我们用以组合单电子波函数的这组基  $|\varphi\rangle$  恰好是该哈密顿量的本征函数，因此将  $\psi_k^n(r)$  用(27)式代入，并将(28)式化简为：

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ik \cdot R_l} \langle \varphi_n(r - R_{l'}) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r - R_l) + [V(r) - U(r - R_l)] | \varphi(r - R_l) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ik \cdot R_l} \langle \varphi_n(r - R_{l'}) | \hat{H}_{\text{孤立原子}} + [V(r) - U(r - R_l)] | \varphi(r - R_l) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik \cdot R_{l'}} E_n + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ik \cdot R_l} \langle \varphi_n(r - R_{l'}) | V(r) - U(r - R_l) | \varphi(r - R_l) \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik \cdot R_{l'}} E_n(k) \end{aligned} \quad (29)$$

在有第二行至第三行的过程中，运用了紧束缚近似的第二个假设，即不同格点的孤立原子的波函数近似正交。

由(29)最后一行可以看到，紧束缚近似下晶格中电子的能量  $E_n(k)$  与孤立原子的电子能量  $E_n$  仅仅只相差一个交叠积分相，即：

$$E_n(k) = E_n + \sum_l e^{ik \cdot (R_l - R_{l'})} \langle \varphi_n(r - R_{l'}) | V(r) - U(r - R_l) | \varphi_n(r - R_l) \rangle = E_n + \sum_l e^{ik \cdot (R_l - R_{l'})} J(R_l, R_{l'}) \quad (30)$$

我们注意到交叠积分项有两个自变量，这不是我们所希望看到的。利用晶格中势场的周期性，我们对其做适当的化简：

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n(r - R_{l'}) | V(r) - U(r - R_l) | \varphi_n(r - R_l) \rangle &= \langle \varphi_n(r - R_l + (R_l - R_{l'})) | V(r - R_l) - U(r - R_l) | \varphi_n(r - R_l) \rangle \\ &= \langle \varphi_n(\xi - (R_{l'} - R_l)) | V(\xi) - U(\xi) | \varphi_n(\xi) \rangle, \quad \xi = r - R_l \end{aligned} \quad (31)$$

可以看到，交叠积分项实际上可以表示为格点差  $R_s = R_{l'} - R_l$  的函数，进而我们给出电子能谱的表达式：

$$E_n(k) = E_n - \sum_s J(R_s) e^{-ik \cdot R_s} \quad (32)$$

很明显， $s$  表征了相交叠的两个波函数所属原子的空间距离，一般而言  **$s$  越大，相距越远，其交叠也必定越来越小，对电子能量的影响也就越小**。在实际的处理中，通常我们考虑两项，即  $J(0)$  和  $J(1)$ ，有时候会考虑到二阶项  $J(2)$ 。

$s$  不等于 0 的项都比较好理解，也就是不同波函数之间的交叠，那么  $s=0$  的项该怎么理解呢？我们回头看一下  $J(0)$  的项的表达式：

$$J(0) = \langle \varphi_n(\xi) | V(\xi) - U(\xi) | \varphi_n(\xi) \rangle \quad (33)$$

中间的势能项所描述的，是晶格中的周期势场在去除了中心原子的势能之后所剩下的量，我们可以理解为孤立原子中的电子，不仅受到自身原子的势场的影响，还受到了来自其他原子的势场的影响，因而能量有了这一改变。这一项我们称之为晶场劈裂。

请同学们尝试用紧束缚近似计算简单立方晶格中  $s$  态电子构成的能带。（

孤立  $S$  态电子的能量  $E_S$ ，交叠积分  $J(0)$ ， $J(1)$  均为已知量）

## 5 能带电子态密度

类似于声子态密度，我们可以定义能带电子的态密度：

$$N_n(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_E}{|\nabla_k E_n(k)|} \quad (34)$$

### 5.1 自由电子能谱

对于自由电子，其能量  $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ ，容易看出在三维空间中其等能面是一个球面。其能量梯度  $|\nabla_k E_n(k)| = \frac{\hbar^2}{m} k$ ，因而我们有：

$$N(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E(k)|} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k m}{\hbar^2} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (35)$$

