

# 固体物理条目

squid

update : 2022 年 7 月 19 日

## 目录

<b>1</b>	<b>晶体结构</b>	<b>3</b>
1.1	晶体点阵	3
1.2	晶向、晶面	3
1.3	对称性与分类	3
1.4	堆积	7
1.5	表面	7
1.6	倒易点阵	7
1.7	点阵傅里叶级数	8
1.8	晶体衍射	8
1.9	衍射实验方法	10
<b>2</b>	<b>晶体结合</b>	<b>10</b>
2.1	结合能	10
2.2	晶体弹性	11
2.3	晶体结合力的基本类型	11
2.4	从势出发计算结合能	11
2.5	元素和化合物晶体结合的规律性	12
<b>3</b>	<b>晶格振动</b>	<b>13</b>
3.1	绝热近似	13
3.2	布洛赫定理	13
3.3	晶格振动的经典理论	13
3.4	格波的色散	15
3.5	态密度函数	16
3.6	声子	17
3.7	实验方法	17
3.8	固体热容	18
3.9	非简谐效应	19

<b>4</b>	<b>金属自由电子论</b>	<b>21</b>
4.1	经典自由电子论	21
4.2	量子自由电子论	21
4.3	电子热容	23
4.4	功函数与接触电势	24
4.5	热电子发射	24
4.6	霍尔效应与磁致电阻	24
4.7	自由电子论的局限	25
<b>5</b>	<b>能带论</b>	<b>25</b>
5.1	近似	25
5.2	能带的直观理解	25
5.3	Bloch 定理	26
5.4	近自由电子近似	26
5.5	紧束缚近似	27
5.6	Wannier 函数	29
5.7	克勒尼希-彭尼模型	29
5.8	超晶格	29
5.9	能带结构的计算方法	29
5.10	能带对称性	30
<b>6</b>	<b>布洛赫电子</b>	<b>34</b>
6.1	Bloch 电子的描述	34
6.2	布洛赫电子在恒定电场下的运动	35
6.3	导体、绝缘体和半导体	36
6.4	布洛赫电子在恒定磁场下的运动	36
6.5	朗道能级	37
6.6	测量电子有效质量的方法	38
<b>7</b>	<b>费米面态密度相关现象</b>	<b>39</b>
7.1	能态密度	39
7.2	费米面	39
7.3	顺磁磁化率	39
7.4	德哈斯范阿尔芬效应	39
<b>8</b>	<b>输运性质</b>	<b>40</b>
8.1	Bloch 电子的性质	40
8.2	Bloch 波包输运	43
8.3	玻尔茨曼输运	49
8.4	介观输运	55

# 1 晶体结构

## 1.1 晶体点阵

- 1) 晶体结构 = 晶体点阵 + 基元
- 2) 晶体点阵 = 布拉维格子 = 空间格子 = 晶格
- 3) 点阵的最小周期单元——原胞
- 4) 原胞 = 固体物理原胞 = 初基晶胞
- 5) 选原胞时，格点可以被几个原胞共有；选基元时，基元的成分不能被几个基元共有。
- 6) 每个原胞包含一个格点。二维点阵的原胞是平行四边形，三维点阵的原胞是平行六面体。
- 7) Wigner-Seitz(WS) 原胞：以格点为中心，取和近邻格点连线垂直平分线（面）围成的面积（体积）为原胞。
- 8) 惯用晶胞：人们约定的能够反映点阵对称性特点的单位。
- 9) 简单晶格：基元中只有一个原子；复式晶格：基元中原子数大于等于二。由于每一种等价原子对应同一种晶格，故复式晶格可看作多套同样的晶格错位。

## 1.2 晶向、晶面

- 1) 如果从一个格点沿某个方向到最近一个格点的位移矢量为： $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ ，则晶向用  $[l_1l_2l_3]$  来表示。
- 2) 在某个数上加横线表示反方向，如  $[\bar{l}_1\bar{l}_2\bar{l}_3]$ 。
- 3) 等价方向用尖括号表示，如立方晶格（不考虑基元）的六个方向  $\langle 100 \rangle$ ： $[100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}]$ 。
- 4) 晶面指数（密勒指数）：在一平面族中，取一个不过原点的平面，以基矢长为单位，它在三个坐标轴上的截距分别为  $x_1, x_2, x_3$ ，取倒数之比并化为互质整数  $h:k:l$ ，即为晶面指数  $(hkl)$ 。
- 5) 同样用上加横线表示负号。
- 6) 用花括号表示等效晶面  $\{hkl\}$ 。
- 7) 简单立方晶格中，一个晶面的密勒指数和晶面法线的晶向指数完全相同。  
(晶面方程： $\frac{x}{x_1} + \frac{y}{x_2} + \frac{z}{x_3} = 1 \implies hx + ky + lz = C = (h, k, l) \cdot (x, y, z)$ ，  
 $(x, y, z)$  是晶面上的点，故  $(h, k, l)$  垂直于晶面，为晶向指数。)

## 1.3 对称性与分类

**\*1 - \*3, \*5** 主要考虑布拉维格子的性质，不考虑基元。**\*4** 考虑基元。

**\*1** 晶体的宏观对称性

1) 对称操作：某物体在某一正交变换下不变，称这个变换是物体的一个对称操作。正交变换：旋转、反演、反映、(恒等)。

(要求正交变换的原因是，对物体主动的正交变换，都对应到坐标轴被动的变换上。若物体在某一正交变换下不变，建立相应新的坐标轴，张量分量相等。而张量分量又满足变换关系，故对称性对张量分量有限制。)

(几种正交变换均可以通过重新建立坐标系被动地实现。)

2) 点对称操作：在对称操作过程中至少有一点保持不动的操作。

3) 对称元素：对称操作过程中保持不变的几何要素：点，反演中心；线，旋转轴；面，反映面等。

4) 一个物体的全部对称操作的集合，构成对称操作群。

5) 记号: 若一个物体绕某一个转轴转  $\frac{2\pi}{n}$  以及它的倍数物体保持不变时, 便称作  $n$  重旋转轴, 记做  $n$ ; 若一个物体绕某一转轴转  $\frac{2\pi}{n}$  再作反演以及转动它的倍数再作反演物体保持不变时, 该轴称作  $n$  重旋转—反演轴, 记做  $\bar{n}$ 。

( $\bar{1}$  通常记为  $i$ ,  $\bar{2}$  通常记为  $m$ )

\*2 点群 (平移对称对宏观对称性的限制)

1) 晶体中允许的旋转对称轴只能是 1, 2, 3, 4, 6:  $\cos \alpha = \frac{1-m}{2}, m \in \mathbb{Z}$ 。

2) 1, 2, 3, 4, 6,  $i$ ,  $m$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$  中独立的只有 1, 2, 3, 4, 6,  $i$ ,  $m$ ,  $\bar{4}$ 。

( $\bar{3} = 3 + i$ : 晶体存在  $\bar{3}$  对称性时, 必伴随着 3,  $i$ , 不能单独存在;  $\bar{6} = 3 + m$ : 晶体存在  $\bar{6}$  对称性时, 必伴随 3,  $m$ , 不能单独存在。)

3) 晶体的必要条件是其构成原子的长程有序, 而不是平移对称性, 具有 5 次对称性的准晶体就是属于原子有严格的位置有序, 而无平移对称性的晶体。

4) 点群: 在点对称操作基础上组成的对称操作群。由于点群中的对称操作必须和晶体的平移对称性相容, 这种受限制的点群称为晶体学点群。

5) 实际晶体的对称性就是由 1, 2, 3, 4, 6,  $i$ ,  $m$ ,  $\bar{4}$  八种独立点对称元素的各种可能组合之一, 由对称元素组合成对称操作群时, 对称轴之间的夹角、对称轴的数目, 都会受到严格的限制。可以证明总共只能有 32 种不同的组合方式, 称为 32 种晶体学点群。

6) 熊夫利记号:

符号	符号的意义	对称类型	数目
$C_n$	具有 $n$ 重旋转对称轴	$C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$	5
$C_i$	对称心 ( $I$ )	$C_i (= S_2)$	1
$C_s$	对称面 ( $m$ )	$C_s$	1
$C_{nh}$	$h$ 代表除 $n$ 重轴外还有与轴垂直的水平对称面	$C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$	4
$C_{nv}$	$v$ 代表除 $n$ 重轴还有通过该轴的铅垂对称面	$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$	4
$D_n$	具有 $n$ 重旋转轴及 $n$ 个与之垂直的二重旋转轴	$D_2, D_3, D_4, D_6$	4
$D_{nh}$	$h$ 的意义与前相同	$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$	4
$D_{nd}$	$d$ 表示还有 1 个平分两个二重轴间夹角的对称面	$D_{2d}, D_{3d}$	2
$S_n$	经 $n$ 重旋转后, 再经垂直该轴的平面镜像	$C_{3v} (= S_6)$ $C_{4v} (= S_4)$	2
$T$	代表有 4 个三重旋转轴和 3 个二重轴 (四面体的对称性)	$T$	1
$T_h$	$h$ 的意义与前相同	$T_h$	1
$T_d$	$d$ 的意义与前相同	$T_d$	1
$O$	代表 3 个互相垂直的四重旋转轴及 6 个二重、4 个三重的转轴	$O, O_h$	2
共 计			32

图 1: 点群

### \*3 晶格的对称性 (点群对布拉维格子的限制)

1) 根据某些特征对称元素将 32 个点群归并为 7 个晶系: 三斜晶系: 除了 1 次轴或中心反演外无其他对称元素; 单斜晶系: 最高对称元素是一个 2 次轴或镜面; 正交晶系: 最高对称元素是 2 个以上的 2 次轴或镜面; 四方晶系: 最高对称元素是一个 4 次轴或一个 4 次反轴; 立方晶系: 具有 4 个三次轴; 三角晶系 (菱方晶系): 最高对称具有唯一的 3 次轴或 3 次反轴; 六角晶系: 最高对称具有唯一的 6 次轴或 6 次反轴。

晶 族	晶 系	点阵特征	对称性点群		对称操作数
			国际符号	熊夫利符号	
低 级	三斜 (triclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	$C_1$	1
			$\bar{1}$	$C_i(S_2)$	2
	单斜 (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	2	$C_2$	2
			$m$	$C_s(C_{1h})$	2
			$2/m$	$C_{2h}$	4
	正交 (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222	$D_2(V)$	4
			$mm2$	$C_{2v}$	4
			$mmm$	$D_{2h}(V_h)$	8
中 级	三方 (rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3	$C_3$	3
			$\bar{3}$	$C_{3i}(S_6)$	6
			32	$D_3$	6
			$3m$	$C_{3v}$	6
			$\bar{3}2/m$	$D_{3d}$	12
	四方 (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	$C_4$	4
			$\bar{4}$	$S_4$	4
			$4/m$	$C_{4h}$	8
			$4mm$	$D_4$	8
			422	$C_{4v}$	8
			$\bar{4}2m$	$D_{2d}(V_d)$	8
	六方 (hexagonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$4/mmm$	$D_{4h}$	16
			6	$C_6$	6
			$\bar{6}$	$C_{3h}$	6
			$6/m$	$C_{6h}$	12
			622	$D_6$	12
			$6mm$	$C_{6v}$	12
			$\bar{6}m2$	$D_{3h}$	12
高 级	立方 (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$6/mmm$	$D_{6h}$	24
			23	$T$	12
			$m\bar{3}$	$T_h$	24
			432	$O$	24
			$\bar{4}32$	$T_d$	24
			$m\bar{3}m$	$O_h$	48

图 2: 7 种晶系

2) 7 个晶系的点阵有其对应的简单格子 (惯用晶胞), 尝试在保持对称性的基础上在简单格子上添加点, 可以得到 14 种布拉维格子。约定记号: P: 简单格子; C: 底心格子; I: 体心格子; F: 面心格子; 三方晶系的简单格子用 R 表示; 六方晶系的简单格子用 H 表示。

晶系	布拉维格子
三斜	P
单斜	P、C
正交	P、C、I、F
三方	R
四方	P、I
六方	H
立方	P、I、F

#### \*4 空间群

考虑基元的影响

1) 14 种布拉维格子有 14 个平移对称群，使晶体复原的全部平移和点对称操作的集合构成空间群。

2) 空间群：简单空间群 (点空间群)；复杂空间群 (非点空间群)；

3) 点空间群：平移群 (初基平移) + 点群 非点空间群：非初基平移 (分数平移) + 点群  
(非初基平移的对称元素有螺旋轴 (例子：金刚石)、滑移反映面 (例子：氯化钠)。)

(考虑基元的对称性才有非初基平移对称。)

4) 点空间群共 73 个，非点空间群共 157 个。空间群共有 230 个。

5) 在考虑空间维度的基础上再考虑自旋，此时的对称群成为色群，共 1651 个。

#### \*5 二维情形

1) 允许的旋转对称轴只能是 1, 2, 3, 4, 6:  $\cos \alpha = \frac{1-m}{2}, m \in \mathbb{Z}$ 。

2) 独立的点对称操作：1, 2, 3, 4, 6,  $m$ 。

( $m$  表示关于垂直于二维平面的平面的反映。)

(其余的不独立： $\bar{1} = 2; \bar{2} = 1; \bar{3} = 6; \bar{4} = \bar{4}; \bar{6} = 3$ )

3) 共 10 个晶体学点群，4 个晶系，5 种布拉维格子：

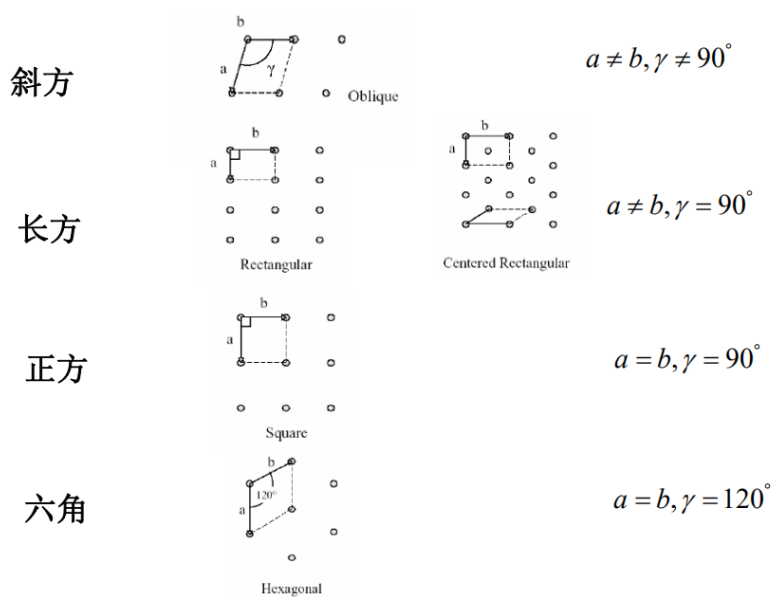


图 3: 二维晶系与布拉维格子

## 1.4 堆积

把晶体中原子当作刚性圆球，讨论原子排列的紧密程度。

- 1) 配位数：一个原子周围最近邻的原子数目。
- 2) 堆积密度（致密度）：晶胞中原子所占的体积与晶胞体积之比。（钢球可以被切割）
- 3) 全同圆球最紧密的堆积为密堆积。密堆积对应的配位数就是最大配位数。
- 4) 密排面：原子排列最紧密的平面。
- 5) 密排面的堆叠：ABAB：六角密堆积；ABCABC：立方密堆积（密排面是 (111) 面）；ABACABAC；… 有无穷多种。
- 6) 表示晶胞中各原子位置时，通常用晶胞边长做单位。

## 1.5 表面

- 1) 晶体 3 三维周期性结构和真空的过渡层。
- 2) 表面重构：表面晶格的基矢与晶体内平行于表面的晶面的基矢不同。
- 3) 两种典型情况： $R(h_1h_2h_3)_{p \times q}$ ：表面基矢与  $(h_1h_2h_3)$  面的基矢平行，但长度为其  $p, q$  倍； $R(h_1h_2h_3)_{p \times q-Q}$ ：表面基矢为  $(h_1h_2h_3)$  面的基矢变为  $p, q$  倍，再旋转  $Q$  角度。

## 1.6 倒易点阵

1)  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  为晶格的基矢，原胞的体积为  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ 。定义  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  满足  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ 。以  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  为基矢的格子称为正格子，以  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  为基矢的称为倒格子。

2) 从两者满足的关系可以看出，正倒格子是互易的。

3) 三维情况下，倒格子可写为  $\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\Omega}$ ， $i, j, k$  为正排列。

(此时令  $\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ ，再定义  $\vec{c}_i = 2\pi \frac{\vec{b}_j \times \vec{b}_k}{\Omega^*}$  ( $i, j, k$  为正排列)，可直接验证  $\vec{a}_i = \vec{c}_i$ )

4) 倒易点阵格矢  $\vec{G}_{h_1h_2h_3} \stackrel{def}{=} h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$ ，与晶体点阵  $(h_1, h_2, h_3)$  晶面正交。晶面系间距为  $d_{h_1h_2h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{h_1h_2h_3}|}$ 。

(因为  $h_1, h_2, h_3$  是截距倒数之比，故它们也是在每个方向单位基矢长度上，晶面系与基矢交点个数之比。假设各个方向上交点个数分别为  $\alpha h_1, \alpha h_2, \alpha h_3$ ， $\alpha > 1$  为整数，此时离原点最近的晶面经过点  $\frac{1}{\alpha h_3}\vec{a}_3$ ，这个晶面上的任意一个点可以表示为

$$\frac{1}{\alpha h_3}\vec{a}_3 + x(\frac{1}{\alpha h_1}\vec{a}_1 - \frac{1}{\alpha h_3}\vec{a}_3) + y(\frac{1}{\alpha h_2}\vec{a}_2 - \frac{1}{\alpha h_3}\vec{a}_3)$$

对于晶面上的布拉维格点，基矢前的系数是整数，故  $x = k\alpha h_1, y = q\alpha h_2$ ，其中  $k, q$  为整数。此时  $\vec{a}_3$  前的系数为整数的要求就写为

$$\frac{1 - k\alpha h_1 - q\alpha h_2}{\alpha h_3} = m \in \mathbb{Z}$$

$$kh_1 + qh_2 + mh_3 = \frac{1}{\alpha}$$

$k, q, m, h_1, h_2, h_3$  都是整数，显然，当  $\alpha > 1$  时此式不成立。即晶面上没有布拉维格点，与晶面的定义矛盾。于是  $\alpha = 1$ ，离原点最近的晶面上有点  $\frac{1}{h_1}\vec{a}_1$  (或  $\frac{1}{h_2}\vec{a}_2, \frac{1}{h_3}\vec{a}_3$ )，它们点乘上晶面的法向  $\frac{\vec{G}_{h_1h_2h_3}}{|\vec{G}_{h_1h_2h_3}|}$  就是晶面间距  $d_{h_1h_2h_3}$ 。

5) 同一晶格的正格子和倒格子有相同的点群对称性。

( $\vec{G}_h \cdot \vec{R}_n = 2\pi j$ , 对于点对称操作  $\alpha, \vec{G}_h \cdot \alpha^{-1} \vec{R}_n = 2\pi j'$ . 由于正交变换不改变内积,  $\alpha \vec{G}_h \cdot \vec{R}_n = 2\pi j'$ , 即  $\alpha \vec{G}_h$  仍为倒格矢。)

6) 简单立方的倒格子仍是简单立方; 简单六角的倒格子仍是简单六角; 面心立方的倒格子是体心立方; 体心立方的倒格子是面心立方。

7) 布里渊区: 在倒易点阵中, 以某一格点为坐标原点, 做所有倒格矢的垂直平分面, 倒易空间被这些平面分成许多包围原点的多面体区域, 其中最靠近原点的平面所围成的区域称作第一布里渊区, 第一布里渊区界面与次远垂直平分面所围成的区域称作第二布里渊区, 依次类推得到二维正方格子的布里渊区。

8) 布里渊区的界面方程:  $\vec{k} \cdot \vec{G} = \frac{1}{2} G^2$ , 其中  $\vec{G}$  为倒格矢。

9) 倒易点阵和 14 种晶体点阵是一一对应的, 因此只有 14 种类型的倒易点阵和 14 种不同形状的第一布里渊区。第一布里渊区的形状只与晶体的布拉菲点阵的几何性质有关, 与晶体的化学成分、晶胞中的原子数目无关。

## 1.7 点阵傅里叶级数

1) 满足周期性边界条件的函数  $f: f(\vec{r}) = f(\vec{r} + N_j \vec{a}_j)$ , 有傅里叶级数  $f(\vec{r}) = (N\Omega)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ ,

其中  $\vec{k}$  满足周期性边界,  $\vec{k} = \sum_i \frac{n_i}{N_i} \vec{b}_i$ ,  $n_i \in \mathbb{Z}$ 。考虑到有  $\int_{N\Omega} d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = (N\Omega) \delta_{\vec{k},0}$ , 可得傅里叶展开系数为  $f_{\vec{k}} = (N\Omega)^{-\frac{1}{2}} \int_{N\Omega} d\vec{r} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 。

2) 若函数  $f$  仅在正格矢  $\vec{l}$  上有定义, 由于  $e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{l}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}}$  (其中  $\vec{G}$  为任意倒格矢), 1) 中的傅里叶展开中可以仅计及第一布里渊区内的  $\vec{k}$ :  $f(\vec{l}) = (N\Omega)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}}$ 。此时计算  $N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{l}} f(\vec{l}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}}$ , 由于  $\sum_{\vec{l}} e^{i(\vec{k}'-\vec{k}) \cdot \vec{l}} = N \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$ , 可得傅里叶系数  $f_{\vec{k}} = \left(\frac{\Omega}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{l}} f(\vec{l}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}}$ 。

3) 若函数  $f$  是正格矢的周期函数  $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{l})$ , 则与 1) 类似, 相当于  $N_i = 1$ 。

4)  $f$  是  $\vec{k}$  空间的周期函数时, 也有类似结论, 此时将倒空间体积  $\Omega^*$  吸收, 可以得到

$$f(\vec{k}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{l}} f(\vec{l}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}}$$

$$f(\vec{l}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} f(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}}$$

## 1.8 晶体衍射

\* 布拉格公式 \*

1) 晶体内部结构的观测主要依靠衍射现象来进行。目前常使用的方法有 X 射线衍射, 中子衍射和电子衍射。

2) Bragg 把晶体对 X 光的衍射当作由原子平面的反射, Bragg 定律:  $2d \sin \theta = n\lambda$ 。d 为反射平面的间距。若基元为一个原子, 可以直接对布拉维格子使用 Bragg 公式。其中对于各种晶系中基元为一个原子的简单格子, 由 Bragg 公式有:



立方晶系:

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta &= \frac{n^2 \lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \\ &= \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)\end{aligned}$$

正方晶系:

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta &= \frac{n^2 \lambda^2}{4} \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \\ &= \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)\end{aligned}$$

斜方晶系:

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta &= \frac{n^2 \lambda^2}{4} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \\ &= \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)\end{aligned}$$

六方晶系:

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta &= \frac{n^2 \lambda^2}{4} \left( \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \\ &= \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{4}{3} \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)\end{aligned}$$

(其中  $h, k, l$  为晶面指数,  $(H, K, L) = n(h, k, l)$ 。下文中单独出现的  $h, k, l$  仅表示三个整数, 即  $H, K, L$ 。)

\*Laue 条件\*

3) 衍射的实质是晶体中各原子散射波之间相互干涉的结果。衍射的 Laue 条件: (晶体视为无限大, 具有平移对称性, 平移  $\vec{R}_n$  不改变衍射结果)

$$\begin{aligned}\begin{cases} \vec{R}_n \cdot \vec{S}_0 - \vec{R}_n \cdot \vec{S}_1 = m\lambda \\ \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{S}_0, \vec{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{S}_1 \end{cases} &\implies \vec{R}_n \cdot (\vec{k}_0 - \vec{k}_1) = 2\pi m \\ &\implies \vec{k}_0 - \vec{k}_1 = \vec{G}_{hkl}\end{aligned}$$

若发生衍射, 则入射波矢和散射波矢相差一个倒格矢矢量。一组倒格矢  $G$  决定了可能存在的衍射。Laue 条件也可以这样理解, 对于两个散射中心, 当波程差为整数个波长时, 两列波相干相长。晶体的平移对称性使得晶体中所有散射中心的波都能相干相长, 只要入射出射波矢相差一个倒格矢。

4) Ewald 球图解法: 将入射波波矢  $\vec{k}$  的起始端 (或末端) 移动到某个倒格矢上, 作为原点, 以  $\vec{k}$  的末端 (或起始端) 为圆心, 以  $k$  为半径做反射球, 凡落在球面上的倒格点都会满足 Laue 方程, 因为原点落在球上, 所以从原点到落在球上的其它格点恰好是一个倒格矢, 故此格点到圆心 (或圆心到此格点) 的方向发生衍射。

5) Laue 衍射条件就是布里渊区边界方程。

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_0 - \vec{G}_{hkl} \xrightarrow{k_0=k_1} \vec{k}_0 \cdot \vec{G}_{hkl} = \frac{1}{2} G_{hkl}^2$$

从某倒格点出发, 凡波矢  $k_0$  端点落在布里渊区界面, 都满足衍射极大条件, 而且其衍射束在  $k_0 - G$  方向上。

6) 由 Laue 条件推出 Bragg 公式:

$$\begin{aligned}\vec{k}_0 - \vec{k}_1 = \vec{G}_{HKL} = n\vec{G}_{hkl} &\implies 2k \sin \theta = n \frac{2\pi}{d_{hkl}} \\ &\implies 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda\end{aligned}$$

可见 Bragg 公式对于晶面也成立 (前述为原子平面), 且  $n\vec{G}_{hkl}$  中的  $n$  对应着  $(hkl)$  晶面衍射中相邻晶面之间相差的波长的个数。

\* 假设基元中只有一个原子 \*

7) Laue 条件是发生衍射的必要条件; 易知对于基元为一个原子的格子, Laue 条件是发生衍射的充要条件, 此时衍射极大的方向即为将  $d_{hkl}$  代入布拉格公式的结果。

\* 假设基元中不止一个原子 \*

8) 为比较不同原子散射强弱, 定义原子散射因子: 原子的相干散射振幅和一个电子的相干散射振幅之比  $f_a = \frac{A_a}{A_e}$ 。

9) 发生衍射时, 有  $\vec{k}_0 - \vec{k}_1 = \vec{G}_{hkl}$ , 不同原胞之间相同位置处的原子散射相位相差  $(\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_n = 2m\pi$ , 故可只考虑一个原胞的衍射。

10) 定义几何结构因子: 一个原胞内所有原子的散射振幅和一个电子的散射振幅之比  $F = \frac{A_b}{A_e}$ 。

11) 一个原胞内含有的原子种类和数目与一个基元中的相同。且基元中的原子或者只存在于一个原胞中, 或者处于原胞的边界上被共享 (它们的位矢相差  $\vec{R}_n$ , 相位相差  $2m\pi$ , 从而可以合并回一个原子)。这样一个原胞的衍射就是一个基元的衍射。

$$12) F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j \exp i\phi_j = \sum_{j=1}^n f_j \exp(i\vec{G}_{HKL} \cdot \vec{r}_j)$$

13) 对于不是很复杂的晶胞 (格点为原子), 通常将其视作基元包含不止一个原子的简单格子, 再用上式计算。

(简单立方:  $F_{HKL} = f_a$ ; 体心立方:  $F_{HKL} = f_a(1 + \exp(i\pi(H + K + L)))$ ; 面心立方:  $F_{HKL} = f_a(1 + \exp(i\pi(H + K)) + \exp(i\pi(K + L)) + \exp(i\pi(H + L)))$ )

## 1.9 衍射实验方法

1) Laue 方法: 用一束连续波长的 X 射线照射固定的单晶, 会在一些方向产生衍射斑点, 在某些特定方向可以表现出明显的对称特点, 常用于单晶样品的定向。

2) 粉末衍射方法: 使用单色 X 射线照射粉末样品, 由于粉末的随机分布, 可以同时满足各晶面族发生衍射的条件, 衍射图案为圆环。

3) 旋转晶体法: 单一波长的 X 射线照射放在旋转头上的晶体, 晶体通过自身旋转, 使各晶面族满足衍射条件。

## 2 晶体结合

### 2.1 结合能

1) 把晶体分解为相距无限远、静止的中性自由原子所需要的能量, 称作内聚能或结合能。

2) 近似把原子对间相互作用能量之和当作晶体的总相互作用能 (总结合能)。  $U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij}) = Nu$ ,  $u$  为每个原子平均结合能。

3) 两个粒子定性的相互作用势  $u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$ ,  $a, b, m, n > 0$ 。稳定结合的必要条件是  $n > m$ 。平衡位置:  $r_0 = (\frac{nb}{ma})^{\frac{1}{n-m}}$ ; 平衡能量:  $u(r_0) = -\frac{a}{r_0^m} (1 - \frac{m}{n})$ 。

## 2.2 晶体弹性

- 1) 压缩系数:  $\eta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ , 体弹性模量:  $K = \frac{1}{\eta} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ 。由热力学, 有  $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ , 故  $K = V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T$ 。
- 2) 一般情况下晶体只受到大气压强  $P_0$  的作用, 大气压力通常对晶体的体积影响很小, 故可以认为约为 0, 从而晶体的体积就是平衡时晶体的体积。
- 3) 晶体所能负荷的最大张力叫抗张强度, 负荷超过抗张强度时, 晶体就会断裂。

## 2.3 晶体结合力的基本类型

- 1) 结合力来源: 离子键: 正负离子间库仑力; 共价键: 公有电子对; 金属键: 弥散在离子间的公有电子; 分子键: 范德瓦斯力; 氢键: 成键的氢原子和电负性强的原子。
- 2) 离子晶体: 电负性小的原子将其外层价电子转移给电负性大的原子, 形成正负离子, 正负离子靠库仑相互作用结合起来。典型的正负离子的电子壳层饱和, 电子云的分布基本上是球对称, 没有方向性和饱和性, 因而在形成晶体时满足刚性球堆积原则, 并可作为点电荷来处理。
- 3) 共价晶体: 依靠相邻原子电子云的重叠而形成共用电子对, 各原子间的共价键有一定的方向性和饱和性, 从而规定了原子间结合的方位和配位数。成键的电子均束缚在原子之间, 不能自由运动。一个原子只能形成一定数目的共价键, 其取决于未配对的电子数。共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道交叠的程度, 共价键在两个原子电子波函数交叠最大的方向形成。共价键方向性和饱和性的特点使其对结构有严格的要求。
- 4) 金属晶体: 金属原子的电负性小, 容易失去其价电子而变成正离子, 而这些价电子则归整块金属所共有, 称为公有化电子。通过公有化电子与带正电的离子实之间的库仑相互作用将这些带正电的离子实结合起来。金属原子失去其价电子后, 每一个离子实的电子云分布基本上是球对称的, 符合球密堆原则。于金属中存在着大量的自由电子, 因而金属具有高的导电性和传热性。金属键没有方向性, 因而金属可以接受锻压等加工。
- 5) 分子晶体: 分子内的原子靠共价键结合, 但分子与分子之间依靠 Van der Waals 力而结合成晶体。Van der Waals 力是分子偶极矩之间的作用力, 也包括非极性分子的瞬时偶极、诱导偶极之间的作用力。
- 6) 氢键晶体: 一个氢原子在与一个原子 A 键合的同时, 由于电子对偏向 A 原子, 使得氢原子变成一个带正电的质子, 因此, 还能与另外一个负电性很强的 B 原子相互作用, 形成一个附加键, 称作氢键。

## 2.4 从势出发计算结合能

\* 离子晶体 \*

- 1)  $U = \frac{1}{2}N \sum_{i \neq j}^N \left( \pm \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \right)$ , 同号取正异号取负。
- 2) 设相邻离子最小距离为  $r$ ,  $r_{ij} = a_i r$  ( $j$  为任一取定数),  $a_i$  是只与几何有关的系数, 则结合能化为  $U = -\frac{1}{2}N \left[ \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i \neq j}^N \left( \pm \frac{1}{a_i} \right) - \frac{1}{r^n} \sum_{i \neq j}^N \frac{b}{a_i^n} \right]$ , 同号取负异号取正。
- 3)  $\sum_{i \neq j}^N \left( \pm \frac{1}{a_i} \right) \stackrel{def}{=} \alpha$ ,  $\sum_{i \neq j}^N \frac{b}{a_i^n} \stackrel{def}{=} B$ , 其中  $\alpha$  称为马德隆常数。 $\alpha, B$  都只与晶格结构有关。此时结合能为  $U = -\frac{1}{2}N \left[ \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \alpha - \frac{B}{r^n} \right]$ 。

4) 计算马德隆常数快速收敛的一种方法——Evjen 中性组合法：将无限大的离子点阵分成一块块中性区域 (边上、角上的离子视为共有)，近似认为除所选点以外的中性区域对该点的结合能贡献为 0。实践表明收敛较快。

5) 从结合能出发计算稳定态的  $r$ :  $r_0 = \left( \frac{4\pi\epsilon_0 n B}{z_1 z_2 \alpha e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$ , 此时的结合能为  $U_0 = -\frac{1}{2} N \frac{z_1 z_2 \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$ 。

6) 弹性模量  $K$  定义为  $K = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}$ , 设  $V_0 = \gamma N r_0^3$ , 则利用  $\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r_0} = 0$  我们可以得到  $K = \frac{1}{9\gamma N r_0} \left( \frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_0} = \frac{z_1 z_2 \alpha e^2}{72\pi\epsilon_0 \gamma r_0^4} (n-1)$ 。

7) 理论上的结合能;  $K$  由实验测定,  $\alpha, \gamma$  可由晶体结构算出, 因此可以确定  $n$  (也可以确定  $B$ );  $r_0$  可由衍射实验得到。故  $U_0$  的值可理论算得。

\* 分子晶体 \*

1) 原子对之间的相互作用势通常可写为  $u(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$ 。也可变量代换写为 Lennard-Jones 势:  $u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ , 其中  $a = 4\epsilon\sigma^6, b = 4\epsilon\sigma^{12}$ 。

2) 晶体的相互作用能:  $\frac{N}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_i} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_i} \right)^6 \right] \right\}$ 。

3) 设最近邻两饱和原子间的距离为  $r$ , 令  $r_i = a_i r$ , 则上式可以化为  $U(r) = 2N\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ , 其中  $A_{12} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{a_i^{12}}, A_6 = \sum_{i \neq j} \frac{1}{a_i^6}$ , 是与只与晶体结构有关的常数。

4)  $\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r_0} = 0, r_0 = \sigma \left( \frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}}, U(r_0) = -N\epsilon \frac{A_6^2}{2A_{12}}$ 。

5)  $K = V \frac{d^2 U}{dV^2} = \frac{4\epsilon A_6^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2} \gamma \sigma^3 A_{12}^{\frac{3}{2}}}$ 。

6) 理论上的结合能: 测出  $r_0$ , 得到  $\sigma$ ; 测出  $K$ , 得到  $\epsilon$ ; 再代入结合能的理论公式即得。Xe 的结合能的理论值与实验值符合得相当好, 随着原子量的减小, 结合能的理论值大于实验值越来越明显, 而 Ne 的偏差最大。这是由于原子的零点振动造成的。

## 2.5 元素和化合物晶体结合的规律性

1) 电离能: 使电中性原子失去一个电子所需的能量; 亲和能: 一个电中性原子获得一个电子成为负离子所放出的能量。

2) 电负性: 用来综合标志原子得失电子能力的物理量。马利肯电负性定义: 原子电负性 = 0.18 (电离能 + 电子亲和能)。系数 0.18 是为了使 Li 的电负性为 1。

3) 电负性规律: 周期表中同一周期的原子电负性从左到右不断加强, 周期表由上到下, 负电性逐渐减弱。

4) 晶体结合的规律: 碱金属电负性最低, 最易失去电子, 所以形成金属; IV — VI 族元素具有较强的电负性, 它们束缚电子比较牢固, 获得电子的能力也强, 最易形成共价键; IV 族元素按 C, Si, Ge, Sn, Pb 的顺序, 电负性不断减弱, 金刚石的电负性最大、共价性最强, Pb 的电负性最弱, 已是金属键结合, 中间的 Si, Ge 是典型的半导体; 周期表左右两端元素电负性差别大, I — VII 元素最易形成离子化合物, 例如 NaCl, CsCl 等。随着 II — VI, III — V 族元素之间负电性差别的减小, 它们之间的化合物由离子性化合物逐渐过渡到共价性化合物,

5) 原子半径: 当原子形成晶体后, 其电子云的分布已经不同于自由原子状态, 而且同一原子在不同的晶体结构中会有不同的电子云分布, 因此只能分别给出金属半径、共价半径、离子半径、范德瓦尔斯半

径。

6) 金属中原子半径可以定义为两核距离的一半; 离子晶体中, 正负离子半径一般不相等, 通常采用 Goldschmidt 和 Pauling 方法定义。

### 3 晶格振动

#### 3.1 绝热近似

1) 把自由电子和离子实分开处理的方法称为绝热近似。讨论离子的运动时, 可以近似的认为电子能很快适应离子位置的变化, 在离子运动的任何一个瞬间, 电子都处于基态; 当以后讨论自由电子的运动时, 也可以认为离子是静止不动的, 电子在一个静止的离子构成的周期势场中运动。

#### 3.2 布洛赫定理

1) 点阵的平移对称性: 点阵整体作任一正格矢的平移, 点阵不变。平移对称性不是指某个点平移前后不变, 而是任两个点的关系在平移前后不变。

2) 玻恩-卡门边界条件 (周期性边界条件): 将 3 边长为  $N_1 a_1, N_2 a_2, N_3 a_3$  的有限晶体设想成在三个方向上首尾相接的环, 使得有限晶体也有平移对称性 (且同一验证可交换, 为有限阿贝尔群)。必要条件是定义在“首”、“尾”上的各种物理量相等。

3) 若平移算符与某算符  $H$  对易, 则对于此算符的某个本征态, 平移算符是这个本征态在其所在的本征子空间的线性变换。这个线性变换对应的矩阵是平移群的一个线性表示。

4) 由于周期性边界下的有限平移群的阶数为  $N$ , 为有限阿贝尔群, 故共有  $N$  个 1 维不可约表示。所以通过重新选择基矢, 使得线性变换对应的矩阵化为对角阵。此时平移算符对基函数的作用即为乘上一个系数:

$$T(\vec{a}_i)^{-1} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{a}_i) = D(T(\vec{a}_i)^{-1}) \psi(\vec{r})$$

而由平移对称性:

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = D^{N_i}(T(\vec{a}_i)^{-1}) \psi(\vec{r})$$

$$\text{故 } D^{N_i} = 1, D = \exp\left(2\pi i \frac{n_j}{N_j}\right)。$$

同理最终可得

$$T(\vec{R}_l)^{-1} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_l) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_l) \psi(\vec{r})$$

其中  $\vec{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{n_j}{N_j} \vec{b}_j$ , 可以将其定义在第一布里渊区。

#### 3.3 晶格振动的经典理论

\* 原胞内一个原子 \*

1) 设晶体有  $N$  个原胞, 每个原胞内只有一个质量为  $M$  的原子, 第  $l$  个原胞内的原子的位移为  $\vec{u}_l$ , 用  $u_l^\alpha$  表示沿  $\alpha$  方向的位移。考虑到平衡时的势能常数不起作用以及一阶导为 0, 平衡时晶体势能的展开式可写为  $\Phi = \frac{1}{2} \sum_{l,\alpha} \sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l,l') u_l^\alpha u_{l'}^\beta$ , 其中  $\Phi_{\alpha\beta}(l,l') \stackrel{def}{=} \frac{\partial^2}{\partial u_l^\alpha \partial u_{l'}^\beta} \Phi$ 。

2) 由平移对称性,  $\Phi(l,l') = \Phi(l-l')$ 。

3) 哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{l,\alpha} p_l^\alpha p_l^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{l,\alpha} \sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_l^\alpha u_{l'}^\beta$$

动力学方程为

$$M \ddot{u}_l^\alpha = - \sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_{l'}^\beta$$

4) 哈密顿量和动力学方程中的所有系数都已知, 可以直接对其对角化, 得到  $3N$  个简正坐标和简正频率。简正频率是由系数矩阵决定的数, 简正坐标和原坐标之间的线性关系也由系数矩阵决定。但由布洛赫定理可以看出更多。

5) 考虑定义在格点上的函数  $\psi^\alpha(\vec{R}_l, t)$ , 满足  $\psi^\alpha(\vec{R}_l, t) = u_l^\alpha$ 。现考虑仅某一简正非 0, 其余简正坐标均为 0 的解。即  $\psi^\alpha(\vec{R}_l, t) \sim e^{-i\omega t}$ , 其中  $\omega$  为某一简正频率。时间因子和振幅可在两边消去, 动力学方程化为

$$-\omega^2 M \begin{pmatrix} \psi^1(\vec{R}_l) \\ \psi^2(\vec{R}_l) \\ \psi^3(\vec{R}_l) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & \\ & \Phi & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ T(\vec{R}_{l'} - \vec{R}_l)^{-1} \psi^1(\vec{R}_l) \\ T(\vec{R}_{l'} - \vec{R}_l)^{-1} \psi^2(\vec{R}_l) \\ T(\vec{R}_{l'} - \vec{R}_l)^{-1} \psi^3(\vec{R}_l) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} & & \\ & \Phi T & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^1(\vec{R}_l) \\ \psi^2(\vec{R}_l) \\ \psi^3(\vec{R}_l) \end{pmatrix}$$

其中  $T$  为平移算符。这可看作算符  $(\Phi T)$  的本征方程。容易看出此方程与方程  $-\omega^2 M u_l^\alpha = - \sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_{l'}^\beta$

等价。由于平移群为阿贝尔群, 故“平移算符”  $\begin{pmatrix} T(\vec{a}_i)^{-1} & & \\ & T(\vec{a}_i)^{-1} & \\ & & T(\vec{a}_i)^{-1} \end{pmatrix}$  与算符  $(\Phi T)$  对易, 对于

其非简并的情形, 由布洛赫定理得

$$\vec{\psi}(\vec{r} + \vec{R}_l) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_l) \vec{\psi}(\vec{r})$$

由于  $\psi^\alpha(\vec{R}_l) = u_l^\alpha$ , 故对于某一个  $\vec{k}$ ,  $u_l^\alpha = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} u_0^\alpha$ 。若此本征方程的本征矢有简并, 这意味着此时对于本征值  $\omega^2$ , 本征方程  $-\omega^2 M u_l^\alpha = - \sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_{l'}^\beta$  也有简并, 重新选择简正坐标并不会对实际的运动有影响。故依然有布洛赫定理,  $u_l^\alpha = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} u_0^\alpha$ 。综上, 对于某个频率为  $\omega$  的本征振动模式, 总有  $u_l^\alpha = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} u_0^\alpha$ , 其中  $\vec{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{n_j}{N_j} \vec{b}_j$ , 定义在第一布里渊区。

6) 对于某个  $\omega$ ,  $\vec{k}$  是与其对应的  $\vec{k}$ , 动力学方程写为

$$-\omega^2 M e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} u_0^\alpha = - \sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_0^\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{l'}}$$

$$-\omega^2 u_0^\alpha = - \frac{1}{M} \sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_0^\beta e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})} = - \frac{1}{M} \sum_{l,\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} u_0^\beta$$

这是以  $\vec{k}$  为参数的  $\left( \frac{1}{M} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}(l) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \right)$  的本征方程, 由反演对称性可知这是厄米矩阵, 解为实数。

7) 简正频率  $\omega^2$  有  $3N$  个解。每个解必然是上述以  $\vec{k}$  为参数的本征方程的根。而每个  $\vec{k}$  对应的向量  $u_0^\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}$  和相应的  $\omega$  都满足本征方程  $-\omega^2 M u_l^\alpha = -\sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_{l'}^\beta$ , 是它的一个本征矢和本征值。故直接对角化得到的  $\omega^2$  与对不同的  $\vec{k}$  解相应本征方程得到的  $\omega^2$  应当是相同的。也就是说对于任意  $\vec{k}$ , 记解得的  $\omega$  为  $\omega_{k\sigma}$ ,  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} e^{-i\omega_{k\sigma} t}$  是一个简正模式。

8) 对于原胞内仅有一个原子的晶格振动, 自由度为  $3N$ , 其中 3 在于振动方向  $\alpha$ ,  $N$  在于  $\vec{k}$ 。

9) 运动方程和哈密顿量都可以通过已知的系数矩阵直接对角化, 旧坐标是不同频率简正模的叠加。而通过布洛赫定理可以看出不同的简正模是一个个格波, 有色散关系  $\omega(\vec{k})$ 。

\* 原胞内多个原子 \*

1) 用  $u_l^\alpha(s)$  表示第  $l$  个原胞内第  $s$  个原子在  $\alpha$  方向的位移。动力学方程写为

$$M_s \ddot{u}_l^\alpha(s) = - \sum_{l',\beta,s'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l-l' \\ s \quad s' \end{pmatrix} u_{l'}^\beta(s')$$

其中  $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l-l' \\ s \quad s' \end{pmatrix} \stackrel{def}{=} \frac{\partial^2}{\partial u_l^\alpha(s) \partial u_{l'}^\beta(s')} \Phi$ 。类似于之前的推导给出

$$-\omega^2 u_0^\alpha(s) = -\frac{1}{M_s} \sum_{l,\beta,s'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ s \quad s' \end{pmatrix} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} u_0^\beta(s')$$

2) 作变量代换  $v_0^\alpha(s) = \sqrt{M_s} u_0^\alpha(s)$ , 则方程变为更对称的形式

$$-\omega^2 v_0^\alpha(s) = -\frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{l,\beta,s'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ s \quad s' \end{pmatrix} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} v_0^\beta(s')$$

此时方程中涉及的矩阵为厄密矩阵。解特征方程可以得到  $3n$  支色散关系,  $n$  为一个原胞内的原子数。

### 3.4 格波的色散

1) 1 维单原子链纵波色散:  $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} a q \right|$ , 如图 4 所示。 $\beta$  为力常数,  $m$  为单原子质量,  $a$  为晶格常数。

2)  $q$  定义在第一布里渊区,  $q$  增减一个倒格矢不会对格点振动带来影响, 因为格点是离散的。

3) 1 维双原子链纵波色散 (间距相等):  $\omega_\pm^2 = \frac{\beta}{Mm} [(M+m) \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2Mm \cos 2aq}]$ 。其中  $\beta$  为力常数,  $M, m$  为两种原子质量,  $a$  为相邻原子间距。能谱如图 5 所示。