同理，请同学们在课前尝试证明对于一、二维的自由电子气，其能带密度分别满足：

$$N(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \quad \text{一维} \quad (36)$$

$$N(E) \propto \text{Const} \quad \text{二维} \quad (37)$$

$$N(E) \propto \sqrt{E} \quad \text{三维} \quad (38)$$

## 5.2 能带电子能谱

# 6 布洛赫电子动力学

在之前的讨论中，我们处理了周期势场中电子的能量本征值问题，这些是晶体在没有外界影响的情况下所具有的性质。我们还需要讨论在外场作用下，电子是如何对外场进行响应的。此时由于我们处理的体系不再是一个平衡态的问题，因而我们需要求解一个增加了外场项的含时薛定谔方程。我们知道，布洛赫函数和万尼尔函数都是正交归一完备的，因此我们可以用布洛赫函数或者万尼尔函数去作为基，将新的系统的本征函数进行展开。

我们通常更喜欢用经典近似，或者将量子的现象与经典进行类比。因而在一些特定条件下，我们也可以把电子近似的作为经典粒子来考虑。这样做得到的结果无疑不是严格的，但是能够得到一个基本合理的结果，同时为我们提供一些较为清晰的物理图像。

## 6.1 准经典近似——波包

在量子力学中，有不确定性关系给出，我们没法对一个对象同时精确地描述它的坐标和动量。为了类比严格的经典粒子(坐标和动量同时完全确定)，我们需要引入波包的概念。波包牺牲了对某一个物理量的精确描述，它的动量和坐标都处于一定的范围之内。

### 6.1.1 波包 电子的坐标和速度

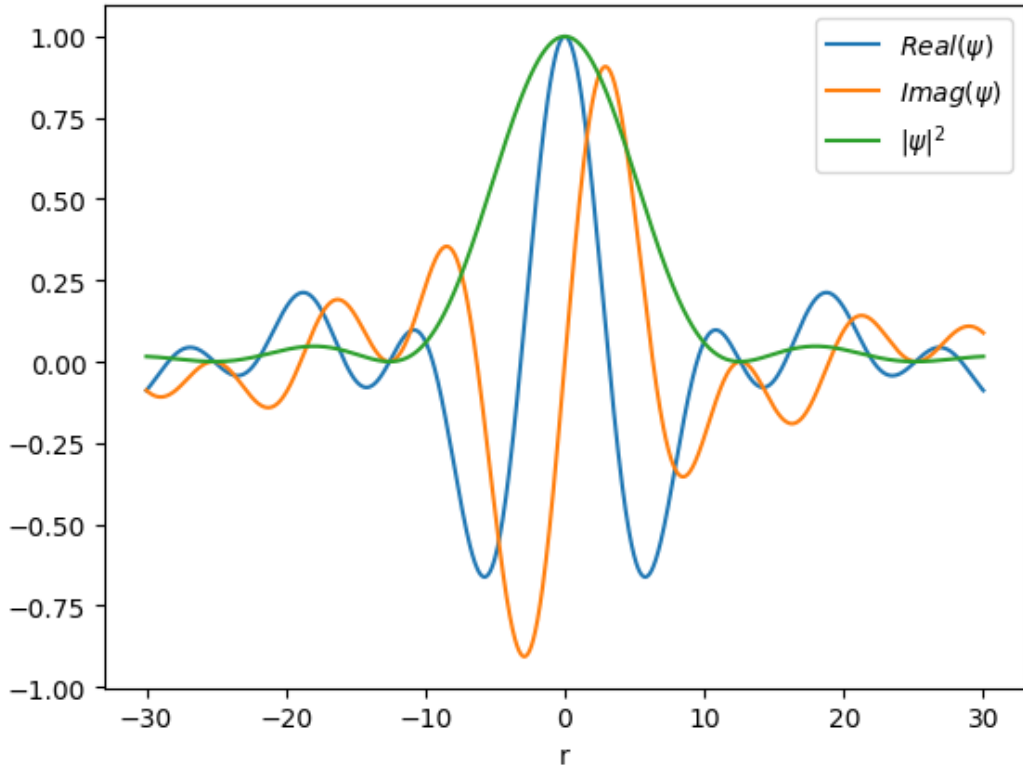
在固体中，如我们之前讨论的那样，一个本征态可以由  $k, n$  来表征，在波矢完全确定的情况下，波函数在空间中周期性的分布，我们完全无法确定电子的坐标究竟在什么地方。相当于我们牺牲了坐标的确定性，换取了波矢的完全确定。那么为了让我们对电子的坐标、位置都有一定程度的确定性，我们可以牺牲一部分波矢  $k$  的确定性，从而使得电子的坐标大体局限在空间的一定区域内。