4) 在第一布里渊区边界 (波矢垂直于边界) 格波群速度为 0: 用两个  $\omega, q$  相近的波的叠加来分析:  $\cos(\omega_1 t + naq_1) + \cos(\omega_2 t + naq_2)$ ,  $a$  为晶格常数。由于  $q$  在第一布里渊区边界附近, 故  $naq \sim n\pi$ , 从而:

$$\begin{aligned} \cos(\omega_1 t + naq_1) + \cos(\omega_2 t + naq_2) &\approx \cos(\omega_1 t + naq_1) + \cos(\omega_2 t - naq_2) \\ &\approx \cos(\omega t + naq) + \cos(\omega - naq) = 2 \cos \omega t \cos naq \end{aligned}$$

即所得为驻波, 群速度为 0。

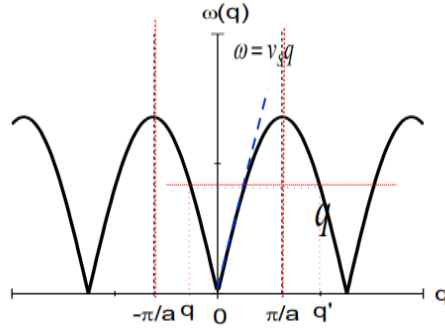


图 4: 1 维单原子链纵波色散

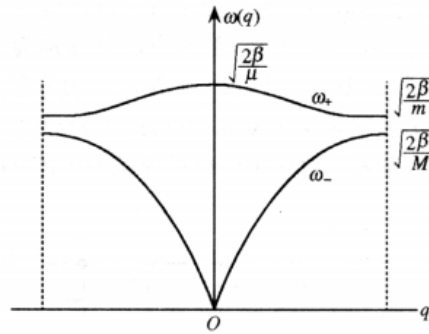


图 5: 1 维双原子链纵波色散

5) 声学支:  $\vec{k} \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$ 。长波近似下与声波有着相同的色散关系。原胞内两种原子的运动完全一致, 振幅和位相均相同, 因此长声学波代表原胞的质心运动。

6) 光学支:  $\vec{k} \rightarrow 0, \omega \neq 0$ 。代表原胞中原子的相对运动, 振动方向相反, 但质心固定不变, 我们称作光学支。离子晶体的长光学波的共振能够引起远红外光的强烈吸收。

7) 对角化过程就是独立自由度分离的过程, 由于质心沿某个方向的运动与原胞内各原子之间相互作用无关, 质心自由度就会被分离出来且其表现会类似于一维单原子链, 为声学支。 $n$  维空间中就有  $n$  个质心运动自由度的声学支。

8)  $N$  个原胞每个原胞有  $n$  个原子的三维晶体, 晶体中格波的支数 = 原胞内的自由度数:  $3n$ , 其中 3 支为声学支 (1 支纵波  $LA$ 、2 支横波  $TA$ ),  $3n-3$  支为光学支 (也有纵波  $LO$ 、横波  $TO$  之分)。晶格振动的波矢数 = 晶体的原胞数  $N$ , 晶格振动的模式数 = 晶体的自由度数  $3nN$ 。

### 3.5 态密度函数

1)  $q$  空间振动模式密度:  $\rho = \frac{N}{(2\pi)^3/\Omega} = \frac{V}{(2\pi)^3}$

2) 态密度  $g(\omega)$ : 单位频率间隔内的状态数 (振动模式数目):

$$g_j(\omega)d\omega = \rho(q)dq$$

$$g(\omega) = \sum_{j=1}^{3n} g_j(\omega) = \sum_{j=1}^{3n} \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_\omega} \frac{dS_q}{|\nabla_q \omega_j(q)|}$$

其中  $\omega_j(q)$  为不同的色散支。



3)  $\nabla_q \omega(q) = 0$  的点称为范霍夫奇点。范霍夫奇点是与晶体对称性相联系的, 常常出现在布里渊区的某些高对称点上。

4) 三维弹性波 ( $\omega = v_s q$ ) 的态密度:  $g(\omega) = \frac{3V}{(2\pi)^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_s^3}$ 。其中  $v_s$  为弹性介质中的声速。

### 3.6 声子

1) 通过坐标变换将哈密顿量对角化, 表现为独立谐振子的和。

2) 一个振动频率  $\omega_{k\sigma}$  标记一种振动模式。相应的简正坐标记为  $Q_{k\sigma}$ 。

3) 将对角化的哈密顿量改写为算符形式 (这里有细节要处理, 但不是重点), 即可得到某种振动模式的量子化的能量:  $\epsilon_{k\sigma} = \hbar\omega_{k\sigma}(n_{k\sigma} + \frac{1}{2})$ 。

4) 表征原子集体运动的简谐振子的能量是量子化的, 每个振动模式能量的最小单位是  $\hbar\omega_{k\sigma}$ 。这种能量量子化的晶格振动集体激发态被称为声子。一种格波即一种振动模式对应一种声子。

5) 声子具有能量  $\hbar\omega_{k\sigma}$ , 也具有准动量  $\hbar\vec{k}$ , 但它不能脱离固体而单独存在, 它并不是一种真实的粒子。这种具有粒子性质, 但又不是真实物理实体的概念称为准粒子。

6) 哈密顿量可以写为升降算符 (产生湮灭算子) 的形式。哈密顿量的本征态可以写为  $|\{n_{k\sigma}\}\rangle$ , 即各种声子的个数 (各种振动模式的能量)。一个升 (降) 算符作用到本征态上使得一种声子的个数增减 1。

7) 声子满足玻色统计,  $\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ 。

8) 在简谐近似下, 格波稳定存在, 声子之间不会有相互作用。考虑非简谐情形时, 考虑将非简谐项作为微扰哈密顿量, 由于  $P, Q$  可以写为升降算符, 可以证明哈密顿量的三阶项对应三声子过程, 四阶项对应四声子过程。

9) 可以定义“准动量算符”  $K: K|\{n_{k\sigma}\}\rangle = (\sum_{k,\sigma} \vec{k} n_{k\sigma})|\{n_{k\sigma}\}\rangle$ , 可以证明对于平移对称的哈密顿量  $H$ ,  $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_l} H = H e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_l}$ ,  $\vec{R}_l$  为任意正格矢。故若初态为  $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_l}$  的本征态, 经过演化, 末态仍为同一本征值的本征态, 若末态为  $|\{n'_{k\sigma}\}\rangle$ , 则可得

$$e^{i(\sum_{k,\sigma} \vec{k} n_{k\sigma}) \cdot \vec{R}_l} = e^{i(\sum_{k,\sigma} \vec{k} n'_{k\sigma}) \cdot \vec{R}_l}$$

对任意  $\vec{R}_l$  都成立。故有  $\sum_{k,\sigma} \vec{k} n_{k\sigma} = \sum_{k,\sigma} \vec{k} n'_{k\sigma} + \vec{G}$ ,  $\vec{G}$  为任意倒格矢, 即准动量守恒。

10) 在哈密顿量中加入粒子的部分以及粒子晶格相互作用的部分, 即可得到相互作用 (如散射过程) 中的准动量守恒。

### 3.7 实验方法

1) 晶格振动的实验观测主要通过辐射波和晶格振动的相互作用来完成。研究声子的实验方法有非弹性中子散射、X 射线漫反射、远红外和红外光谱、布里渊散射、拉曼散射。

2) 散射过程满足能量守恒和准动量守恒:

$$\hbar\Omega = \hbar\Omega_0 + \hbar \sum_{q,\sigma} n_{q,\sigma} \omega_{q,\sigma}$$

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_0 + \hbar \sum_{q,\sigma} n_{q,\sigma} \vec{q} + \vec{G}$$

3) 零声子过程:

$$\hbar\Omega = \hbar\Omega_0$$

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_0 + \vec{G}$$

能量不变, 则出射入射波矢模长相等, 相差一个倒格矢, 此即晶体衍射的 Laue 条件。

4) 单声子过程:

$$\begin{aligned}\hbar \Omega &= \hbar \Omega_0 \pm \hbar \omega_{q,\sigma} \\ \hbar \vec{k} &= \hbar \vec{k}_0 \pm \hbar \vec{q} + \vec{G}\end{aligned}$$

此过程可以用于测量色散关系。当  $\vec{k}' - \vec{k}$  模长大于一个倒格矢时, 将其“倒”回第一布里渊区。与声子发生作用时, 多数情形下是与一个声子作用。

5) 用 X 射线测量晶格振动的主要困难在于频率漂移难以确定, 一个光子的能量比一个声子的能量大很多。用可见光散射, 光子能量小了, 但波矢也小了, 在与少数目声子作用的情况下波矢模长不能发生较大的改变, 故可见光一般只能与长波声子散射。涉及光学声子的称 Raman 散射, 涉及声学声子的称 Brillouin 散射。

6) 红外和远红外光的能量和晶格振动光学支处于同一量级, 因此它们和晶格振动的相互作用就可能变为对入射光的吸收。由于光的横波性, 光一般只能和横光学声子耦合。光与晶格振动的耦合主要发生在布里渊区中心附近, 故红外吸收和喇曼散射光谱只能研究布里渊区中心附近的光学振动模。

7) 波长和原子间距相当的中子, 其能量也和原子振动的能量相当, 因此, 使用中子束探测声子时, 可以方便的在整个布里渊区内进行, 同时容易分辨散射前后能量的变化。

### 3.8 固体热容

1) 固体热容由两部分组成: 一部分来自晶格振动的贡献, 称为晶格热容; 另一部分来自电子运动的贡献, 称为电子热容。除非在极低温度下, 电子热容是很小的 (常温下只有晶格热容的 1%)。

2) 杜隆-博替定律、能均分定理:  $\bar{E} = 3N_A k_B T, C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = 3N_A k_B$ 。

3) 爱因斯坦模型: 假设晶体中所有原子都以同一频率  $\omega_E$  在振动。因而在一定温度下, 由 N 个原子组成的晶体的总振动能 (忽略零点能) 为

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum_i \epsilon_i = 3N \frac{\hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1} \\ C_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1\right]^2} \\ &= 3N k_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1\right]^2} \quad (T_E \stackrel{def}{=} \hbar \omega_E / k_B)\end{aligned}$$

4)  $T \gg T_E$  时,  $C_V = 3N k_B$ , 与杜隆-博替定律相符。当  $T \ll T_E$  时,  $C_V = 3N k_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right)$ 。

5) 德拜模型: 假设晶体是连续弹性介质, 原子的热运动以弹性波的形式发生, 每一个弹性波振动模式等价于一个谐振子, 能量是量子化的, 并规定了一个弹性波频率上限  $\omega_D$ , 称之为德拜频率。弹性波态密度函数:  $g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}$ , 故

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N, \quad \omega_D = \left(\frac{6N\pi^2 v_s^3}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \cdot \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ (T_D &= \hbar\omega_D/k_B)\end{aligned}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

6)  $T \gg T_D$  时,  $\bar{E} \approx 3Nk_B T$ ,  $C_V = 3Nk_B$ , 与杜隆-博替定律相符;  $T \ll T_D$  时,  $\bar{E} \approx 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3}{5}\pi^4 Nk_B \frac{T^4}{T_D^3}$ ,  $C_V = \frac{12}{5}\pi^4 Nk_B \frac{T^3}{T_D^3}$ , 被称为德拜  $T^3$  定律。

7) 德拜温度可以看作是一个分界温度, 近似地表示了经典理论的使用范围, 在该温度以下, 许多模式被冻结, 必须使用量子理论处理。

8) 晶格振动对热容的贡献的严格计算:

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3nN, \quad E(T) = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} g(\omega) d\omega, \quad C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

### 3.9 非简谐效应

1) 简谐近似下的晶体, 每个简正模式将完全独立于所有其它振动模而传播, 并且可以应用叠加原理, 这样的晶体可称作简谐晶体。

2) 简谐近似的缺陷: 1. 没有热膨胀; 2. 力常数和弹性常数不依赖于温度和压力; 3. 高温时热容量是常数; 4. 等容热容和等压热容相等  $C_V = C_P$ ; 5. 声子间不存在相互作用, 声子的平均自由程和寿命都是无限的。6. 没有杂质和缺陷的简谐晶体的热导是无限大的。7. 对完美简谐晶体而言, 红外吸收峰, Raman 和 Brillouin 散射峰以及非弹性中子散射峰宽应均为零。

3) 势能展开到高阶项:  $u(a_0 + \delta) = \frac{1}{2}\beta_0\delta^2 + \frac{1}{6}g_0\delta^3 + \frac{1}{24}h_0\delta^4$ , 其中  $\beta_0 > 0, g_0 < 0, h_0 < 0$ 。三阶项在  $\delta > 0$  时小于 0,  $\delta < 0$  时大于 0, 故势能曲线在平衡位置左边较陡峭, 右边较平缓, 温度上升时会有热膨胀。考虑 4 阶项时,  $u(a_0 + \delta) = \frac{1}{2}\beta_0\delta^2 + \frac{1}{24}h_0\delta^4 = \frac{1}{2}(\beta_0 + \frac{1}{12}h_0\delta^2)\delta^2 = \frac{1}{2}\beta'_0\delta^2$ , 由于  $h_0 < 0$ , 这代表振动的软化。

4) 非简谐效应的量子版本的考虑是哈密顿量的高阶项, 将  $P, Q$  写为产生算符湮灭算符后, 高阶项就对应了声子之间的碰撞 (耦合)。典型过程是三声子过程: 正常过程:  $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3, \hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3$ ; 倒逆过程:  $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3, \hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 + \vec{G}$ 。

5) 实验表明, 单位时间内通过单位面积的热能 (称作热流密度) 与温度梯度成正比, 其比例系数称作热导率。一维情形下可写为  $j = -\kappa \frac{dT}{dx}$ 。T 相同时为热平衡。

6) 声子的密度与温度的关系为  $\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$ 。故要使温度相同需要不同位置声子密度相同, 需要声子的波矢应该尽可能小。正常过程对热平衡没有贡献, 倒逆过程中声子的波矢逐渐减小到 0, 对热平衡有贡献。倒逆过程使声子团的定向运动发生衰减, 使得不能由外界激发实现热传导, 必须有温度梯度的驱使才能传导热能, 因此倒逆过程对热阻有贡献。

7) 将热传导考虑为声子的扩散行为, 借助于气体热传导公式可以有  $\kappa = \frac{1}{3}C_V\lambda\bar{v}_s$ , 其中  $C_V$  为单位体积热容,  $\lambda$  为声子平均自由程,  $\bar{v}_s$  为声子平均速度。

8)  $\lambda$  的大小由两种过程来决定: a) 声子之间的碰撞, 它是非谐效应的反映; b) 晶体中杂质、缺陷以及晶体边界对声子的散射。

声子碰撞对  $\lambda$  的影响：第 1BZ 的尺寸与德拜球的半径有相同的数量级，若两个声子碰撞后产生的声子波矢要超出第 1BZ，则这两个声子波矢应在  $\frac{1}{2}2q_D$  附近，这样的声子的能量为  $\frac{1}{2}\hbar\omega_D = \frac{1}{2}k_B T_D$ 。相应的密度为  $\bar{n} \approx \frac{1}{e^{\frac{T_D}{2T}} - 1}$ 。当  $T \gg T_D$  时， $\bar{n} = \frac{2T}{T_D}$ ，随着温度的提高，达到  $\frac{1}{2}\hbar\omega_D$  能量的声子数相当多，声子与声子的碰撞主要是倒逆过程； $T \ll T_D$  时， $\bar{n} \approx e^{-\frac{T_D}{2T}}$ ，低温下发生倒逆过程的声子数目急剧下降的，倒逆过程的几率很小，声子与声子的碰撞主要是正常过程，平均自由程是比较长。

杂质、缺陷、边界散射对  $\lambda$  的影响：晶体尺寸越小、杂质和缺陷越多，声子被散射的几率越大，热导率越小。 $T \rightarrow 0$  时，晶体中主要激发波长很长的声子，这时由于衍射作用，杂质、缺陷不再是有效的散射体。但边界散射仍起作用，当  $\lambda$  增大到与晶体尺寸可相比拟时， $\lambda$  由样品的边界决定，不再增大，通常称为尺寸效应，此时热导率满足  $\kappa \propto C_V V$ 。

绝缘体的热导率高温部分主要取决于声子密度随温度的变化；温度下降， $\lambda$  的增大受限于晶体的尺寸，低温时热容随温度急剧下降决定了热导率随温度明显下降。

9) 晶体的状态方程：

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad F = -k_B T \ln Z$$

$$Z = \sum_i e^{-\frac{U_0 + E_i}{k_B T}}$$

其中  $U_0$  为原子处于格点平衡位置时的结合能， $E_i$  为不同声子数组分对应的量子态的能量。

$$Z = e^{-\frac{U_0}{k_B T}} \prod_i e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}} \left[ \sum_i e^{-\frac{n_i \hbar\omega_i}{k_B T}} \right]$$

$$= e^{-\frac{U_0}{k_B T}} \prod_i e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}}$$

$$F = U_0(V) + k_B T \sum_i \left[ \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} + \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}) \right]$$

$$p = -\frac{dU_0}{dV} - \sum_i \left( \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} \right) \frac{1}{V} \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V}$$

Gruneishen 近似： $\gamma = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V}$ ，上式简化为 Gruneishen 近似状态方程：

$$p = -\frac{dU_0}{dV} + \gamma \frac{\bar{E}}{V}$$

用状态方程考虑热膨胀： $p = 0$  时  $\frac{dU_0}{dV} = \gamma \frac{\bar{E}}{V}$ ，膨胀较小时，

$$\frac{dU_0}{dV} \approx \left(\frac{dU_0}{dV}\right)_{V_0} + \left(\frac{d^2 U_0}{dV^2}\right)_{V_0} (V - V_0) = \left(\frac{d^2 U_0}{dV^2}\right)_{V_0} (V - V_0)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\gamma}{V_0 \left(\frac{d^2 U_0}{dV^2}\right)_{V_0}} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{\gamma \bar{E}}{KV}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T} = \frac{\gamma C_V}{KV}$$

其中  $K$  为弹性模量。

## 4 金属自由电子论

### 4.1 经典自由电子论

- 1) Wiedemann-Franz 定律: 足够高温下热导率与电导率之比等于一个普适常数乘以温度  $LT = \frac{\kappa}{\sigma}$ 。
- 2) Drude 模型: 金属晶体内的价电子可以自由运动, 它们在晶体内的行为宛如理想气体中的粒子。
- 3) Drude 模型中的唯一参量是电子密度。
- 4) 弛豫时间  $\tau$ : 任一电子在  $dt$  时刻内受到碰撞的概率为  $\frac{dt}{\tau}$ , 或全部电子中  $\frac{dt}{\tau}$  的电子受到碰撞。
- 5) 漂移速度  $v_d$ :  $t + dt$  时刻电子的平均速度为

$$\begin{aligned}\vec{v}(t + dt) &= (1 - \frac{dt}{\tau})(\vec{v}(t) + \frac{\vec{F}dt}{m}) + O(\frac{dt}{\tau} \frac{\vec{F}dt}{m}) \\ \Rightarrow \frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{\vec{F}}{m} - \frac{\vec{v}}{\tau}\end{aligned}$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = 0, \vec{v}_d = \frac{\vec{F}\tau}{m} = -\frac{e\tau\vec{E}}{m}$$

- 6) 电导率:  $\vec{J} = -ne\vec{v}_d = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}$ ,  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ 。

- 7) Drude 模型中, 自由电子对电导贡献是明显的, 但实验中却看不到它对热容和磁化率应有的贡献。

### 4.2 量子自由电子论

- 1) Sommerfeld 在保留独立电子近似 (平均场) 和自由电子近似 (势能为 0) 基础上应通过求解薛定谔方程给出电子本征态和本征能量来解释金属性质。

- 2) 自由电子近似下的单电子运动方程:  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$ 。它的解为平面波:  $\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 。

系数用于归一化。它的能量为  $\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$ , 动量为  $\hbar\vec{k}$ 。

- 3) 加入周期性边界条件, 可得  $\vec{k} = \sum_i \frac{2\pi}{L_i}n_i\hat{x}_i$ ,  $\vec{k}$  空间态密度为  $\rho(k) = \frac{1}{(2\pi)^3/L_1L_2L_3} = \frac{V}{8\pi^3}$ , 能量  $E = \frac{\hbar^2}{2m}[\sum_i \frac{2\pi}{L_i}n_i]$ 。二维情形时有类似结论。

- 4) 自由电子的等能面近似为球面, 考虑自旋自由度简并, 半径为  $k$  的球体中所含电子的状态数为  $Z(E) = 2\rho(\vec{k})\frac{4\pi^3}{3}k^3 = \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3}E^{\frac{3}{2}}$ 。定义单位体积、单位能量间隔内允许存在的量子态数目为能态密度

$$N(E), N(E) = \frac{d(Z(E)/V)}{dE} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3}E^{\frac{1}{2}} = CE^{\frac{1}{2}}。$$

\* $T = 0K$ \*

- 5)  $T = 0K$  时, 系统能量最低, 但由于泡利不相容原理, 电子填充为球体, 称为费米球。费米球的表面称为费米面; 费米面所对应的能量称为费米能  $E_F^0$ 。当  $T = 0K$  时, 电子分布函数为  $f(E) = \begin{cases} 1 & E < E_F^0 \\ 0 & E > E_F^0 \end{cases}$ 。

在  $E \sim E + dE$  中的电子数为  $dn = f(E)N(E)dE$ 。

- 6) 由粒子数条件得到费米半径  $2\frac{V}{8\pi^3}\frac{4\pi^2}{3}k_F^3 = N \Rightarrow k_F = (3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}, E_F^0 = \frac{\hbar^2(3\pi^2n)^{\frac{2}{3}}}{2m}$ 。相应的费米面态密度为  $N(E_F^0) = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3}\frac{\hbar}{\sqrt{2m}}(3\pi^2n)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2\pi^2}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{3\pi^2n}{(3\pi^2n)^{\frac{2}{3}}} = \frac{3}{2}\frac{n}{E_F^0}$ 。

7) 费米能  $E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ ; 费米半径  $k_F = \sqrt{\frac{2mE_F^0}{\hbar^2}}$ ; 费米速度  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ ; 费米动量  $p_F = \hbar k_F$ ; 费米温度  $T_F = \frac{E_F^0}{k_B}$ 。

8) 将每个电子平均占据的体积等效成球体, 则其等效球半径满足  $\frac{4\pi}{3}r_s^3 = \frac{1}{n}$ ,  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \sim 10^{-10}m$ 。玻尔半径  $a_0 = 0.529 \times 10^{-10}m$ , 大多数金属自由电子的  $\frac{r_s}{a_0}$  在 2 和 3 之间, 碱金属自由电子的  $\frac{r_s}{a_0}$  在 3 到 6 之间。

9) 由  $\frac{r_s}{a_0}$  计算得到的  $v_F$  往往远大于室温下的电子热运动速度, 但  $v_F$  反映的是费米能对应的相速度。

10) 0K 时系统单位体积总能量为  $U = \int_0^{E_F^0} EN(E)dE = \frac{3}{5}nE_F^0$ , 从而每个电子平均能量为  $u_0 = \frac{3}{5}E_F^0$ 。

\* $T > 0K$ \*

11)  $T > 0K$  时, 能态密度如图 6 所示。

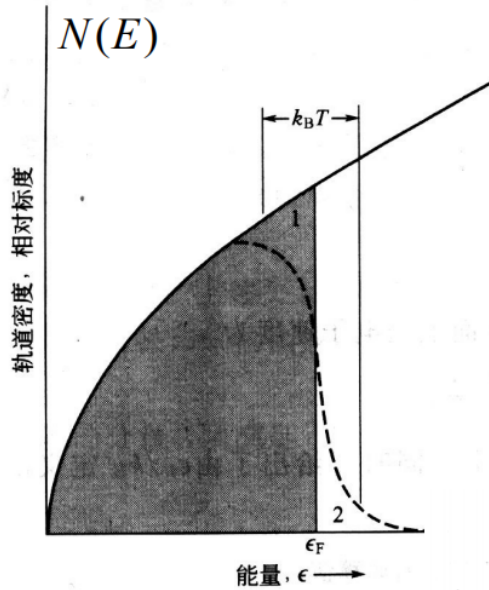


图 6:  $T > 0K$  时的态密度

12) 能级被电子占据的几率服从 Fermi - Dirac 分布:  $f(E) = 1/(e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1)$ , 其中  $\mu$  是电子的化学势, 其物理意义是在系统体积不变的情况下, 系统增加一个电子所需的自由能。 $\mu$  是温度  $T$  的函数。当  $E = \mu$  时,  $f(E) = 0.5$ , 代表占据概率为  $\frac{1}{2}$  的能态。从  $f$  还可以看出  $E - \mu >$  几个  $k_B T$  的能态是没有电子占据的空态,  $E - \mu <$  几个  $k_B T$  的能态基本是被电子占据的满态。

13) 对于金属而言, 通常熔点  $T \ll T_F$ , 故熔点以下总有  $T \ll T_F$ 。此时  $\mu(T) \sim k_B T_F$ , 故  $\frac{|E - \mu|}{\mu}$  较小时仍有  $\frac{|E - \mu|}{k_B T} \gg 1$ , 仍接近于  $T = 0K$  时的分布。

14) 金属自由电子气与理想气体遵从不同的统计规律。统计物理中, 体系对经典行为的偏离称为简并性。金属自由电子气称为强简并费米气体。

15) Sommerfeld 展开: 设  $Q(E)$  在  $(-\infty, \infty)$  上连续可微,  $Q(0) = 0$ , 并且  $\lim_{E \rightarrow \infty} e^{-\alpha E} Q(E) = 0, \alpha > 0$ 。当  $k_B \ll E_F$  时, 有

$$\int_0^\infty f(E) Q'(E) dE = \int_0^\infty Q(E) \left(-\frac{df}{dE}\right) dE$$

$$\begin{aligned}
-\frac{df}{dE} &= \frac{1}{k_B T} \frac{1}{\left[e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1\right] \left[e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1\right]} \sim \delta(E - \mu) \\
\int_0^\infty Q(E) \left(-\frac{df}{dE}\right) dE &\approx \int_{-\infty}^\infty Q(E) \left(-\frac{df}{dE}\right) dE \\
&\approx \int_{-\infty}^\infty \left[Q(\mu) + Q'(\mu)(E - \mu) + \frac{1}{2!}Q''(\mu)(E - \mu)^2 + \cdots\right] \left(-\frac{df}{dE}\right) dE \\
&\approx Q(\mu) + \frac{1}{2}Q''(\mu) \int_{-\infty}^\infty (E - \mu)^2 \left(-\frac{df}{dE}\right) dE \\
&= Q(\mu) + (k_B T)^2 Q''(\mu) \int_0^\infty \frac{x^2 e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2} dx \\
&= Q(\mu) + (k_B T)^2 Q''(\mu) \int_0^\infty x^2 e^{-x} [1 - 2e^{-x} + 3e^{-2x} - 4e^{-3x} + \cdots] dx \\
&= Q(\mu) + (k_B T)^2 Q''(\mu) \left[2\left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \cdots\right)\right] \\
&= Q(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 Q''(\mu)
\end{aligned}$$

16) 化学势会随温度变化, 由粒子数守恒可以确定  $\mu(T)$ :

$$\begin{aligned}
n &= \int_0^\infty f(E) N(E) dE = \frac{2}{3} C \int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{df(E)}{dE}\right) dE \\
&= \frac{2}{3} C \left[(E_F^0)^{\frac{3}{2}} - (E_F)^{\frac{3}{2}} + \mu^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2} \mu^{\frac{1}{2}}\right] \\
&= n + \frac{2}{3} C \left[\mu^{\frac{3}{2}} - (E_F^0)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2} \mu^{\frac{1}{2}}\right] \\
\Rightarrow \mu &= (E_F^0)^{\frac{3}{2}} / \mu^{\frac{1}{2}} - \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \approx E_F^0 - \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \\
\mu &= E_F^0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2}\right)
\end{aligned}$$

17) 粒子总能量计算:

$$\begin{aligned}
U &= \int_0^\infty E f(E) N(E) dE \\
&= \int_0^\mu E N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d}{dE} [E N(E)]_\mu \\
&= \frac{2}{5} C (\mu - E_F^0 + E_F^0)^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 C (\mu - E_F^0 + E_F^0)^{\frac{1}{2}} \\
&= U_0 \left(1 - \frac{5\pi^2}{24} \frac{T^2}{T_F^2}\right) + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 N(E_F^0) \\
&= U_0 - \frac{\pi^2}{12} C (E_F^0)^{\frac{5}{2}} \frac{T^2}{T_F^2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 N(E_F^0) \\
&= U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N(E_F^0) \\
&= U_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]
\end{aligned}$$

### 4.3 电子热容

1) 自由电子服从费米-狄拉克分布, 只有位于费米面附近的少数电子才能受到  $k_B T$  的热激发, 对热容有贡献, 其它大部分电子不能被激发参与热容贡献。

2) 每个电子的能量  $u = u_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] = \frac{3}{5} E_F^0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$ , 故定容摩尔热容中电子的贡献为  $C_e = N_A \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left( \frac{T}{T_F} \right)$ 。通常  $T \ll T_F$ , 故通常  $C_e \ll C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N_A k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3$ 。

3) 极低温下, 晶格热容下降得比电子热容快, 电子热容变得显著, 此时  $C = C_e + C_V = \gamma T + bT^3$ 。测出  $\gamma$  和  $b$  可以得到  $T_F$  和  $T_D$ 。

4) 假设每个原子可以提供  $Z$  个自由电子, 则  $C_e = \frac{\pi^2}{2} Z N_A k_B \left( \frac{T}{T_F} \right)$ , 两部分热容相等的临界温度为  $T_c = \sqrt{\frac{5ZT_D^3}{24\pi^2 T_F}}$ 。

5) 极低温电子热容 (单位体积) 可以反映费米面附近态密度大小:

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} Z n k_B \left( \frac{T}{T_F} \right) = \frac{\pi^2}{2} Z k_B^2 \left( \frac{n}{E_F^0} \right) T = \frac{\pi^2}{3} Z k_B^2 T N(E_F^0)$$

#### 4.4 功函数与接触电势

1) 上面的讨论中仅考虑电子局限在金属内, 取  $V = 0$ 。而若考虑电子脱离金属, 则无穷远处的  $V_0$  应考虑为  $V_0 > 0$ 。

2) 对于一个金属的均匀表面, 其功函数 (脱出功) 定义为真空能级 (电子亲和势) 与费米能级之间的电子势能之差。真空能级是指电子处在离开金属表面足够远的某一点上的静止能量。也就是电子在金属内部的势能与电子在真空中无穷远处势能之差,  $W = V_0 - E_F$ 。

3) 势阱  $V_0$  来源于表面离子对电子的吸引, 故不同表面有不同的  $V_0$ 。

4) 当两块不同金属 A 和 B 相接触或用导线相连接时, 这两块金属会同时带电, 具有不同的电势  $V_A$  和  $V_B$ , 这种电势称为接触电势。将两块金属的真空电极作为 0 能级参考, 则电子从脱出功小的金属流向脱出功大的金属, 进而形成电位差, 阻止电子流动, 最终达到平衡。

#### 4.5 热电子发射

1) Richardson-Dushman 公式:  $j = AT^2 e^{-\frac{W}{k_B T}}$ , 其中  $W$  为功函数。

2) 用金属自由电子论解释: 单位体积内运动速度在  $(v_x, v_y, v_z)$  附近  $(dv_x, dv_y, dv_z)$  内的电子个数为  $dn = 2 \frac{V}{8\pi^3} f(\vec{k}) dk_x dk_y dk_z / V = \frac{1}{4\pi^3} \left( \frac{m}{\hbar} \right)^3 f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$ , 其中  $f$  为费米狄拉克分布,  $f(\vec{v}) = 1 / (e^{\frac{\frac{1}{2}mv^2 - \mu}{k_B T}} + 1)$ 。不妨设电子从  $x$  方向飞出, 势垒为  $V_0 = E_F^0 + W$ , 则只有  $x$  方向动能大于  $V_0$  的电子才能对热电流有贡献, 故:

$$\begin{aligned} j_x &= - \int e v_x dn = - \frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x \frac{dv_x}{e^{\frac{\frac{1}{2}mv^2 - \mu}{k_B T}} + 1} \\ &\approx - \frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x \frac{dv_x}{e^{\frac{\frac{1}{2}mv^2 - E_F^0}{k_B T}} + 1} \\ &\approx - \frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} e^{\frac{E_F^0}{k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x \\ &= - \frac{mek_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} T^2 e^{-\frac{V_0 - E_F^0}{k_B T}} = AT^2 e^{-\frac{W}{k_B T}} \end{aligned}$$

#### 4.6 霍尔效应与磁致电阻

1) 将一通电的导体放在磁场中, 若磁场方向与电流方向垂直, 在第三个方向上会产生电位差, 这种现象称为 Hall 效应。



2) 磁致电阻:  $\rho(B) \triangleq \frac{E_x}{j_x}$ ; 霍尔系数:  $R_H \triangleq \frac{E_y}{j_x B}$ 。

3) 运动方程:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - \frac{\vec{p}}{\tau}$$

$$\sigma_0(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = \vec{j} + \tau \frac{d\vec{j}}{dt}$$

4) 对于  $\vec{B} = B\hat{z}$ , 有

$$\sigma_0 \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau \\ -\omega_c \tau & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} + \tau \begin{pmatrix} \frac{dj_x}{dt} \\ \frac{dj_y}{dt} \end{pmatrix}, \quad \omega_c = \frac{eB}{m}$$

5) 对于稳态,  $j_y = 0, \frac{d\vec{j}}{dt} = 0$ , 故  $\rho(B) = \frac{1}{\sigma_0}, R_H = -\frac{1}{ne}$ 。第一个式子表明电流并没有因为存在磁场而变化, 磁致电阻为 0。但是, 对大多数实际金属, 磁阻尽管很小, 但不为 0。第二个式子表明霍尔系数取决于自由电子气的密度。对于一价碱金属, 理论值与实验值符合较好; 一价贵金属, 符合稍差; 二、三价金属, 数值相差较远, 有的甚至符号都不同, 这是自由电子气模型所无法解释的。

6) 电子旋进: 稳态匀强磁场中, 电子运动在垂直平面内投影为圆。但在材料中电子在旋进一个小角度后会受到散射。电子在两次散射之间旋进的角度取决于  $\omega_c \tau$  的大小, 对于较小的磁场,  $\vec{j}$  相对  $\vec{E}$  有一个角度  $\tan\theta = \omega_c \tau$ 。若  $\omega_c \tau \gg 1$ , 电子会在两次散射间多次圆周运动。

## 4.7 自由电子论的局限

1) 中等温度下的 Wiedemann-Franz 定律的偏离; 直流电导率各向异性; 低温下贵金属、过渡金属比热与温度的关系; 传导电子、导体绝缘体; 电子平均自由程大; 费米面形状非球形。

# 5 能带论

## 5.1 近似

1) 绝热近似: 与之前考虑晶格时相同。

2) 平均场近似: 一个电子受到其余电子对其的作用等价为一个不随时间变化的平均场。此时哈密顿量可以写为单电子哈密顿量之和, 使多电子体系变为单电子问题。故也称为单电子近似。

3) 周期场近似: 假定电子所处的势场具有平移对称性:

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r})$$

## 5.2 能带的直观理解

1) 在  $N$  个原子组成的固体里, 每一个原子能级都分裂为间隔很近的  $N$  个支能级, 由于  $N$  之数值之大, 可以认为各支能级紧连在一起, 形成能带。

2) 电子能带的形成是固体中原子之间存在相互作用的结果, 原子的排列是否具有平移对称性并不是形成能带的必要条件。

### 5.3 Bloch 定理

1) 比较一般性的 Bloch 定理已在晶格振动中说明。

2) 应用于周期场:  $H\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

$$\implies \psi_k(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_k(\vec{r})$$

$$\iff e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r})} \psi_k(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_k(\vec{r})$$

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

3) 周期函数:  $u_k(\vec{r}) \triangleq e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_k(\vec{r})$ ,  $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}_n)$ 。

4)  $\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r})$ , 即平面波的周期性调制, 称为布洛赫函数。

### 5.4 近自由电子近似

1) 近自由电子模型 (NFE): 假设晶体势很弱, 晶体电子的行为像是自由电子, 在自由电子模型结果的基础上用微扰方法去处理势场的影响, 这种模型得到的结果可以作为简单金属 (如: Na, K, Al) 价带的粗略近似。也叫弱周期场近似。

2) 空晶格模型: 以势场严格为零的 Schrödinger 方程的解 (即电子完全是自由的) 为出发点的, 但必须同时满足晶体平移对称性的要求。事实上体系的平移对称性应该通过其他事物与其相互作用表现出来, 空晶格模型相当于考虑一个周期性势场, 再令势趋于 0。

3) 简约波矢  $\vec{k}$ : 用于标记平移算符本征矢的量子数, 定义在第一布里渊区。空格子的波函数  $\psi \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ , 平移对称性的要求使得  $\vec{k}$  取值为无穷多个散点, 按照平移算符对  $\psi$  的不同作用 (不同本征值) 将不同的  $\psi_{\vec{k}}$  归类到不同的简约波矢  $\vec{k}$ 。能量  $E = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$ , 故一个  $\vec{k}$  对应多个能量。事实上  $\vec{k}' = \vec{G} + \vec{k}$ ,  $\vec{G}$  为任意倒格矢。

4) 周期性势场的傅里叶展开:  $U(\vec{r}) = U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}}$ 。考虑傅里叶系数为小量,  $\sum_{n \neq 0} U_n e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}}$  为微扰哈密顿量。

5) 非简并微扰:

$$E_{\vec{k}}^{(1)} = \langle \vec{k} | H' | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int_V e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left( \sum_{n \neq 0} U_n e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\tau = 0$$

$$E_{\vec{k}}^{(2)} = \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{|\langle \vec{k}' | H' | \vec{k} \rangle|^2}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}'}^{(0)}} = \sum_{n \neq 0} \frac{2m|U_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (\vec{k} + \vec{G}_n)^2}$$

$$\psi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{\langle \vec{k}' | H' | \vec{k} \rangle}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}'}^{(0)}} \psi_{\vec{k}'}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (\vec{k} + \vec{G}_n)^2} e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}}$$

6) 微扰波函数可以看出平面波受周期势影响产生的散射波。

7)  $k^2 = (\vec{k} + \vec{G}_n)^2$  时出现发散, 这对应于散射波干涉相长。此时非简并微扰不再适用。

8) 1 维晶格的非简并微扰:  $k^2 = (k + G_n)^2 = (k + \frac{2\pi}{a}n)^2$ ,  $k = \frac{n\pi}{a}$ 。令  $\begin{cases} k = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta) \\ k' = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta) \end{cases}$ , 令波函数

为  $\Psi^{(0)} = A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)}$ , 代入标准简并微扰流程解得能级分裂为

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \{ E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)} \pm \sqrt{[E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}]^2 + 4|U_n|^2} \}$$

9) 若  $|E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}| \gg |U_n|$ , 则 
$$\begin{cases} E_+ = E_{k'}^{(0)} + \frac{|U_n|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ E_- \approx E_k^{(0)} - \frac{|U_n|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \end{cases} \quad \text{。假设 } E_{k'}^{(0)} > E_k^{(0)}, \text{ 则 } E_+ > E_{k'}^{(0)}, E_- < E_k^{(0)} \text{。}$$

对于  $E_+$  的本征态,  $B \gg A$ , 对于  $E_-$  的本征态,  $A \gg B$ , 故可认为  $k$  小的能量变高,  $k$  大的能量变低。对于足够靠近布里渊区的点也应如此 (考虑  $U_n$  非常小)。

10) 若  $|E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}| \ll |U_n|$ , 
$$\begin{cases} E_+ = T_n + |U_n| + \Delta^2 T_n \left( \frac{2T_n}{|U_n|} + 1 \right) \\ E_- = T_n - |U_n| - \Delta^2 T_n \left( \frac{2T_n}{|U_n|} - 1 \right) \end{cases} \quad \text{, 其中 } T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 \text{。故周期场微}$$

扰使得  $E(k)$  在布里渊区边界出现不连续, 能量突变为  $2|U_n|$ , 如图 7 所示。

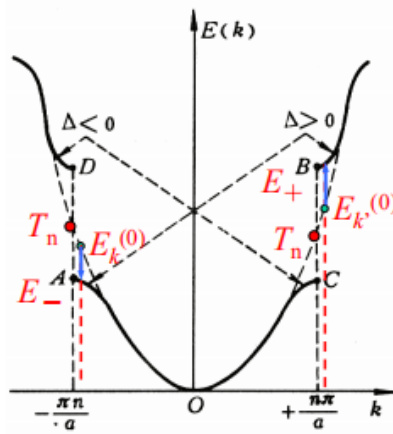


图 7: 能隙的产生

11) 1 维晶格下能隙的产生有直观的解释: 求解  $E_k^{(0)} = E_{k'}^{(0)}$  时的  $A, B$ , 可以发现  $E_+$  对应的态, 电子波函数波峰在离子之间, 故能量较高; 而  $E_-$  对应的态电子云主要分布在离子周围, 能量较低。

12) 三维情况下, 在布里渊区边界面上的一般位置, 电子的能量是二重简并的, 零级近似的波函数由这两个态的线性组合组成; 而在布里渊区边界的棱边上或顶点上, 则可能出现能量多重简并的情况。对于  $g$  重简并, 即有  $g$  个态的相互作用强, 因而, 其零级近似的波函数由此  $g$  个相互作用强的态的线性组合组成, 可解出简并分裂后的  $g$  个能量值。

13) 能隙出现需要  $V_n \neq 0$ , 但在三维情况下, 在布里渊区边界上沿不同的  $\vec{k}$  方向上, 电子能量的不连续可能出现不同的能量范围。因此, 在某些  $\vec{k}$  方向上不允许有某些能量值, 而在其他  $\vec{k}$  方向上仍有可能允许有这种能量, 故在布里渊区边界面上能量的不连续并不一定意味着有禁带。这称为能带重叠。

14) 对于多原子原胞, 针对单原子势场得到结果后可由类似于 X 射线衍射中几何结构因子的方法, 将不同原子的势场一并考虑起来。若几何结构因子为 0, 则不会出现能隙。

15) 能带的表示: 扩展布里渊区图象: 不同的能带在  $\vec{k}$  空间中不同的布里渊区中给出; 简约布里渊区图象: 所有能带都在简约区中给出; 周期布里渊区图象: 在每一个布里渊区中给出所有能带。

## 5.5 紧束缚近似

1) 紧束缚近似主要适合于原子实对电子的束缚作用很强 (晶体中原子间距较大时, 或能带低而窄、壳层半径比晶格常数小的多) 情况, 这时的原子轨道只受到其它原子很微弱的作用, 如过渡金属中的 3d 能带。

2) 紧束缚模型中电子的波函数从所有原子的电子波函数的线性组合出发  $\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ,

其中  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$  为孤立原子的波函数, 即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right]\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

3) 平移对称性要求  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , 代入波函数表达式  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ , 由于不同原子  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$  重叠积分几乎为 0, 故应有等式两边系数相等  $a_m = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} a_{m-n}$ 。则进一步考虑归一化条件, 可以给出  $a_m = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$ 。

$$4) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_m)} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

5) 若在原子轨道线性组合中考虑其他能级  $\psi(\vec{r}) = \sum_{m,i} a_m^i \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ , 由平移对称性可以发现  $a_m^i$  按照  $i$  的不同归为不同的类  $a_m^i = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} a_{m-n}^i$ 。从而不同能级可以分开考虑。(  $\epsilon_i$  有简并时也可以先分开考虑)

6) 实际上, 将孤立原子能级视为零级近似, 同能量其他孤立原子能级为简并态, 故原子轨道线性组合即不同孤立原子同一能级的简并微扰。

7) 晶体中  $U(\vec{r}) = \sum_m V(\vec{r} - \vec{R}_m) = U(\vec{r} + \vec{R}_n)$ 。  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  应满足  $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})]\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , 代入  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  及单电子波动方程可得:

$$\begin{aligned} \sum_m a_m [\epsilon_i + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) &= E \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \\ \langle \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) | \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle &\approx \delta_{mn} \\ \Rightarrow \sum_m a_m \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) dr^3 &= (E - \epsilon_i) a_n \end{aligned}$$

8) 定义

$$\begin{aligned} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) &= - \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) dr^3 \\ &= - \int \phi_i^*(\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\xi^3 \\ &\Rightarrow - \sum_m a_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) = (E - \epsilon_i) a_n \\ &\Rightarrow E = \epsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s} \end{aligned}$$

9) 每一个  $\vec{k}$  对应一个能量本征值。在简约区中, 波矢  $\vec{k}$  共有  $N$  个准连续的取值, 即可得  $N$  个电子的本征态  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  对应于  $N$  个准连续的  $\vec{k}$  值。这样,  $E(\vec{k})$  将形成一个准连续的能带。

10)  $\sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$  计算中通常只计及近邻项。

$$E = \epsilon_i - J_0 - \sum_{s=\text{neighbor}} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

11) 对于原子的内层电子, 电子轨道较小, 不同原子间电子波函数重叠很少, 形成的能带较窄, 原子能级与能带之间有简单的一一对应关系。但对于外层电子, 由于其电子轨道较大, 不同原子间电子波函

数就有较多的重叠,形成的能带就较宽。这时,原子能级与能带之间不一定有简单的一一对应关系,可能会出现能带的重叠。

12) Mott 相变:当原子间距较小时,不同原子的电子波函数交叠,形成公有化电子。即存在一个临界原子间距,或临界电子数密度,随着电子(原子)数密度的增大,或晶体体积的减小,当晶体中原子间距小于这一临界间距时,晶体将出现金属性质(能带交叠,能隙消失)。

13) 上面的讨论只考虑了处在不同格点原子相同原子态之间的相互作用,而没有考虑不同原子态之间有可能的相互作用,典型的例子是 Si, Ge 等金刚石结构的晶体:  $s$  态能级与  $p$  态能级相距较近,当他们组成晶体时会产生  $sp^3$  杂化,这种轨道是一种分子轨道,以此轨道构造 Bloch 函数得到与分子轨道相对应的能带。

## 5.6 Wannier 函数

1) 布洛赫函数中的  $\vec{k}$  通常限制在第一布里渊区,若不作此限制,布洛赫函数  $\psi_{n\vec{k}}$  ( $n$  用来标记能带) 可看作  $\vec{k}$  的周期函数  $\psi_{n,\vec{k}} = \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}_m}$ , 可以作傅里叶展开。