考虑到我们要分析的含时的薛定谔方程，我们写出含时间项的布洛赫本征波函数：

$$\psi_k^n(\mathbf{r}) = e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{E_n(k)}{\hbar} t]} u_k^n(\mathbf{r}) \quad (39)$$

因为要牺牲一定的动量确定性，所以我们将波包用  $k \in [k_0 - \frac{1}{2} \Delta k, k_0 + \frac{1}{2} \Delta k]$  区间内的本征波函数进行叠加：

$$\psi_k^n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Delta k} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} u_k^n(\mathbf{r}) \exp \left[ i \left( \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{E_n(\mathbf{k})}{\hbar} t \right) \right] d\mathbf{k} \quad (40)$$



从图中我们可以看到，在牺牲了动量的确定性之后，坐标确实在大体上被局限于一定的空间之内。

如果通过泰勒展开对(40)式进行化简，我们可以得知布洛赫电子的波包的中心坐标 $\vec{r}$ 可以表示为：

$$\vec{r} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_n(k) t \quad (41)$$

紧接上一步，我们可以得到布洛赫电子的波包的速度 $\vec{v}$ 可以表示为：

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_n(k) \quad (42)$$

上式与群速度的定义相同，也证明了我们采用波包处理布洛赫电子的合理性。同时，我们亦可以证明，波包的群速度等于布洛赫波的平均动量除以电子的质量，即

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} [\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})]_{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k} | \hat{p} | \mathbf{k} \rangle / m \quad (43)$$

## 6.2 波包在外场中的运动，布洛赫电子的动量

由量子力学可知，算符随时间的演化可以表示为：

$$\frac{d \langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{\hbar} \langle [H, A] \rangle \quad (44)$$

假设对晶体施加了一个均匀的外场，势场写为 $V = -Fx$ ，那么系统的哈密顿量可以写为：

$$H = H_0 - Fx \quad (45)$$

因为平移算符的本征值中包含了动量 $k$ ，而显然的是在加了外场后电子的动量应该是要给随时间改变而改变的量，故我们研究力学量 $T(a)$ 随时间的演化：

$$[\hat{H}, \hat{T}] = [\hat{H}_0 - F\hat{x}, \hat{T}] = [-F\hat{x}, \hat{T}] = -F[\hat{x}, \hat{T}] = Fa\hat{T} \quad (46)$$



进而我们有：

$$\frac{d\langle T \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle Fa \rangle \quad (47)$$

该式表示 $\langle T \rangle$ 在复平面内绕原点匀速转动，因此可以写出： $\langle T \rangle = e^{ik(t)a}$ ，回代如(47)式可以得到：

$$ia \frac{d\vec{k}(t)}{dt} = \frac{i\vec{F}a}{\hbar} \Rightarrow \hbar \frac{d\vec{k}(t)}{dt} = \vec{F} \quad (48)$$

## 6.3 布洛赫电子的加速度，有效质量

由(48)式可知

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}(t)}{dt} = m^* \times \frac{d\vec{v}}{dt} = m^* \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} [\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})]_{\mathbf{k}} = m^* \frac{1}{\hbar} \frac{d\vec{k}}{dt} \nabla_{\mathbf{k}} [\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})]_{\mathbf{k}} \quad (49)$$

对比可得：

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (50)$$

尝试计算简单立方晶格s电子紧束缚近似下的电子有效质量

## 6.4 布洛赫电子在恒定电场中的准经典运动

### 6.4.1 恒定电场下的动力学

按照式(48)，在恒定电场中，电子在k空间的运动可以描述为：

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (51)$$

其解非常明显，为：

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} t \quad (52)$$

这意味着波矢在倒空间均匀漂移。

### 6.4.2 弛豫时间近似

碰撞+加速。每次碰撞失去全部动量，每两次碰撞之间的时间间隔为 $\tau$

对碰撞过程所涉及到的瞬时冲量做时间平均，我们可以得到：

$$\hbar \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta \mathbf{k} = \mathbf{F} \quad (53)$$

而对于自由电子， $m\mathbf{v}_d = \hbar \delta \mathbf{k}$ ，因而将运动方程改写：

$$m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v}_d = \mathbf{F} \quad (54)$$

当系统稳定下来后，体系的宏观物理量应该不随时间变化而变化，因此有： $d\mathbf{v}_d/dt = 0$

相应得到一系列结论：

$$v_d = -\frac{e\tau E}{m} \tag{55}$$

$$J = -nev_d = \frac{ne^2\tau}{m} E$$