2)  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_m} a_n(\vec{r}, \vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$ , 其中  $a_n(\vec{r}, \vec{R}_m)$  称为 Wannier 函数。

3)  $a_n(\vec{r}, \vec{R}_m) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}_m)$ , 故应有  $a_n(\vec{r}, \vec{R}_m) = a_n(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ,

每个 Wannier 函数以一个格点为中心。

4) Wannier 函数的正交性:

$$\begin{aligned} \int a_n^*(\vec{r}, \vec{R}_m) a_{n'}(\vec{r}, \vec{R}_l) d\vec{r} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m - i\vec{k}' \cdot \vec{R}_l} \int \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_l)} \delta_{nn'} = \delta_{nn'} \delta_{ml} \end{aligned}$$

5) Wannier 函数与布洛赫函数等价,是不同表象。Wannier 函数是局域的。紧束缚近似是在近邻原子影响很小时用孤立原子波函数近似 Wannier 函数。

## 5.7 克勒尼希-彭尼模型

1) 1931 年 Kronig-Penney 一维方形势场是最早提出的周期势场模型,它由方型势阱势垒周期排列而成。势阱宽  $a$ , 势垒宽  $b$ , 因此晶体势的周期是:  $a + b = c$ , 势垒的高度是  $U_0$ 。

2) 由分区求解的衔接条件和布洛赫定理,可以解出  $E(k)$ , 出现能带。

## 5.8 超晶格

1) 超晶格材料是一种人工生长的周期性材料,即在原来自然晶体晶格的周期结构上叠加一个工周期。超晶格材料可分为组分超晶格和掺杂超晶格两类,研究比较多的是组分超晶格。组分超晶格是由不同的半导体薄膜材料形成的周期性结构,可以用 ABAB 来表示。

2) 一维超晶格:量子阱超晶格;二维超晶格:量子线超晶格;三维超晶格:量子点超晶格。

## 5.9 能带结构的计算方法

\* 用自由原子的轨道波函数作为传导电子波函数基础的方法 \*

1) 原胞法 (Cellular Method) Wigner-Seitz 1933: 求解运动方程时, 认为它只受到此原胞中离子势场的影响, 其它原胞中离子势场对 A 原胞中电子的影响可以忽略不计。要使求得的波函数满足布洛赫定理, WS 原胞边界上的对应点需满足一定条件, 这是求解过程中的边界条件。为了方便地处理周期性的要求, Wigner 和 Seitz 用相同体积的 WS 球代替实际原胞, 原胞内的势场也看成球对称的。计算结果表明波函数在离子实内振荡, 在此之外比较平坦, 这是边界条件的影响。

2) 缀加 (增广) 平面波法 (Augmented Plane Wave Method) Slater 1937: 从原胞法结果中发现晶体离子之间的广大区域里, 晶体势几乎没有变化, 因此考虑采用一种特殊的势重新求解——muffin-tin (糕模势): 在离子实处就是自由离子势, 在离子实外面严格是一个常数。故在离子实为波函数为平面波, 在离子实内波函数为孤立原子波函数。两部分解在离子实表面需连续衔接。由此得到的函数可能不满足布洛赫定理, 但可以通过线性组合来弥补。

3) 格林函数法 (Korring 1947, Kohn Rostoker 1954): 采用 “muffin-tin” 势, 但计算方法不同, 它不是根据物理情况选择基函数, 而是先把单电子运动方程化为积分方程, 再用散射方法求解能态, 并在计算中采取了格林函数方法。

\* 用自由电子平面波波函数作为传导电子波函数基础的方法 \*

4) 正交平面波法 (Orthogonalized Plane Wave Method) Herring 1940: 原子结合成固体过程中内层电子变化不大, 故主要关心价电子。在弱周期场近似中, 波函数由平面波叠加而成, 要使波函数在离子实附近有振荡的特点平面波的展开式中要有较多的频率成分, 因而收敛很慢。Herring 提出了 OPW 方法, 取波函数为平面波和紧束缚波函数的线性组合, 并要求与离子实内不同壳层紧束缚波函数正交, 从而自然地兼顾了波函数在离子实附近 (价电子与内层电子占据不同状态) 以及在离子之间应有的特征。

5) 赝势法 (Pseudopotentials) Harrison 1966: 赝势法是 1966 年由 Harrison 提出的, 是 OPW 法的一种推广。价电子波函数需与内层电子波函数正交, 这种由内层电子泡利排斥造成的对晶体势场的削弱是很大的, 导致晶体中的电子感受到的势场可以等价于一种弱的平滑势 (赝势), 电子的波函数就几乎是平面波 (赝波函数)。所以赝势法的基本精神是适当地选取一种平滑势, 波函数用少数平面波展开, 就可以使计算出的能带结构与实际晶体接近。赝势也从理论上回答了尽管在晶体中电子和离子的相互作用很强, 近自由电子模型在很多情形下仍十分成功的原因。

\* 密度泛函 \*

6) 密度泛函理论 (The density-function theory) Wolter kohn 1960: 沃尔特·科恩 (Walter Kohn) 就提出: 一个量子力学体系的能量仅由其电子密度所决定, 这个量比薛定谔方程中复杂的波函数要容易处理得多, 也就是说知道了分布在空间任意一点上的平均电子数就已经足够了, 没有必要再去考虑每一个单电子的运动行为。迭代过程为晶体结构和价电子电荷密度得到单电子势, 解单电子方程得到能态, 由所得所有占据能态计算电子密度, 用新的密度产生新的势, 检查原有电荷密度和势与新产生的电荷密度和势是否达到收敛标准, 若未达到, 则用新的势解单电子方程, 继续迭代。

## 5.10 能带对称性

\* 无自旋轨道耦合 \*

1) 点群空间对称:  $V(\hat{R}\vec{r}) = V(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= E_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \Rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\hat{R}\vec{r}}^2}{2m} + V(\hat{R}\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r}) &= E_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r})$$

从而  $\psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r})$  也是方程的解。由于  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ , 故

$$\psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}(\vec{r} + \vec{R})) = e^{i\vec{k} \cdot \hat{R}\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r}) = e^{i\hat{R}^{-1}\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r})$$

$$\psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r}) = \psi_{n,\hat{R}^{-1}\vec{k}}(\vec{r})$$

由于  $\psi_{n,\hat{R}^{-1}\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\hat{R}\vec{r})$  的能量本征值仍为  $E_n(\vec{k})$ , 故

$$E_n(\vec{R}\vec{k}) = E_n(\vec{k})$$

2) 时间反演对称:

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \Rightarrow & \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \end{aligned}$$

故  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  的复共轭  $\psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r})$  也是解, 而复共轭其实具有时间反演的意义:

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar} t} \\ t \rightarrow -t, & \quad \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, -t) = -i\hbar \frac{\partial \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, -t)}{\partial t} \\ & \quad \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) = i\hbar \frac{\partial \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t)}{\partial t} \end{aligned}$$

即  $\psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t)$  是时间反演对称的解,  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, -t) = \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar} t}$ 。而由于  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ , 故  $\psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r} + \vec{R}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r})$ , 也即

$$\psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) = \psi_{n,-\vec{k}}(\vec{r}), \quad E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$$

\* 自旋轨道耦合 \*

1) 运动电荷在电场中感受到的磁场为

$$\vec{B}_{eff} = \frac{\vec{E} \times \vec{P}}{2mc^2}$$

从而其哈密顿量为

$$\hat{H}_{so} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{eff} = \mu_B \hat{\vec{\sigma}} \cdot \vec{B}_{eff} = \mu_B \hat{\vec{\sigma}} \cdot \frac{1}{2mc^2} [\nabla V(\hat{r}) \times \hat{P}] = \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \hat{\vec{\sigma}} \cdot [\nabla V(\hat{r}) \times \hat{P}]$$

总哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{so} \\ \hat{H}_{so} &= \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \hat{\vec{\sigma}} \cdot [\nabla V(\hat{r}) \times \hat{P}] = -i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\vec{\sigma}} \cdot [\nabla V(\hat{r}) \times \nabla] \end{aligned}$$

2) 本征态是直积空间的态矢, 总可以作如下展开:

$$\psi_{n,\vec{k},\chi}(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} = \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r})|\uparrow\rangle + \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r})|\downarrow\rangle$$

其中  $\chi$  是和自旋空间有关的量子数, 但不是自旋, 自旋此时不是好量子数。本征方程为

$$\hat{H} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} = E_{n,\chi}(\vec{k}) \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) - i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma} \cdot [\nabla V(\vec{r}) \times \vec{\nabla}] \right\} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} = E_{n,\chi}(\vec{k}) \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

3) 若采用紧束缚近似, 布洛赫函数可写为:

$$\psi_{n,\vec{k},\chi}(\vec{r}) = \sum_j \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j)}}{\sqrt{N}} \sum_i \left\{ c_{i,\uparrow}(\vec{k}) \begin{bmatrix} \alpha_i(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{d}_i) \\ 0 \end{bmatrix} + c_{i,\downarrow}(\vec{k}) \begin{bmatrix} 0 \\ \beta_i(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{d}_i) \end{bmatrix} \right\}$$

其中  $i$  遍历原胞中的原子。在原子能级中, 自旋轨道哈密顿量为

$$H_{\text{so}} = -i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma} \cdot [\nabla V(\vec{r}) \times \nabla] = \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\sigma} \cdot [\hat{r} \times \hat{P}] = \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\sigma} \cdot \hat{L}$$

对于每个原子能级, 总角动量是好量子数, 此时  $\chi$  可取为  $J_z$ 。

4) 旋转对称性

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\hat{S}\vec{r}) - i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma} \cdot [\nabla_{\hat{S}\vec{r}} V(\hat{S}\vec{r}) \times \nabla_{\hat{S}\vec{r}}] \right\} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} = E_{n,\chi}(\vec{k}) \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} \\ \Rightarrow & \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) - i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma} \cdot \hat{S} [\nabla V(\vec{r}) \times \nabla] \right\} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} = E_{n,\chi}(\vec{k}) \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

先将  $\hat{S}$  考虑为算符。由于泡利阵满足  $\hat{\sigma} \cdot \hat{n}|n\pm\rangle = \sigma_n|n\pm\rangle = \pm|n\pm\rangle$ , 从而

$$\begin{aligned} \hat{S}\sigma_n\hat{S}^{-1}\hat{S}|n\pm\rangle &= \pm|\hat{S}n\rangle \\ \Rightarrow \hat{S}\sigma_n\hat{S}^{-1} &= \sigma_{\hat{S}n} \end{aligned}$$

故上式可化为

$$\begin{aligned} \hat{S}^{-1} \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) - i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma} \cdot \hat{S} [\nabla V(\vec{r}) \times \nabla] \right\} \hat{S} \hat{S}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} &= E_{n,\chi}(\vec{k}) \hat{S}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} \\ \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) - i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma} \cdot [\nabla V(\vec{r}) \times \nabla] \right\} \hat{S}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} &= E_{n,\chi}(\vec{k}) \hat{S}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

从而  $\hat{S}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix}$  也是方程的解, 考虑平移

$$\hat{S}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}(\vec{r} + \vec{R}_m)) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}(\vec{r} + \vec{R}_m)) \end{bmatrix} = e^{\hat{S}^{-1}\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \hat{S}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix}$$



由此可知

$$\begin{aligned}\psi_{n,\vec{k},\chi}(\vec{r}) &= \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \\ \psi_{n,\hat{S}^{-1}\vec{k},\chi'}(\vec{r}) &= \hat{S}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\hat{S}\vec{r}) \end{bmatrix} \\ E_{n,\chi'}(\hat{S}^{-1}\vec{k}) &= E_{n,\chi}(\vec{k})\end{aligned}$$

5) 空间反演与上面推导类似, 当体系具有空间反演对称性时,  $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$ , 容易证明

$$\begin{aligned}\psi_{n,\vec{k},\chi}(\vec{r}) &= \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \\ \psi_{n,-\vec{k},\chi}(\vec{r}) &= \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(-\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(-\vec{r}) \end{bmatrix} = \psi_{n,\vec{k},\chi}(-\vec{r}) \\ E_{n,\chi}(-\vec{k}) &= E_{n,\chi}(\vec{k})\end{aligned}$$

其中  $\chi$  是和自旋空间有关的量子数, 若取为  $J_z$  则反演不变。

6) 时间反演, 作  $t \rightarrow -t$  并取共轭得到

$$\begin{aligned}& \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) + i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma}^* \cdot [\nabla V(\vec{r}) \times \nabla] \right\} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \\ \beta_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \end{bmatrix} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \\ \beta_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \end{bmatrix} \\ & (-i\hat{\sigma}_y) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) + i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma}^* \cdot [\nabla V(\vec{r}) \times \nabla] \right\} (i\hat{\sigma}_y) (-i\hat{\sigma}_y) \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \\ \beta_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \end{bmatrix} \\ & = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (-i\hat{\sigma}_y) \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \\ \beta_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \end{bmatrix} \\ & \Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) - i \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \hat{\sigma} \cdot [\nabla V(\vec{r}) \times \nabla] \right\} \begin{bmatrix} -\beta_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \\ \alpha_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \end{bmatrix} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} -\beta_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \\ \alpha_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, -t) \end{bmatrix}\end{aligned}$$

其中用到了泡利阵的性质:

$$(-i\hat{\sigma}_y)\hat{\sigma}^*(i\hat{\sigma}_y) = \hat{\sigma}_y(\hat{\sigma}_x\hat{x} - \hat{\sigma}_y\hat{y} + \hat{\sigma}_z\hat{z})\hat{\sigma}_y = \hat{\sigma}_y(i\hat{\sigma}_z\hat{x} - \hat{y} - i\hat{\sigma}_x\hat{z}) = -(\hat{\sigma}_x\hat{x} + \hat{\sigma}_y\hat{y} + \hat{\sigma}_z\hat{z}) = -\hat{\sigma}$$

由上可得  $-i\hat{\sigma}_y\psi_{n,\vec{k},\chi}^*(\vec{r}) = \begin{bmatrix} -\beta_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \\ \alpha_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \end{bmatrix}$  也是本征态, 由平移可得此态的平移量子数为  $-\vec{k}$ 。考虑直积空

间中  $\sigma_n$  的本征态, 它一定可以写为  $\begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix}$  的形式, 但不一定是哈密顿量的本征矢, 此时

$$\begin{aligned}& \hat{\sigma} \cdot \hat{n} \left[ -i\hat{\sigma}_y \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \right]^* = -i \left[ -\hat{\sigma}^* \cdot \hat{n} \hat{\sigma}_y \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \right]^* \\ & = -i \left[ -\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}^* \cdot \hat{n} \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_y \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \right]^* = -i \left[ \hat{\sigma}_y \hat{\sigma} \cdot \hat{n} \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \right]^* \\ & = -i \left[ \hat{\sigma}_y \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \right]^* = -1 \left[ -i\hat{\sigma}_y \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \right]^*\end{aligned}$$

从而  $-i\hat{\sigma}_y \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix}^*$  对应着自旋反号的本征态。 $\chi$  取为  $J_z$  时, 由上证明  $-i\hat{\sigma}_y \psi_{n,\vec{k},\chi}^*(\vec{r})$  对应的本征态的  $\chi$  量子数为  $\psi_{n,\vec{k},\chi}(\vec{r})$  的反号, 从而

$$\begin{aligned} \psi_{n,\vec{k},\chi}(\vec{r}) &= \begin{bmatrix} \alpha_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \beta_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{bmatrix} \\ \psi_{n,-\vec{k},-\chi}(\vec{r}) &= -i\hat{\sigma}_y \psi_{n,\vec{k},\chi}^*(\vec{r}) = \begin{bmatrix} -\beta_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \\ \alpha_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \end{bmatrix} \\ E_{n,-\chi}(-\vec{k}) &= E_{n,\chi}(\vec{k}) \end{aligned}$$

一个特例是, 当不考虑自旋轨道耦合时,  $\chi$  可取为  $S_z$  量子数。

## 6 布洛赫电子

### 6.1 Bloch 电子的描述

1) 晶体中的电子的本征能量和本征函数都不同于自由电子, 在外场中的行为也完全不同, 它们被称为 Bloch 电子。

2) 晶体中的电子在外场中时可以用单电子近似求解, 也可以把晶体中的电子当成在外场中的某种准经典粒子求解。

3) 在外场较弱且恒定, 不考虑电子在不同能带间的跃迁, 不考虑电子的衍射、干涉及碰撞时, 可以用本征函数 Bloch 波组成波包, 把晶体中的电子当作准经典粒子来处理。

4) 准经典粒子需有确定的位置, 这可以通过波包来描述。一维情况下有  $\psi_k(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} u_k(x)$

$$\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \frac{\mu k}{2}}^{k_0 + \frac{\mu}{2}} e^{i(kx - \omega t)} u_k(x) dk \approx u_{k_0}(x) \int_{k_0 - \frac{\mu_0}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i(kx - \alpha x)} dk$$

$$k = k_0 + \xi \quad \omega(k) \approx \omega_0 + \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} \xi$$

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= u_{k_0}(x) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\frac{\mu}{2}}^{\frac{\mu}{2}} \exp \left\{ i \left[ x - \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t \right] \xi \right\} d\xi \\ &= u_{k_0}(x) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \cdot \frac{2 \sin \left\{ \frac{\Delta k}{2} \left[ x - \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t \right] \right\}}{x - \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t} \end{aligned}$$

其中保留了一阶小量。可以看出波包有一个速度  $\left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0}$ 。更一般的, 有

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

其中  $n$  标记能带。

5) 由功能关系,  $\vec{F} \cdot \vec{v} = dE = \nabla_{\vec{k}} E \cdot d\vec{k}$ ,  $\left( \vec{F} - \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \right) \cdot \vec{v} = 0$ , 从而在平行于速度的方向上, 括号内两项分量相等。

6) 可以证明, 在垂直于速度的方向上, 两者也是相等的, 事实上, 当力  $\vec{F}$  是由其他粒子引起的时, 在总哈密顿量中加入粒子对应的项, 由准动量守恒可知, 有  $\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$  成立; 而对于受力的晶体中的电子而言, 电子受力与相应动量改变的关系应当与产生这种力的源头无关, 故

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

输运章节会比较严格地证明波包在电磁场下的运动。

7) 倒有效质量张量:

$$a_{\alpha} = \frac{dv_{\alpha}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\beta=1}^3 \frac{dk_{\beta}}{dt} \frac{\partial}{\partial k_{\beta}} \left( \frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta=1}^3 F_{\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}}$$

$$\left[ \frac{1}{m^*} \right]_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}}$$

8) 偏导可以交换次序, 故倒有效质量张量是实对称张量, 可以正交相似对角化, 我们可以选出主轴使得

$$\left[ \frac{1}{m^*} \right]_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \delta_{\alpha\beta}$$

9) 可以看出有效质量在能带底为正数, 能带顶为负数; 在能量变化平缓的时候大, 在能量变化剧烈的地方小。有效质量的大小还可以通过这种方式理解: 能量变化平缓说明能级展宽小, 电子局域化程度高, 有效质量大; 能量变化剧烈说明能级展宽大, 电子公有化程度高, 有效质量小。

10) 有效质量的作用在于它概括了晶体内部周期场作用 (把这个作用用有效质量代替), 从而方便地确定外场力的影响。

11) 合力对电子的作用为

$$a_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 F_{\beta} \left[ \frac{1}{m^*} \right]_{\alpha\beta} = (F_{\alpha} + F_{\alpha}^{lattice}) \frac{1}{m}$$

大致可以认为, 当电子从外场获得的动量大于电子传递给晶格的动量时, 有效质量  $m^* > 0$ , 反之, 当电子从外场获得的动量小于电子传递给晶格的动量时,  $m^* < 0$ , 当电子从外场获得的动量全部传递给晶格时,  $m^* \rightarrow \infty$ 。

12) 有效质量很大时, 称为重费米子。

## 6.2 布洛赫电子在恒定电场下的运动

1) 由  $\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$  可知, 电子在  $k$  空间中匀速运动。由于  $\vec{k}$  的取值限定在第一布里渊区, 故电子实际是在  $\vec{k}$  空间中作匀速且循环往复的运动。

2) 在实空间中, 一方面, 由  $\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$  以及电子在  $k$  空间中的运动可知, 电子在实空间中也为周期振荡; 另一方面, 由于电子被考虑为波包, 有较确定的位置, 若在实空间中每个位置上都定义能带 (能级), 由于静电势的存在, 在能量随位置变化关系图中, 同一能带 (能级) 会随位置坐标发生倾斜, 如图 8 所示。可以看出, 某一能带和特定的空间区域相关联, 若不考虑带间跃迁, 电子将在某一区域内来回振荡, 与  $k$  空间导出的结论相同。

3) 由于有恒定电场时, 某一能带和特定的空间区域相关联, 故带间跃迁某种程度上可以看作实空间的势垒隧穿。

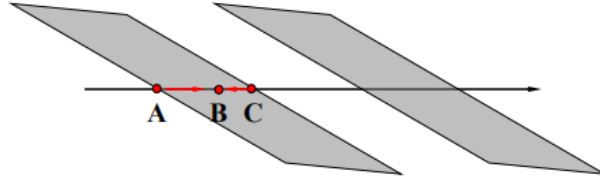


图 8: 能带倾斜

4) 上述振荡称为布洛赫振荡, 实际很难观察到, 因为电子在运动过程中不断受到声子、杂质和缺陷的散射。要观察到布洛赫振荡, 要求相邻两次散射(碰撞)间的平均时间间隔与布洛赫振荡周期大致相等。

### 6.3 导体、绝缘体和半导体

1) 满带电子不导电: 所有能态都被占满, 总电流相加为 0。

2) 未占满带电子导电——导带: 能态未被占满, 在无散射的情况下, 加恒定电场后产生布洛赫振荡, 没有宏观电流; 在有散射情况下, 能态占据稳定在某种不对称分布,  $J = -e \sum_k v_k / V$  不为 0, 有宏观电流。

3) 空穴: 若在已有稳定不对称分布基础上再填入一个  $\vec{k}$  态电子变为满带, 此时  $I(\vec{k}) + (-e)v(\vec{k}) = 0$ ,  $I(\vec{k}) = ev(\vec{k})$ , 即相当于一个带正电的粒子运动造成电流; 这里的  $I(\vec{k})$  是假设散射后的稳定电流, 对于未假设稳定的  $I(\vec{k})$  同样有  $I(\vec{k}) = ev(\vec{k})$ , 故

$$\frac{d}{dt}I(\vec{k}) = e \frac{d}{dt}v(\vec{k}) = -\frac{e^2}{m^*}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = \frac{e^2}{|m^*|}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

最后一步考虑了能带顶的有效质量小于 0。从而近满带导电可以看成是带正电、具有正有效质量的粒子运动带来的电流, 这种虚构的粒子称为空穴, 代表近满带中所有电子的集体行为。

4) 电子导电性: 导带底有少量电子所产生的导电性; 空穴导电性: 满带中缺少一些电子所产生的导电性。引入空穴后可以解释正负霍尔系数的问题。

5) 导电能力的分类: 非导体: 只有满带和空带; 导体: 在满带和空带间还有部分填充的导带; 半导体: 禁带宽度较窄; 绝缘体: 禁带宽度较宽; 半金属: 介于金属和半导体之间。

6) 半导体电阻率随温度升高而降低, 这是由于载流子增加; 金属电阻率随温度升高而升高, 这是由于载流子大致不变但散射增加。

### 6.4 布洛赫电子在恒定磁场下的运动

1) 磁场中运动方程:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{v} \times \vec{B} = -e \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \times \vec{B}$$

$\vec{k}$  的变化垂直于能量梯度, 故  $\vec{k}$  在等能面内。而同时  $\vec{k}$  的变化又垂直于  $\vec{B}$ , 故在恒定磁场中, 布洛赫电子在  $\vec{k}$  空间中沿着垂直于磁场的面与等能面的交线运动, 电子不会从磁场中吸收能量。

2) 回旋周期和回旋圆频率为:

$$T = \oint \frac{d\vec{k}}{|\dot{\vec{k}}|} = \frac{\hbar}{eB} \oint \frac{|d\vec{k}|}{|v_{\perp}|}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi eB}{\hbar \oint \frac{|\vec{k}|}{|v_{\perp}|}}$$

3) 对于自由电子,  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , 代入可以得到  $\omega_c = \frac{eB}{m}$ 。事实上对于球对称等能面,  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ , 回旋频率为  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ 。

4) 对于等能面是椭球面的情形, 假设在主轴坐标系中,

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*} \right)$$

直接代入求解磁场中的运动方程:

$$f_x = -qB(v_y \gamma - v_z \beta)$$

$$f_y = -qB(v_z \alpha - v_x \gamma)$$

$$f_z = -qB(v_x \beta - v_y \alpha)$$

$$m_x^* \frac{dv_x}{dt} + qB(v_y \gamma - v_z \beta) = 0$$

$$m_y^* \frac{dv_y}{dt} + qB(v_z \alpha - v_x \gamma) = 0$$

$$m_z^* \frac{dv_z}{dt} + qB(v_x \beta - v_y \alpha) = 0$$

将试探解  $\vec{v} = \vec{v}_0 e^{i\omega t}$  代入, 得到一个非零解行列式为零条件:

$$\begin{vmatrix} i\omega_c & \frac{qB}{m_x^*} \gamma & -\frac{qB}{m_x^*} \beta \\ -\frac{qB}{m_y^*} \gamma & i\omega_c & \frac{qB}{m_y^*} \alpha \\ \frac{qB}{m_z^*} \beta & -\frac{qB}{m_z^*} \alpha & i\omega_c \end{vmatrix} = 0$$

可以得到  $\omega_c = qB/m^*$ , 其中  $m^*$  为:

$$\frac{1}{m^*} = \sqrt{\frac{m_x^* \alpha^2 + m_y^* \beta^2 + m_z^* \gamma^2}{m_x^* m_y^* m_z^*}}$$

$m^*$  称为回旋共振有效质量,  $\alpha, \beta, \gamma$  为磁场方向与三个轴的夹角。

## 6.5 朗道能级

1) 考虑磁场中的自由电子气, 设磁场为  $\vec{B} = (0, 0, B)$ , 取朗道规范  $\vec{A} = (-By, 0, 0)$ , 则电子哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} + q\hat{A})^2}{2m} = \frac{1}{2m} [(\hat{p}_x - qBy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2]$$

哈密顿量显然和  $\hat{p}_x, \hat{p}_z$  对易, 故可设波函数为

$$\psi(x, y, z) = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_z z)} \phi(y)$$

则薛定谔方程变为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2m} (p_x + qBy)^2 + \frac{1}{2m} p_z^2 \right] \phi(y) = E \phi(y)$$

作变量代换可得

$$\xi = y + \frac{p_x}{qB}$$

$$\omega = \frac{qB}{m}$$

$$E' = E - \frac{p_z^2}{2m}$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 \xi^2 \right] \phi(\xi) = E' \phi(\xi)$$

显然方程的解为厄米多项式乘上指数衰减因子。本征值为  $E = \frac{p_z^2}{2m} + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, n \in N$ 。

2) 对于无界电子气, 朗道能级是无穷简并的, 参见 qm 小结。对于有界系统, 可以由一种巧妙的方式求得简并度。设电子运动范围为  $[0, L_x] \times [0, L_y] \times [0, L_z]$ , 则  $k_x = \frac{2\pi n}{L_x}$ ,  $p_x = \frac{\hbar 2\pi n}{L_x} = \frac{n\hbar}{L_x}$ 。y 方向的波函数是以  $-\frac{p_x}{qB}$  为中心的谐振子的解。不同的  $p_x$  量子数有不同位置的波函数, 由于泡利不相容原理,  $L_y$  长度上可以占据的电子态有限。简并度为

$$N = \frac{L_y}{\Delta p_x / qB} = \frac{qB}{h} L_x L_y$$

3) 对于晶体中的电子, 一般可以将质量换为有效质量来进行计算。

4) 简并度还可以通过其他方法得到。当取对称规范时,  $\vec{A} = (-\frac{yB}{2}, \frac{xB}{2}, 0)$ , 此时可以解出 (参见 qm 小结)

$$\psi \sim \left( \frac{z}{l_B} \right)^m e^{-|z|^2/4l_B^2}, \quad |\psi|^2 \sim \left( \frac{r}{l_B} \right)^{2m} e^{-r^2/2l_B^2}, \quad m \in N$$

其中  $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ ,  $z = x - iy$ 。  $|\psi|^2$  对  $r$  求导, 可以发现极值位于  $r = \sqrt{2m}l_B$  处。故可以认为, 每隔  $\Delta r^2 = 2l_B^2$  分布一个态。从而对于有限面积的区域, 有简并度

$$N = \frac{R^2}{2l_B^2} = \frac{\pi R^2}{h/qB} = \frac{qB}{h} S$$

与前述结果相同, 但这里并未用到周期性条件。

5) 带电粒子在磁场中的经典运动是圆周运动。

$$x(t) = X - R \sin(\omega_B t + \phi) \quad y(t) = Y + R \cos(\omega_B t + \phi)$$

其中  $X, Y$  为圆心坐标。在量子力学中考虑如下观测量

$$X = x(t) + R \sin(\omega_B t + \phi) = x - \frac{\dot{y}}{\omega_B} = x - \frac{p_y}{m\omega_B}$$

$$Y = y(t) - R \cos(\omega_B t + \phi) = y + \frac{\dot{x}}{\omega_B} = y + \frac{p_x}{m\omega_B}$$

容易验证此时有

$$i\hbar \dot{X} = [X, H] = 0, \quad i\hbar \dot{Y} = [Y, H] = 0$$

这对应于经典轨迹中粒子绕着不动的圆心旋转。

## 6.6 测量电子有效质量的方法

- 1) 电子比热
- 2) 回旋共振
- 3) 角分辨光电子能谱

## 7 费米面态密度相关现象

### 7.1 能态密度

1) 采用有效质量近似时, 导带底价带顶的态密度为

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2|m^*|}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_C - E)^{\frac{1}{2}}$$

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2|m^*|}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_V)^{\frac{1}{2}}$$

### 7.2 费米面

1) 由时间反演对称  $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$  由

$$\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|_{\vec{k}} = -\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|_{-\vec{k}} = -\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|_{-\vec{k}+\vec{G}}$$

再由体系的其他对称性, 一般会得出在布里渊区边界上  $\frac{\partial E}{\partial k_{\perp}} = 0$ , 即等能面与布里渊区边界垂直。

2) 费米面偏离球面是由于晶格势场的影响。通常来说, 碱金属的费米面基本是一个球面, 铜分族的费米面是一个向布里渊边界伸出 8 个脖子的球面, 碱土金属和锌分族的费米面跨越一、二布里渊区, 过渡金属由于 4s 和 3d 电子轨道的交迭, 费米能级落在 d 带内, 其费米面不能再从自由电子模型的费米面略加修正而得到。

### 7.3 顺磁磁化率

1) 顺磁性: 电子具有一个自旋磁矩:  $\mu_B$ , 无外磁场时, 自由电子磁矩取向是混乱的, 金属没有宏观磁矩, 但施加外磁场后, 电子磁矩就有趋于外场的趋势, 以至金属在外磁场方向显示出宏观磁矩。

2) 考虑  $T \rightarrow 0$ , 当  $\vec{B} = 0$  时, 由于电子自旋方向相反的两种取向的几率相等, 所以, 整个系统不显示磁性, 即  $\vec{M} = 0$ ; 当  $B \neq 0$  时, 自旋磁矩在磁场中的取向能为  $-\vec{\mu}_B \cdot \vec{B} = \pm \mu_B B$ , 这导致两种自旋电子的能级图发生移动, 相应的费米能相差  $2\mu_B B$ , 故电子的填充情况要重新调整, 即有一部分电子从自旋磁矩反平行于 B 转到平行于 B 的方向, 最后使两边的费米能相等。

3) 由于  $\mu_B B \ll E_F^0$ , 自旋改变的只是费米面附近的电子, 自旋改变的电子数为  $N' = \frac{1}{2} N(E_F^0) \mu_B B$ , 产生的总磁矩为  $M = N' 2\mu_B = N(E_F^0) \mu_0 \mu_B^2 B$ , 即  $M = \chi_0 H$ 。  $\chi_0$  数值很小且与温度基本无关。这被称为泡利顺磁性。

### 7.4 德哈斯范阿尔芬效应

1) 磁化率随磁场的倒数作周期振荡的现象称为 De Haas — Van Alphen 效应。后来人们发现金属的电导率、比热等物理量在低温强磁场中也有类似的振荡现象。

2) 二维和三维朗道能级填充示意如图 9 所示。周期性出现的原因是自由电子费米面在朗道能级的不同位置时, 系统的能量有周期形的变化。

3) 之前得到的朗道能级的简并度是无自旋粒子的简并度, 如果不考虑塞曼劈裂, 电子的朗道能级简并度应乘上 2, 故

$$N_L = \frac{2qB}{h} S = \frac{qB}{\pi \hbar} B$$

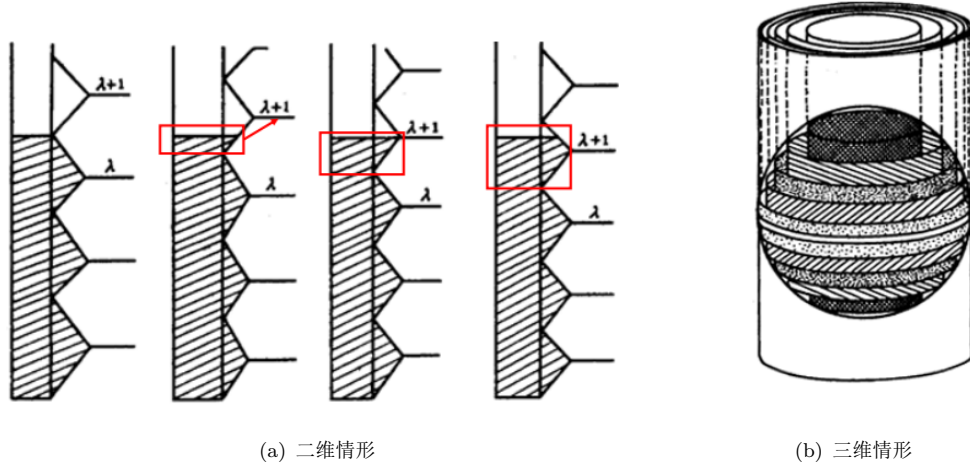


图 9: 朗道能级填充

能量变化一个周期对应着

$$\lambda \frac{Se}{\pi \hbar} B_1 = (\lambda + 1) \frac{Se}{\pi \hbar} B_2 = N_0$$

$$\Delta \frac{1}{B} = \frac{1}{B_2} - \frac{1}{B_1} = \frac{Se}{\pi \hbar N_0}$$

其中  $N_0$  为电子个数。由于对二维电子气

$$N_0 = SN(E) \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = 2 \frac{S}{4\pi^2} S_F$$

故有

$$\Delta \frac{1}{B} = \frac{Se}{\pi \hbar N_0} = \frac{2\pi e}{\hbar S_F}$$

$S_F$  为费米圆面积。

4) 磁场改变, 圆柱面 (圆环) 与费米面不断相切造成系统能量周期形变化, 当费米面不止一处可以与圆柱面相切时, 磁场倒数的周期取决于不同位置处截面圆的面积。最终的振荡是不同频率振荡的叠加。

## 8 输运性质

### 8.1 Bloch 电子的性质

1) 周期性边界下哈密顿量  $\mathcal{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ ,  $V(\vec{r} + \vec{R}_l) = V(\vec{r})$ , 平移算符满足  $\hat{T}(\vec{R}_l) f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}_l)$ ,  $[\hat{T}(\vec{R}_l), \mathcal{H}_0] = 0$ , 电子的本征波函数是 Bloch 函数  $\mathcal{H}_0 |\psi_{n\vec{k}}\rangle = \varepsilon_n(\vec{k}) |\psi_{n\vec{k}}\rangle$ ,  $\hat{T}(\vec{R}_l) |\psi_{n\vec{k}}\rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} |\psi_{n\vec{k}}\rangle$ 。坐标表象下的波函数写为  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_n(\vec{r})$ , 其中  $n$  为能带指标,  $\vec{k}$  是平移算符本征值指标。  $\psi_{n\vec{k}}$  和  $u_{n\vec{k}}$  分别满足  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ ,  $u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_l) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 。

2) 设  $\vec{G}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$  为倒格矢, 平移算符作用到  $|\psi_{n\vec{k}+\vec{G}_m}\rangle$  上结果为

$$\hat{T}(\vec{R}_l) |\psi_{n\vec{k}+\vec{G}_m}\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{G}_m) \cdot \vec{R}_l} |\psi_{n\vec{k}+\vec{G}_m}\rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} |\psi_{n\vec{k}+\vec{G}_m}\rangle$$

于是  $|\psi_{n\vec{k}+\vec{G}_m}\rangle = |\psi_{n\vec{k}}\rangle$ ,  $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G}_m)$ ,  $\vec{k}$  的取值限制在第一布里渊区。



3) 从  $|\psi_{n\vec{k}}\rangle$  满足的方程可以推导出  $|u_{n\vec{k}}\rangle$  的本征方程

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 |\psi_{n\vec{k}}\rangle &= \left[ \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |u_{n\vec{k}}\rangle = \left[ \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |u_{n\vec{k}}\rangle \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[ \frac{(\hbar\vec{k} - i\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] |u_{n\vec{k}}\rangle \\ &= \varepsilon_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |u_{n\vec{k}}\rangle \\ \varepsilon_n(\vec{k}) |u_{n\vec{k}}\rangle &= \left[ \frac{(\hbar\vec{k} - i\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] |u_{n\vec{k}}\rangle = \mathcal{H}_0(\vec{k}) |u_{n\vec{k}}\rangle\end{aligned}$$

其中  $\mathcal{H}_0(\vec{k})$  为

$$\mathcal{H}_0(\vec{k}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \mathcal{H}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$\mathcal{H}_0(\vec{k})$  可以理解为哈密顿量和平移算符同时对角化后, 相应平移算符不可约表示上的哈密顿量矩阵块。

4)  $\vec{k}$  平移一个倒格矢后  $|\psi_{n\vec{k}}\rangle$  不变, 但  $|u_{n\vec{k}}\rangle$  会发生变化, 显然  $|u_{n\vec{k}+\vec{G}_m}\rangle = e^{-i\vec{G}_m\cdot\vec{r}} |u_{n\vec{k}}\rangle$ , 这说明两者之间相差一个规范变换。反映到哈密顿量上, 这就是

$$\begin{aligned}\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G}) u_{n\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= \mathcal{H}(\vec{k} + \vec{G}) u_{n\vec{k}+\vec{G}} \\ &= \left[ \frac{(\hbar\vec{k} + \hbar\vec{G} - i\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}+\vec{G}} \\ &= \left[ \frac{(\hbar\vec{k} + \hbar\vec{G} - i\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \left[ \frac{(\hbar\vec{k} - i\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \varepsilon_n(\vec{k}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

5)  $\vec{k}$  作为离散变量和近似为连续变量时, 求和与积分有如下关系

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint f(\vec{k}) d^3\mathbf{k} = \int f(\vec{k}) d\vec{k}$$

其中, 第二个等号使用了周期性边界, 最后一个等号是简记。

5) 周期形边界带来  $\delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$  和  $\delta(\vec{k} - \vec{k}')$  函数

$$\begin{aligned}\sum_i e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} &= \sum_{i_1=0}^{N_1-1} \sum_{i_2=0}^{N_2-1} \sum_{i_3=0}^{N_3-1} \exp \left[ i2\pi \left( \frac{i_1 l_1}{N_1} + \frac{i_2 l_2}{N_2} + \frac{i_3 l_3}{N_3} \right) \right] \\ &= \frac{1 - e^{i2\pi N_1 l_1 / N_1}}{1 - e^{i2\pi l_1 / N_1}} \frac{1 - e^{i2\pi N_2 l_2 / N_2}}{1 - e^{i2\pi l_2 / N_2}} \frac{1 - e^{i2\pi N_3 l_3 / N_3}}{1 - e^{i2\pi l_3 / N_3}} \\ &= N_1 \delta_{l_1, 0} N_2 \delta_{l_2, 0} N_3 \delta_{l_3, 0} = N \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}\end{aligned}$$

由  $\delta(\vec{k} - \vec{k}')$  的泛函性质, 它应当具有一个系数  $\frac{(2\pi)^3}{V}$  来抵消积分中的系数, 故

$$\delta_{\vec{k}, \vec{k}'} = \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\vec{k} - \vec{k}') = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$$

最后一个等号是简记。

6)  $n, \vec{k}$  是好量子数, 态矢有正交归一性。利用  $\delta$  函数可以将其写为  $u_{n\vec{k}}$  的关系式

$$\begin{aligned}\delta_{n'n}\delta_{\vec{k}'\vec{k}} &= \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \int_V d\vec{r} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \sum_i \int_{\Omega} d\vec{r} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r} + \vec{R}_i) u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_i) \\ &= \sum_i e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} \int_{\Omega} d\vec{r} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= N\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \int_{\Omega} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}\end{aligned}$$

其中  $\Omega$  是原胞的体积。第二个等号之后积分在单个原胞内进行, 因为  $u_{n\vec{k}}$  是原胞内的周期函数。

7) Bloch 电子的力学量期望值: 动量

$$\begin{aligned}\langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle &= \int \psi_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) (-i\hbar\nabla_{\vec{r}}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) [-i\hbar\nabla_{\vec{r}}] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [\hbar\vec{k} - i\hbar\nabla_{\vec{r}}] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \hbar\vec{k} \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \Rightarrow \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \delta_{nn'}\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \\ &\quad + \sum_l e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_l} \int_{\Omega} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) (-i\hbar\nabla_{\vec{r}}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \hbar\vec{k}\delta_{nn'}\delta(\vec{k}-\vec{k}') + \delta(\vec{k}-\vec{k}') \mathbf{P}_{n'n}(\vec{k})\end{aligned}$$

其中  $\mathbf{P}_{n'n}(\vec{k})$  的定义如下:

$$\mathbf{P}_{n'n}(\vec{k}) = \int_{\Omega} u_{n'\vec{k}}^*(\vec{r}) (-i\hbar\nabla_{\vec{r}}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

前式说明动量等于准动量加上高频修正:

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{\hbar\vec{k}}{m} + \frac{\mathbf{P}_{nn}(\vec{k})}{m}$$

8) Bloch 电子的力学量期望值: 位矢

$$\begin{aligned}\langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle &= \int \psi_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) (-i\nabla_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) \left\{ -i\nabla_{\vec{k}} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \right] + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [i\nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})] \right\} d\vec{r} \\ &= \delta_{nn'} (-i\nabla_{\vec{k}}) \delta(\vec{k}-\vec{k}') + \delta(\vec{k}-\vec{k}') \int_{\Omega} u_{n'\vec{k}}^*(\vec{r}) (i\nabla_{\vec{k}}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \delta_{nn'} \left[ -i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] \delta(\vec{k}-\vec{k}') + (1 - \delta_{nn'}) \delta(\vec{k}-\vec{k}') \mathcal{X}_{n'n}(\vec{k})\end{aligned}$$

其中

$$\mathcal{X}_{n'n}(\vec{k}) = \int_{\Omega} u_{n'\vec{k}}^*(\vec{r}) (i\nabla_{\vec{k}}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$\mathcal{A}_n$  为 Berry 联络。

$$\mathcal{A}_n(\vec{k}) = \mathcal{X}_{nn}(\vec{k}) = \int_{\Omega} u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) (i\nabla_{\vec{k}}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = \mathcal{A}_n^*(\vec{k})$$

## 8.2 Bloch 波包输运

1) 在计算波包的时间导数之前, 我们证明  $\mathcal{X}_{n'n}(\vec{k}), P_{n'n}(\vec{k})$  之间的关系

$$[\vec{p}, \vec{r}] = -i\hbar \Rightarrow -i\hbar \frac{\vec{p}}{m} = [\mathcal{H}_0, \vec{r}] = \left[ \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}), \vec{r} \right]$$

$$\begin{aligned} -i\frac{\hbar}{m} \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle &= \langle \psi_{n'\vec{k}'} | [\mathcal{H}_0, \vec{r}] | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \mathcal{H}_0 \vec{r} - \vec{r} \mathcal{H}_0 | \psi_{n\vec{k}} \rangle \\ &= \left[ \varepsilon_{n'}(\vec{k}') - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle - \frac{i\hbar}{m} \left[ \hbar \vec{k} \delta_{nn'} \delta(\vec{k}' - \vec{k}) + P_{n'n}(\vec{k}) \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \right] \\ &= \left[ \varepsilon_{n'}(\vec{k}') - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] \left\{ \delta_{nn'} \left[ -i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] \delta(\vec{k}' - \vec{k}) + (1 - \delta_{nn'}) \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \mathcal{X}_{n'n}(\vec{k}) \right\} \\ &= \delta_{n'n} \left( -i\nabla_{\vec{k}} \left\{ \left[ \varepsilon_{n'}(\vec{k}') - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \right\} \right) \Rightarrow 0 \\ &\quad + \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \left( i\nabla_{\vec{k}} \left[ \varepsilon_{n'}(\vec{k}') - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] \Rightarrow i\delta(\vec{k} - \vec{k}') \hbar \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \\ &\quad + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \left[ \varepsilon_{n'}(\vec{k}') - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] \Rightarrow 0 \\ &\quad + (1 - \delta_{nn'}) \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \left[ \varepsilon_{n'}(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] \mathcal{X}_{n'n}(\vec{k}) \end{aligned}$$

代入  $\langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle$  可得

$$\mathcal{X}_{n'n}(\vec{k}) = \frac{-i\hbar P_{n'n}(\vec{k})}{m \left( \varepsilon_{n'}(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k}) \right)}$$

当能级非简并且能隙较大时,  $\mathcal{X}_{n'n} \approx 0$ 。此时

$$\langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \approx \delta_{nn'} \left[ -i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] \delta(\vec{k} - \vec{k}')$$

2) 波包和波包中心波矢满足

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \sum_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}(t) |\psi_{n\vec{k}}\rangle, \quad 1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{n\vec{k}} |g_{n\vec{k}}|^2, \quad \vec{k} |\psi_{n\vec{k}}\rangle = \vec{k} |\psi_{n\vec{k}}\rangle \\ \vec{k}_c(t) &= \langle \Psi(t) | \vec{k} | \Psi(t) \rangle = \sum_{n\vec{k}} |g_{n\vec{k}}(t)|^2 \vec{k}, \quad \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{k} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \vec{k} \delta_{nn'} \delta_{\vec{k}'\vec{k}} \end{aligned}$$

$\vec{k}$  在  $\vec{k}_c$  附近非零, 在远离  $\vec{k}_c$  处为零。

3) 波包中心位矢

$$\begin{aligned} \vec{r}_c(t) &= \langle \Psi(t) | \vec{r} | \Psi(t) \rangle \\ &= \sum_{n'\vec{k}' n\vec{k}} g_{n'\vec{k}'}^* g_{n\vec{k}} \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \left( \approx \delta_{nn'} \left[ -i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \right) \\ &= \sum_{n'n} \delta_{n'n} \int d\vec{k}' d\vec{k} \left\{ -i\nabla_{\vec{k}} \left[ g_{n'\vec{k}'}^* g_{n\vec{k}} \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \right] \right\} (= 0) \\ &\quad + \left[ i\nabla_{\vec{k}} g_{n'\vec{k}'}^* g_{n\vec{k}} \right] \delta(\vec{k}' - \vec{k}) + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \delta(\vec{k}' - \vec{k}) g_{n'\vec{k}'}^* g_{n\vec{k}} \\ &= \sum_n \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right] + \mathcal{A}_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}} \right\} \\ &= \sum_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}^* \left[ i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] g_{n\vec{k}} = \sum_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}^* i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \end{aligned}$$

其中  $\mathcal{D}_{n\vec{k}} = \nabla_{\vec{k}} - i\mathcal{A}_n(\vec{k})$ 。

4) 下面计算外势场下波包中心波矢随时间演化。哈密顿量写为

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + e\vec{E} \cdot \vec{r} = \mathcal{H}_0 - \vec{F} \cdot \vec{r}$$

当带隙比较大时,  $\langle \psi_{n'\vec{k}'} | \mathcal{H}' | \psi_{n\vec{k}} \rangle = -\vec{F} \cdot \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \propto \delta_{n'n}$ , 外场基本不会导致电子带间跃, 即只考虑带内运动。时间导数

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t|\Psi\rangle &= (\mathcal{H}_0 - \vec{F} \cdot \vec{r})|\Psi\rangle \\ i\hbar\sum_{n'\vec{k}'}\partial_t g_{n'\vec{k}'}|\psi_{n'\vec{k}'}\rangle &= \sum_{n'\vec{k}'} g_{n'\vec{k}'} (\mathcal{H}_0 - \vec{F} \cdot \vec{r})|\psi_{n'\vec{k}'}\rangle \\ &= \sum_{n'\vec{k}'} g_{n'\vec{k}'} \left[ \varepsilon_{n'}(\vec{k}') - \vec{F} \cdot \vec{r} \right] |\psi_{n'\vec{k}'}\rangle \end{aligned}$$

用  $\langle \psi_{n\vec{k}} |$  乘上上式, 得到

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}} &= \varepsilon_n(\vec{k})g_{n\vec{k}} - \vec{F} \cdot \sum_{n'\vec{k}'} g_{n'\vec{k}'} \delta_{nn'} \left[ -i\nabla_{\vec{k}'} + \mathcal{A}_n(\vec{k}') \right] \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \\ &= \varepsilon_n(\vec{k})g_{n\vec{k}} - \vec{F} \cdot \left[ i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] g_{n\vec{k}} = \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) - i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} \end{aligned}$$

于是可以得到

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}} &= \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) - i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} \\ -i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}}^* &= \varepsilon_n(\vec{k})g_{n\vec{k}}^* + i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^* \\ i\hbar\partial_t |g_{n\vec{k}}|^2 &= g_{n\vec{k}}^* (i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}}) + (i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}}^*) g_{n\vec{k}} \\ &= g_{n\vec{k}}^* \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) - i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - g_{n\vec{k}} \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) + i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* \right] g_{n\vec{k}}^* \\ &= -i\vec{F} \cdot g_{n\vec{k}}^* (\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) - i\vec{F} \cdot (\mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^*) g_{n\vec{k}} \end{aligned}$$

然后就可以计算  $\vec{k}_c$  的时间导数

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d\vec{k}_c}{dt} &= \int d\vec{k} i\hbar\partial_t |g_{n\vec{k}}|^2 \vec{k} \\ &= -i\vec{F} \cdot \int d\vec{k} \left[ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* (\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) + \vec{k} (\mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^*) g_{n\vec{k}} \right] \\ &= -i\vec{F} \cdot \int d\vec{k} \left\{ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* (\nabla_{\vec{k}} - i\mathcal{A}_{n\vec{k}}) g_{n\vec{k}} + \vec{k} [(\nabla_{\vec{k}} + i\mathcal{A}_{n\vec{k}}) g_{n\vec{k}}^*] g_{n\vec{k}} \right\} \\ &= -i\vec{F} \cdot \int d\vec{k} \left\{ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} + \vec{k} [\nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}}^*] g_{n\vec{k}} \right\} \\ &= -i\vec{F} \cdot \int d\vec{k} \left\{ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} + \nabla_{\vec{k}} [\vec{k} g_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}] - g_{n\vec{k}}^* \nabla_{\vec{k}} [\vec{k} g_{n\vec{k}}] \right\} \end{aligned}$$

第二项是表面项, 波包局限在  $\vec{k}_c$  附近, 远离  $\vec{k}_c$  时  $g_{n\vec{k}} = 0$  从而第二项为零。

$$\begin{aligned} \hbar\dot{\vec{k}}_c &= -\vec{F} \cdot \int d\vec{k} \left\{ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} - \left[ g_{n\vec{k}}^* \vec{k} \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} + g_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} \vec{k} \left( = \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \right) \right] \right\} \\ &= \vec{F} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \int d\vec{k} |g_{n\vec{k}}|^2 = \vec{F} \end{aligned}$$

5) 然后计算波包中心位矢的时间导数

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d\vec{r}_c}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \int d\vec{k} g_{n\vec{k}}^*(t) i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}(t) \\
&= \int d\vec{k} \left\{ \left( i\hbar \partial_t g_{n\vec{k}}^* \right) (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) + g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}} (i\hbar \partial_t g_{n\vec{k}}) \right] \right\} \\
&= \int d\vec{k} \left\{ \left[ -\varepsilon_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}^* - i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^* \right] (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \right. \\
&\quad \left. + g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \varepsilon_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} - i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right) \right] \right\} \\
&= \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - i g_{n\vec{k}}^* \left[ \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \vec{F} \cdot i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right) \right] \right\} \\
&\quad - \int d\vec{k} i \left( \vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^* \right) (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \\
&= \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - i g_{n\vec{k}}^* \left[ \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \vec{F} \cdot i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right) \right] \right\} \\
&\quad + \int d\vec{k} \left[ -i\vec{F} \cdot (\nabla_{\vec{k}} + i\mathcal{A}_{n\vec{k}}) g_{n\vec{k}}^* \right] (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \\
&= \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - i g_{n\vec{k}}^* \left[ \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \vec{F} \cdot i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right) \right] \right\} \\
&\quad + \int d\vec{k} -i\vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} \left[ g_{n\vec{k}}^* i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right] (=0) + \int d\vec{k} g_{n\vec{k}}^* \left[ i\vec{F} \cdot (\nabla_{\vec{k}} - i\mathcal{A}_{n\vec{k}}) \right] (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \\
&= \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - i g_{n\vec{k}}^* \left[ \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \vec{F} \cdot i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right) \right] \right\} \\
&\quad + i \int d\vec{k} g_{n\vec{k}}^* \left[ \vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}})
\end{aligned}$$

从而我们得到

$$i\hbar \dot{\vec{r}}_c = i \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ \mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} + g_{n\vec{k}}^* \left[ i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}}, \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} \right\}$$

其中

$$\begin{aligned}
\left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] &= i \left[ \nabla_{\vec{k}} - i\mathcal{A}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] = i \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_{n\vec{k}} = i\hbar \vec{v}_{n\vec{k}} \\
\left[ i\vec{F} \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}}, \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] &= i \sum_{\mu\nu} \vec{F}^\nu \left[ D_{n\vec{k}}^\nu, D_{n\vec{k}}^\mu \right] \hat{e}_\mu \\
&= i \sum_{\mu\nu} \vec{F}^\nu \left[ \partial_{\vec{k}}^\nu - i\mathcal{A}_{n\vec{k}}^\nu, \partial_{\vec{k}}^\mu - i\mathcal{A}_{n\vec{k}}^\mu \right] \hat{e}_\mu \\
&= \sum_{\mu\nu} \vec{F}^\nu \left[ \partial_{\vec{k}}^\nu \mathcal{A}_{n\vec{k}}^\mu - \partial_{\vec{k}}^\mu \mathcal{A}_{n\vec{k}}^\nu \right] \hat{e}_\mu = \sum_{\mu\nu} \vec{F}^\nu \Omega_{n\vec{k}}^{\nu\mu} \hat{e}_\mu
\end{aligned}$$

$\Omega_{n\vec{k}}^{\nu\mu} = \partial_{\vec{k}}^\nu \mathcal{A}_{n\vec{k}}^\mu - \partial_{\vec{k}}^\mu \mathcal{A}_{n\vec{k}}^\nu$  是 Berry 曲率,  $\Omega_{n\vec{k}}^{\nu\mu} = \partial_{\vec{k}}^\nu \mathcal{A}_{n\vec{k}}^\mu - \partial_{\vec{k}}^\mu \mathcal{A}_{n\vec{k}}^\nu = -\Omega_{n\vec{k}}^{\mu\nu}$ 。3 维情况下,  $\Omega_{n\vec{k}} = \nabla_{\vec{k}} \times \mathcal{A}_{n\vec{k}}$ 。第一个等式中  $\vec{v}_{n\vec{k}}$  是能带群速度, 注意与上文中 (薛定谔绘景下) 正则动量算符的矩阵元相区别。综上, 波包中心在外场中的演化为

$$\begin{aligned}
\hbar \dot{\vec{k}}_c(t) &= \vec{F} \\
\dot{\vec{r}}_c &= \int d\vec{k} \left[ v_{n\vec{k}} + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \overleftrightarrow{\Omega}_{n\vec{k}} \right] |g_{n\vec{k}}|^2 = \vec{v}_n(\vec{k}_c) + \dot{\vec{k}}_c \cdot \overleftrightarrow{\Omega}_n(\vec{k}_c) \\
&= \vec{v}_n(\vec{k}_c) + \dot{\vec{k}}_c \times \Omega_n(\vec{k}_c)
\end{aligned}$$

6) 有磁场无势场时, 哈密顿量  $\mathcal{H}$  等于

$$\mathcal{H} = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r})$$

计算一种相对简单的情形, 即磁场为沿  $z$  方向的匀强磁场, 此时我们可以选取规范为对称规范

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{(p_x + qyB/2)^2}{2m} + \frac{(p_y - qx B/2)^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + V(\vec{r}) \\ &= \mathcal{H}_0 - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) + O(B^2) \\ &\approx \mathcal{H}_0 - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p})\end{aligned}$$

最后一个式子中我们略去了  $B^2$  项。此外, 虽然上式最后一项是在磁场取特殊值的情况下算得的, 但容易发现它对任意磁场都成立, 只需计算动量算符和磁矢势算符的对易子。

为了计算有磁场时的波包运动, 我们需要计算  $(\vec{r} \times \vec{p})$  的矩阵元 (不考虑带间跃迁)

$$\begin{aligned}\langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{r} \times \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle &= \sum_{n''\vec{k}''} \langle \psi_{n'\vec{k}'} | \vec{r} | \psi_{n''\vec{k}''} \rangle \times \langle \psi_{n''\vec{k}''} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \\ &= \sum_{n''\vec{k}''} \delta_{n'n''} \left[ -i\nabla_{\vec{k}''} + \mathcal{A}_n(\vec{k}'') \right] \delta(\vec{k}'' - \vec{k}') \times \left( \hbar \vec{k} \delta_{nn''} \delta(\vec{k} - \vec{k}'') + \delta(\vec{k} - \vec{k}'') P_{n''n}(\vec{k}) \right) \\ &= \sum_{n''} \delta_{n'n''} \left[ -i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] \delta(\vec{k} - \vec{k}') \times \left( \hbar \vec{k} \delta_{nn''} + P_{n''n}(\vec{k}) \right) \\ &= \left[ -i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] \delta(\vec{k} - \vec{k}') \times \left( \hbar \vec{k} \delta_{nn'} + P_{n'n}(\vec{k}) \right)\end{aligned}$$

现在可以进行和前文类似的推导

$$\begin{aligned}i\hbar\partial_t|\Psi\rangle &= \left( \mathcal{H}_0 - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \right) |\Psi\rangle \\ i\hbar \sum_{n'\vec{k}'} \partial_t g_{n'\vec{k}'} |\psi_{n'\vec{k}'}\rangle &= \sum_{n'\vec{k}'} g_{n'\vec{k}'} \left( \mathcal{H}_0 - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \right) |\psi_{n'\vec{k}'}\rangle \\ &= \sum_{n'\vec{k}'} g_{n'\vec{k}'} \left[ \varepsilon_{n'}(\vec{k}') - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \right] |\psi_{n'\vec{k}'}\rangle\end{aligned}$$

用  $\langle \psi_{n\vec{k}} |$  乘上上式, 得到

$$\begin{aligned}i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}} &= \varepsilon_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}} - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot \sum_{n'\vec{k}'} g_{n'\vec{k}'} \delta_{nn'} \left[ -i\nabla_{\vec{k}'} + \mathcal{A}_n(\vec{k}') \right] \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \times \left( \hbar \vec{k}' \delta_{nn'} + P_{n'n}(\vec{k}') \right) \\ &= \varepsilon_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}} - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot \sum_{n'} \left[ i\nabla_{\vec{k}} + \mathcal{A}_n(\vec{k}) \right] g_{n'\vec{k}} \times \left( \hbar \vec{k} \delta_{nn'} + P_{n'n}(\vec{k}) \right) \\ &= \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) - i \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \left( \hbar \vec{k} + P_{nn}(\vec{k}) \right) \right) \right]\end{aligned}$$

最后一步是因为不考虑带间跃迁, 我们仅考虑某个  $n$  取值的波包。

于是可以得到

$$\begin{aligned}i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}} &= \varepsilon_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}} - i \frac{q}{2} \vec{B} \cdot \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \\ -i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}}^* &= \varepsilon_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}}^* + i \frac{q}{2} \vec{B} \cdot \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^* \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \\ i\hbar\partial_t |g_{n\vec{k}}|^2 &= g_{n\vec{k}}^* (i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}}) + (i\hbar\partial_t g_{n\vec{k}}^*) g_{n\vec{k}} \\ &= g_{n\vec{k}}^* \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}} - i \frac{q}{2} \vec{B} \cdot \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \right] - g_{n\vec{k}} \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}}^* + i \frac{q}{2} \vec{B} \cdot \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^* \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \right] \\ &= -i \cdot g_{n\vec{k}}^* \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \cdot \frac{q}{2} \vec{B} - i \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^* \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) g_{n\vec{k}} \cdot \frac{q}{2} \vec{B}\end{aligned}$$

然后就可以计算  $\vec{k}_c$  的时间导数。不过要注意的是，此时规范不变的  $\vec{k}_c$  需要加上磁矢势的影响。将原本的晶格动量记为  $\vec{k}_c^0$

$$\vec{k}_c = \vec{k}_c^0 - \frac{q}{\hbar} \vec{A}(\vec{r})$$

先计算  $\vec{k}_c^0$  的时间导数

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\vec{k}_c^0}{dt} &= \int d\vec{k} i\hbar \partial_t |g_{n\vec{k}}|^2 \vec{k} \\ &= -i \int d\vec{k} \left[ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* (\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \times \vec{v}_n(\vec{k}) + \vec{k} (\mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^*) \times \vec{v}_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}} \right] \cdot \frac{q}{2} \vec{B} \\ &= -i \int d\vec{k} \left\{ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* (\nabla_{\vec{k}} - i\mathcal{A}_{n\vec{k}}) g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) + \vec{k} [(\nabla_{\vec{k}} + i\mathcal{A}_{n\vec{k}}) g_{n\vec{k}}^*] g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right\} \cdot \frac{q}{2} \vec{B} \\ &= -i \int d\vec{k} \left\{ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) + \vec{k} \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right\} \cdot \frac{q}{2} \vec{B} \\ &= -i \int d\vec{k} \left\{ \nabla_{\vec{k}} [\vec{k} g_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k})] + \vec{k} g_{n\vec{k}}^* \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) - g_{n\vec{k}}^* \nabla_{\vec{k}} [\vec{k} g_{n\vec{k}}] \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right\} \cdot \frac{q}{2} \vec{B} \end{aligned}$$

第一项是表面项，波包局限在  $\vec{k}_c$  附近，远离  $\vec{k}_c$  时  $g_{n\vec{k}} = 0$  从而第一项为零。

从第四个等号到第五个等号时我们使用了一个近似，即

$$\vec{v}_n(\vec{k}) \approx \hbar \vec{k}$$

这相当于说晶体势场的梯度较小， $\mathbf{P}_{nn}(\vec{k}) \approx 0$ 。此时由于

$$\nabla_{\vec{k}} \times \vec{k} = 0$$

所以有

$$\nabla_{\vec{k}} \times \vec{v}_{n\vec{k}} \approx 0$$

于是在凑全微分时，这一项可以忽略。后文也采用同样的近似。

计算前式中的第二三项

$$\begin{aligned} \hbar \dot{\vec{k}}_c^0 &= - \int d\vec{k} \left\{ \vec{k} g_{n\vec{k}}^* \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) - \left[ g_{n\vec{k}}^* \vec{k} \nabla_{\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) + g_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} \vec{k} (= \overleftarrow{\Gamma}) \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right] \right\} \cdot \frac{q}{2} \vec{B} \\ &= \int d\vec{k} |g_{n\vec{k}}|^2 \overleftarrow{\Gamma} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \frac{q}{2} \vec{B} = \frac{q}{2} \dot{\vec{r}}_c \times \vec{B} \end{aligned}$$

最后一个等号取了近似，因为由海森堡方程可以知道  $\dot{\vec{r}}_c$ （作为规范不变动量算符的期望）和  $\vec{v}_n(\vec{k})$ （作为正则动量算符的期望）相差一个磁场的一阶项，在  $\hbar \dot{\vec{k}}_c^0$  精确到磁场一阶项时可以忽略。

现在在匀强磁场的情况下计算  $\vec{k}_c$  第二部分的时间导数，取规范为

$$\vec{A}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}$$

于是

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left\langle \Phi \left| -\frac{q}{\hbar} \vec{A}(\vec{r}) \right| \Phi \right\rangle = i\frac{q}{2} \frac{d}{dt} \langle \Phi | \vec{r} | \Phi \rangle \times \vec{B} = i\frac{q}{2} \dot{\vec{r}}_c \times \vec{B}$$

将两部分相加我们就得到

$$\hbar \dot{\vec{k}}_c = q \dot{\vec{r}}_c \times \vec{B}$$

7) 然后计算有磁场时波包中心位矢的时间导数

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d\vec{r}_c}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \int d\vec{k} g_{n\vec{k}}^*(t) i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}(t) \\
&= \int d\vec{k} \left\{ \left( i\hbar \partial_t g_{n\vec{k}}^* \right) (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) + g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}} (i\hbar \partial_t g_{n\vec{k}}) \right] \right\} \\
&= \int d\vec{k} \left\{ \left[ -\varepsilon_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}}^* - i\frac{q}{2} \vec{B} \cdot \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^* \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \right] (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \right. \\
&\quad \left. + g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \varepsilon_n(\vec{k}) g_{n\vec{k}} - i\frac{q}{2} \vec{B} \cdot \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \right) \right] \right\} \\
&= \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - i g_{n\vec{k}}^* \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \cdot i\frac{q}{2} \vec{B} \right\} \\
&\quad - \int d\vec{k} i\frac{q}{2} \vec{B} \cdot \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}}^* g_{n\vec{k}}^* \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \\
&= \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - i g_{n\vec{k}}^* \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \cdot i\frac{q}{2} \vec{B} \right\} \\
&\quad - \int d\vec{k} i\frac{q}{2} \vec{B} \cdot \left( (\nabla_{\vec{k}} + i\mathcal{A}_{n\vec{k}}) g_{n\vec{k}}^* \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \\
&= \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - i g_{n\vec{k}}^* \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \cdot i\frac{q}{2} \vec{B} \right\} \\
&\quad + \int d\vec{k} -i\frac{q}{2} \vec{B} \cdot \nabla_{\vec{k}} \times \left[ g_{n\vec{k}}^* \vec{v}_n(\vec{k}) i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right] (=0) - \int d\vec{k} g_{n\vec{k}}^* \left[ i\frac{q}{2} \vec{B} \cdot \vec{v}_n(\vec{k}) \times (\nabla_{\vec{k}} - i\mathcal{A}_{n\vec{k}}) \right] (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \\
&= \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ i\mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} - i g_{n\vec{k}}^* \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k}) \right) \cdot i\frac{q}{2} \vec{B} \right\} \\
&\quad - \int d\vec{k} g_{n\vec{k}}^* \left[ i\frac{q}{2} \vec{B} \cdot \vec{v}_n(\vec{k}) \times \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \\
&= i \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ \mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} + g_{n\vec{k}}^* \mathcal{D}_{n\vec{k}} \left( \vec{v}_n(\vec{k}) \times \mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \right) \cdot i\frac{q}{2} \vec{B} \right\} \\
&\quad - i \int d\vec{k} g_{n\vec{k}}^* \left[ i\frac{q}{2} \vec{B} \cdot \vec{v}_n(\vec{k}) \times \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] (i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}}) \\
&= i \int d\vec{k} \left\{ g_{n\vec{k}}^* \left[ \mathcal{D}_{n\vec{k}}, \varepsilon_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} + g_{n\vec{k}}^* \left[ \left( \vec{v}_n(\vec{k}) \times i\frac{q}{2} \vec{B} \right) \cdot \mathcal{D}_{n\vec{k}}, \mathcal{D}_{n\vec{k}} \right] g_{n\vec{k}} \right\} \\
&= i\hbar \vec{v}_n^0(\vec{k}_c^0) + i \left( \frac{q}{2} \vec{v}_n^0(\vec{k}_c^0) \times \vec{B} \right) \times \Omega_n(\vec{k}_c^0) + i\hbar \int d\vec{k} g_{n\vec{k}}^* \left( i\mathcal{D}_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} \times \frac{q}{2} \vec{B} \right) \\
&= i\hbar \vec{v}_n^0(\vec{k}_c^0) + i \left( \frac{q}{2} \vec{v}_n^0(\vec{k}_c^0) \times \vec{B} \right) \times \Omega_n(\vec{k}_c^0) - i\hbar q \vec{A}(\vec{k}_c) \\
&= i\hbar \vec{v}_n(\vec{k}_c) + i \left( \frac{q}{2} \vec{v}_n^0(\vec{k}_c^0) \times \vec{B} \right) \times \Omega_n(\vec{k}_c^0) \\
&= i\hbar \vec{v}_n(\vec{k}_c) + i \left( \frac{q}{2} \dot{\vec{r}}_c \times \vec{B} \right) \times \Omega_n(\vec{k}_c^0) \\
&= i\hbar \vec{v}_n(\vec{k}_c) + i\hbar \dot{\vec{k}}_c^0 \times \Omega_n(\vec{k}_c^0)
\end{aligned}$$

最后第二个等号中忽略了磁场的高阶项。最后一个等式中，等号左边和等号右边第一项是规范不变的，所以右边第二项也应该是规范不变的。由于波包是局域的，我们考虑将  $\vec{r}_c$  处的磁矢势通过规范变换变为 0，此时有  $\dot{\vec{k}}_c^0 = \dot{\vec{k}}_c$ 。综合势场与磁场两种情况我们得知

$$\begin{aligned}
\dot{\vec{k}}_c &= \frac{\vec{F}}{\hbar} + \frac{q}{\hbar} \dot{\vec{r}}_c \times \vec{B} \\
\dot{\vec{r}}_c &= \vec{v}_n(\vec{k}_c) + \dot{\vec{k}}_c \times \Omega_n(\vec{k}_c)
\end{aligned}$$



### 8.3 玻尔茨曼输运

1) 玻尔茨曼输运的讨论从分布函数开始。相空间分布函数  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  的物理意义是, 在  $t$  时刻电子位置处于  $\vec{r} \sim \vec{r} + \Delta\vec{r}$  的体积元内, 波矢处在  $\vec{k} \sim \vec{k} + \Delta\vec{k}$  范围内单位体积的电子数,  $\Delta n(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) \Delta\vec{r} \Delta\vec{k}$ 。也就是说,  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  是在单粒子相空间中的电子数密度。

有了分布函数我们就有了各种统计物理量, 比如实空间的密度函数, 电流密度, 内能, 能流密度, 热能, 热流密度:

$$\begin{aligned} n(\vec{r}, t) &= \sum_{\vec{k}} f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ \vec{J} &= \sum_{\vec{k}} (-e) \vec{v}_n(\vec{k}) f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = -e \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \vec{v}_n(\vec{k}) f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ U(\vec{r}, t) &= \sum_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ \vec{J}_U &= \sum_{\vec{k}} \vec{v}_n(\vec{k}) \varepsilon_n(\vec{k}) f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ dQ &= TdS = dU - \mu dN = d \sum_{\vec{k}} [\varepsilon_n(\vec{k}) - \mu] f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ \vec{J}_Q &= \sum_{\vec{k}} \vec{v}_n(\vec{k}) [\varepsilon_n(\vec{k}) - \mu] f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \end{aligned}$$

2) 下面研究相空间中任意一点分布函数  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  的变化。变换的来源有两部分, 一部分是电子的漂移运动, 一部分是碰撞的贡献。玻尔茨曼方程写为

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{drift} + \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{scatter}$$

3) 首先计算漂移项

$$\begin{aligned} \Delta n(\vec{r}, \vec{k}, t + \Delta t) - \Delta n(\vec{r}, \vec{k}, t) &= \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \Delta\vec{r} \Delta\vec{k} \Delta t \\ &= \left[ -f(\vec{r} + \Delta\vec{r}/2, \vec{k}, t) \dot{\vec{r}}(\vec{r} + \Delta\vec{r}/2) + f(\vec{r} - \Delta\vec{r}/2, \vec{k}, t) \dot{\vec{r}}(\vec{r} - \Delta\vec{r}/2) \right] \Delta\vec{k} \\ &\quad + \left[ -f(\vec{r}, \vec{k} + \Delta\vec{k}/2, t) \dot{\vec{k}}(\vec{k} + \Delta\vec{k}/2) + f(\vec{r}, \vec{k} - \Delta\vec{k}/2, t) \dot{\vec{k}}(\vec{k} - \Delta\vec{k}/2) \right] \Delta\vec{r} \\ &= - \left\{ \left[ f + \frac{\Delta\vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} f}{2} \right] \left[ \dot{\vec{r}} + \frac{\Delta\vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \dot{\vec{r}}}{2} \right] - \left[ f - \frac{\Delta\vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} f}{2} \right] \left[ \dot{\vec{r}} - \frac{\Delta\vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \dot{\vec{r}}}{2} \right] \right\} \Delta\vec{k} \Delta t \\ &\quad - \left\{ \left[ f + \frac{\Delta\vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} f}{2} \right] \left[ \dot{\vec{k}} + \frac{\Delta\vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} \dot{\vec{k}}}{2} \right] - \left[ f - \frac{\Delta\vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} f}{2} \right] \left[ \dot{\vec{k}} - \frac{\Delta\vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} \dot{\vec{k}}}{2} \right] \right\} \Delta\vec{r} \Delta t \\ &= - \left\{ \dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f + f \left[ \nabla_{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} + \nabla_{\vec{k}} \cdot \dot{\vec{k}} \right] \right\} \Delta\vec{r} \Delta\vec{k} \Delta t \end{aligned}$$

于是漂移项等于

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{drift} = -\dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f - \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f - f \left[ \nabla_{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} + \nabla_{\vec{k}} \cdot \dot{\vec{k}} \right]$$

前两项等于从边界进出相空间体积元导的粒子数改变, 后两项等于相空间体积元体积随时间改变导致密度变化 (类似于流体的压缩)。

4) 为了得到漂移项的具体表达式, 我们利用  $\dot{\vec{k}}, \dot{\vec{r}}$  的公式 (假设  $\mathcal{A}_n = 0$ )

$$\begin{aligned}\dot{\vec{k}} &= -\frac{e}{\hbar} [\vec{E}(\vec{r}, t) + \dot{\vec{r}} \times \vec{B}(\vec{r}, t)] \\ \dot{\vec{r}} &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})\end{aligned}$$

$\mathcal{A}_n = 0$  时, 相空间压缩的部分等于 0

$$\begin{aligned}\nabla_{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} + \nabla_{\vec{k}} \cdot \dot{\vec{k}} &= -\frac{e}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \cdot [\vec{v}_n(\vec{k})] \times \vec{B}(\vec{r}, t) = -\frac{e}{\hbar} [\nabla_{\vec{k}} \times \vec{v}_n(\vec{k})] \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) \\ &= -\frac{e}{\hbar} [\nabla_{\vec{k}} \times \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})] \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0\end{aligned}$$

于是漂移项写为

$$\left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{drift} = -\vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \nabla_{\vec{r}} f_n - \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_n$$

5) 碰撞项中可以有任意多个电子的碰撞, 但我们仅考虑两体碰撞。同时我们使用单电子分布函数  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  来近似考虑, 也即将不同每个电子的分布近似为独立的。考虑到泡利不相容, 由散射带来的分布函数的改变写为

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{scatter} &= \sum_{\vec{k}'} \left\{ P(\vec{k}, \vec{k}') [1 - f(\vec{r}, \vec{k}, t)] f(\vec{r}, \vec{k}', t) - P(\vec{k}', \vec{k}) [1 - f(\vec{r}, \vec{k}', t)] f(\vec{r}, \vec{k}, t) \right\} \\ &= \int d\vec{k}' \left\{ P(\vec{k}, \vec{k}') [1 - f(\vec{r}, \vec{k}, t)] f(\vec{r}, \vec{k}', t) - P(\vec{k}', \vec{k}) [1 - f(\vec{r}, \vec{k}', t)] f(\vec{r}, \vec{k}, t) \right\}\end{aligned}$$

其中  $P(\vec{k}, \vec{k}')$  是粒子从  $(\vec{r}, \vec{k}')$  到  $(\vec{r}, \vec{k})$  的跃迁几率。第一项是从处于  $(\vec{r}, \vec{k}')$  的态经过碰撞后变为  $(\vec{r}, \vec{k})$  的几率; 第二项是从处于  $(\vec{r}, \vec{k})$  的态经过碰撞后变为  $(\vec{r}, \vec{k}')$  的几率。

散射项的作用是使体系从非平衡态达到平衡态。没有外场驱动只有散射项时, 处于非平衡态的系统会自动恢复平衡态。达到平衡时, 散射项不改变分布函数。

$$\left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{scatter} = 0 \Rightarrow P(\vec{k}, \vec{k}') [1 - f_n^{(0)}(\vec{k}')] f_n^{(0)}(\vec{k}) = P(\vec{k}', \vec{k}) [1 - f_n^{(0)}(\vec{k})] f_n^{(0)}(\vec{k}')$$

电子达到平衡态时的分布为

$$f_n^{(0)}(\vec{r}, \vec{k}, t) = f_0 \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) \right] = \frac{1}{e^{\left[ \varepsilon_n(\vec{k}) - \mu \right] / k_B T} + 1}$$

于是有

$$P(\vec{k}, \vec{k}') e^{\left[ \varepsilon_n(\vec{k}') - \mu \right] / k_B T} = P(\vec{k}', \vec{k}) e^{\left[ \varepsilon_n(\vec{k}) - \mu \right] / k_B T}$$

散射过程通常是弹性散射:  $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k}')$ , 所以

$$P(\vec{k}, \vec{k}') = P(\vec{k}', \vec{k}) e^{\left[ \varepsilon_n(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k}') \right] / k_B T} \Rightarrow P(\vec{k}, \vec{k}') = P(\vec{k}', \vec{k})$$

6) 虽然是弹性碰撞, 但是在粒子数极限和大部分初始条件下, 系统在任意有限时间内都是从非平衡趋于平衡的 ( $H$  定理)。不过因为碰撞项是 Boltzmann 方程中最复杂的因素, 常常需要采用不同的近似才能解出方程。考虑到碰撞项是使得系统恢复到平衡态, 一个最简单、应用最广泛的近似是驰豫时间近似。

$$\left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{scatter} = -\frac{f_n - f_n^{(0)}}{\tau_n(\vec{k})}$$

其中  $f_n^{(0)}$  是平衡时的 Fermi-Dirac 分布函数;  $\tau_n(\vec{k})$  是弛豫时间, 依赖于电子的波矢 / (准) 动量。  $\tau_n(\vec{k})$  的物理意义可以从下面这个模型理解。假设从  $t = 0$  时刻开始撤除外场, 那么系统在碰撞项作用下回复平衡态, 在弛豫时间近似下,

$$\frac{\partial f_n(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} = -\frac{f_n - f_n^{(0)}}{\tau_n(\vec{k})} \Rightarrow$$

$$f_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = f_n^{(0)}(\vec{r}, \vec{k}) + \Delta f_n(\vec{r}, \vec{k}, t=0)e^{-t/\tau_n(\vec{k})}$$

弛豫时间近似因此弛豫时间近似就是假设碰撞促使对平衡分布的偏差是以指数的形式消失, 分布函数大体上在  $\tau_n(\vec{k})$  时间内回复到平衡状态。散射越强、越频繁, 回复平衡越快, 弛豫时间越短。因此弛豫时间可以大体上看成是发生两次散射的平均间隔。

7) 用玻尔茨曼方程考虑直流电导率。驱动项是空间均匀的电场  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}, \dot{\vec{k}} = \vec{F}/\hbar = -e\vec{E}/\hbar$ 。假设分布函数也是空间均匀的,  $\nabla_{\vec{r}} f_n = 0$ 。在弛豫时间近似下, Boltzmann 方程简化为

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \vec{k} f_n - \frac{f_n - f_n^{(0)}}{\tau_n(\vec{k})}$$

达到稳定后,  $f_n$  不发生改变,  $\partial f_n / \partial t = 0$ 。电场不是很强时, 可以把  $E = |\vec{E}|$  当成展开的系数, 把分布函数展开

$$f_n = f_n^{(0)} + f_n^{(1)} + f_n^{(2)} + \dots$$

其中  $f_n^{(1)} \propto E, f_n^{(2)} \propto E^2 \dots$ 。按照不同的阶数得到相应的方程

$$0 = \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_n^{(0)} - \frac{f_n^{(1)}}{\tau_n(\vec{k})}$$

$$0 = \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_n^{(1)} - \frac{f_n^{(2)}}{\tau_n(\vec{k})}$$

下面只考虑电场的一阶项方程得到

$$f_n^{(1)} = \frac{e\tau_n(\vec{k})}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_n^{(0)}$$

$$= \frac{e\tau_n(\vec{k})}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \frac{\partial f_0[\varepsilon_n(\vec{k})]}{\partial \varepsilon}$$

$$= e\tau_n(\vec{k}) \vec{E} \cdot \vec{v}_n(\vec{k}) \frac{\partial f_0[\varepsilon_n(\vec{k})]}{\partial \varepsilon}$$

$$f_n(\vec{k}) = f_0[\varepsilon_n(\vec{k})] + e\tau_n(\vec{k}) \vec{E} \cdot \vec{v}_n(\vec{k}) \frac{\partial f_0[\varepsilon_n(\vec{k})]}{\partial \varepsilon} = f_0\left[\varepsilon_n\left(\vec{k} + e\tau_n(\vec{k})\frac{\vec{E}}{\hbar}\right)\right]$$

$-e\tau_n(\vec{k})\vec{E}/\hbar$  就是费米球的位移。它也可以在弛豫时间近似下通过准动量满足的牛顿方程用更简单的方式推出来

$$0 = \frac{d\delta\vec{k}}{dt} = \frac{-e\vec{E}}{\hbar} - \frac{\delta\vec{k}}{\tau_n(\vec{k})} \Rightarrow \delta\vec{k} = -\frac{e\vec{E}\tau_n(\vec{k})}{\hbar}$$

现在来考察电导率。直流电导

$$\vec{J}_n = \sum_{\vec{k}} (-e)\vec{v}_n(\vec{k}) f_n(\vec{k}) = -e \sum_{\vec{k}} \vec{v}_n(\vec{k}) f_0$$

$$= 0 - e^2 \sum_{\vec{k}} \vec{E} \cdot \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \overleftrightarrow{\sigma}_n \cdot \vec{E}$$

$$\begin{aligned}
\overleftrightarrow{\sigma}_n &= -e^2 \sum_{\vec{k}} \tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \\
&= -e^2 \sum_{\vec{k}} \tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \frac{\partial f_0[\varepsilon_n(\vec{k})]}{\partial \varepsilon} \\
&= \int d\varepsilon e^2 \sum_{\vec{k}} \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})] \tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \frac{-\partial f_0[\varepsilon]}{\partial \varepsilon} \\
&= \int d\varepsilon \overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)
\end{aligned}$$

其中  $\overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon)$  为

$$\begin{aligned}
\overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon) &= e^2 \sum_{\vec{k}} \tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})] \\
&= e^2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})] \\
&= \int \oint_{\varepsilon_n(\vec{k})=\varepsilon} \frac{dS_{\vec{k}} dk_{\perp}}{(2\pi)^3} e^2 \tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})] \\
&= e^2 \oint_{\varepsilon_n(\vec{k})=\varepsilon} \frac{dS_{\vec{k}}}{(2\pi)^3} \frac{\tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k})}{|\nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})|} \\
&= g(\varepsilon) \left\langle e^2 \tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \right\rangle_{\varepsilon_n(\vec{k})=\varepsilon}
\end{aligned}$$

$g(\varepsilon)$  为态密度。各向同性时

$$\overleftrightarrow{\sigma}_n = \frac{1}{3} g(\varepsilon) e^2 \tau_n(\varepsilon) v_n^2(\varepsilon) \overleftrightarrow{\Gamma}$$

在金属中, 电子处于强简并极限, 可以用  $T = 0$  近似  $-\partial f_0 / \partial \varepsilon = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$

$$\sigma_n = \sigma_n(\varepsilon_F) = g(\varepsilon_F) \left\langle e^2 \tau_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \right\rangle_{\varepsilon_n(\vec{k})=\varepsilon_F}$$

可以用 Fermi 面上态密度判断导电性 Fermi 面越大, 导电性越好。半导体中, 电子处于弱简并极限:

$$\begin{aligned}
f_0 &\simeq e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T} \\
-\partial f_0 / \partial \varepsilon &= \frac{f_0}{k_B T} \\
\overleftrightarrow{\sigma}_n &= \int \overleftrightarrow{\sigma}(\varepsilon) e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T} d\frac{\varepsilon}{k_B T}
\end{aligned}$$

8) 只有温度梯度时 Boltzmann 方程的解可以直接模仿只有电场存在时的解写出来

$$f_n = f_0 + e \tau_n \vec{v}_n \cdot \left[ \frac{\varepsilon_n(\vec{k}) - \mu}{eT} \nabla_{\vec{r}} T \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$$

只有电场时, 沿电场方向  $+\vec{k}$  和  $-\vec{k}$  的分布函数不对称。只有温度梯度时, 沿温度梯度方向粒子型激发和空穴型激发不对称 (以化学势为零点的正能量和负能量的分布函数改变)。

9) 只有浓度梯度和外电场时

$$f_n^{(1)} = e \tau_n \vec{v}_n \cdot \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$$

等效电场带来的电流密度为

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \overleftrightarrow{\sigma}_n \vec{\tilde{E}} = \overleftrightarrow{\sigma}_n \left[ \nabla_{\vec{r}}(\mu/e) + \vec{E} \right] \\ &= \frac{1}{e} \overleftrightarrow{\sigma}_n \frac{\partial \mu}{\partial n} \nabla_{\vec{r}} n + \overleftrightarrow{\sigma}_n \vec{E} \\ &= e \overleftrightarrow{D}_n \nabla_{\vec{r}} n + \overleftrightarrow{\sigma}_n \vec{E}\end{aligned}$$

其中  $\overleftrightarrow{D}_n$  为扩散系数张量。由上式我们也得知扩散系数与电导率之间满足的爱因斯坦关系：

$$\overleftrightarrow{D}_n = \frac{1}{e^2} \frac{\partial \mu}{\partial n} \overleftrightarrow{\sigma}_n$$

各向同性时  $\sigma = ne\mu_{\text{mobility}}$ ,  $\mu_{\text{mobility}}$  为电子迁移率。此时电流密度写为

$$\vec{J} = eD\nabla_{\vec{r}}n + ne\mu_{\text{mobility}}\vec{E}$$

扩散系数等于

$$D = \frac{1}{e^2} \frac{\partial \mu}{\partial n} ne\mu_{\text{mobility}} = \frac{\mu_{\text{mobility}}}{e} \frac{\partial \mu}{\partial \ln n}$$

在强简并极限下,  $\mu \simeq \varepsilon_F \propto n^{2/3}$

$$D = \frac{2\mu_{\text{mobility}}\varepsilon_F}{3e}$$

在弱简并极限下,  $\frac{\mu}{k_B T} = \ln n$

$$D = \frac{\mu_{\text{mobility}}k_B T}{e}$$

有多种载流子时

$$\vec{J} = eD_e \nabla_{\vec{r}} n_e + n_e e \mu_e \vec{E} - eD_h \nabla_{\vec{r}} n_h + n_h e \mu_h \vec{E}$$

10) 同时存在电场、浓度 (化学势) 空间梯度和温度空间梯度时, 分布函数有

$$\begin{aligned}f_n^{(0)}(\vec{r}, \vec{k}) &= \frac{1}{e^{[\varepsilon_n(\vec{k}) - \mu(\vec{r})]/k_B T(\vec{r})} + 1} \\ \nabla_{\vec{r}} f_n^{(0)} &= \left[ \nabla_{\vec{r}} \frac{\varepsilon_n(\vec{k}) - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})} \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon / k_B T(\vec{r})} \\ &= \left[ -\frac{\nabla_{\vec{r}} \mu}{k_B T} - \frac{[\varepsilon_n(\vec{k}) - \mu] \nabla_{\vec{r}} T}{k_B T^2} \right] k_B T \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \\ &= - \left[ \nabla_{\vec{r}} \mu + \frac{[\varepsilon_n(\vec{k}) - \mu]}{T} \nabla_{\vec{r}} T \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\end{aligned}$$

保留到  $\nabla_{\vec{r}} \mu, \nabla_{\vec{r}} T$  和  $\vec{\tilde{E}}$  的一次方项, 稳定时代入玻尔茨曼方程

$$\begin{aligned}0 &= -\vec{v}_n \cdot \nabla_{\vec{r}} f_n^{(0)} - \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_n^{(0)} - \frac{f_n^{(1)}}{\tau_n} \\ f_n^{(1)} &= \tau_n \vec{v}_n \cdot \left[ \nabla_{\vec{r}} \mu + \frac{(\varepsilon_n - \mu)}{T} \nabla_{\vec{r}} T \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} + e \tau_n \vec{E} \cdot \vec{v}_n \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \\ &= e \tau_n \vec{v}_n \cdot \left[ \vec{\tilde{E}} + \frac{(\varepsilon_n - \mu)}{T} \nabla_{\vec{r}} T \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\end{aligned}$$

其中等效电场  $\vec{\tilde{E}} = \vec{E} + \nabla_{\vec{r}} \mu / e$ 。

11) 此时电流与热流写为

$$\begin{aligned}
 \vec{J} &= \sum_{\vec{k}} (-e) v_n f_n = e^2 \sum_{\vec{k}} \vec{v}_n \vec{v}_n \cdot \left[ \vec{\tilde{E}} + \frac{\varepsilon_n(\vec{k}) - \mu}{eT} \nabla_{\vec{r}} T \right] \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \\
 &= \overleftrightarrow{\sigma}_n^{(0)} \cdot \vec{\tilde{E}} + \overleftrightarrow{\sigma}_n^{(1)} \frac{\nabla_{\vec{r}} T}{eT} = \overleftrightarrow{L}_{11} \vec{\tilde{E}} + \overleftrightarrow{L}_{12} \frac{-\nabla_{\vec{r}} T}{T} \\
 \vec{J}_Q &= \sum_{\vec{k}} \left[ \varepsilon_n(\vec{k}) - \mu \right] \vec{v}_n(\vec{k}) f_n \\
 &= -\frac{\overleftrightarrow{\sigma}_n^{(1)}}{e} \cdot \vec{\tilde{E}} - \frac{\overleftrightarrow{\sigma}_n^{(2)}}{e^2} \cdot \frac{\nabla_{\vec{r}} T}{T} = \overleftrightarrow{L}_{21} \vec{\tilde{E}} + \overleftrightarrow{L}_{22} \frac{-\nabla_{\vec{r}} T}{T}
 \end{aligned}$$

定义  $\overleftrightarrow{\sigma}_n^{(l)}$  为一类积分

$$\overleftrightarrow{\sigma}_n^{(l)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^l \overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$$

对于金属而言

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} &= \frac{1}{k_B T} f_0(\varepsilon) [1 - f_0(\varepsilon)] \simeq \delta(\varepsilon - \mu) \simeq \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) \\
 \overleftrightarrow{\sigma}_n^{(0)} &\simeq \overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon_F) = \overleftrightarrow{L}_{11} \\
 \overleftrightarrow{\sigma}_n^{(1)} &= \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \sigma_n(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \\
 &= \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu) [\sigma_n(\mu) + \sigma_n'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \dots] \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \\
 &\simeq \overleftrightarrow{\sigma}_n'(\varepsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} = -e \overleftrightarrow{L}_{12} = -\overleftrightarrow{L}_{21} \\
 \overleftrightarrow{\sigma}_n^{(2)} &= \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \sigma_n(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \\
 &\simeq \overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} = -e^2 T \overleftrightarrow{L}_{22}
 \end{aligned}$$

最后两式的计算使用了索墨菲积分公式。只有外加电场时,

$$\vec{J} = \overleftrightarrow{L}_{11} \cdot \vec{\tilde{E}} = \overleftrightarrow{\sigma}_n \cdot \vec{\tilde{E}} \simeq \overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon_F) \cdot \vec{\tilde{E}}$$

如果系统是纯热流, 那么

$$\vec{J} = 0 \Rightarrow \vec{\tilde{E}} = \overleftrightarrow{L}_{11}^{-1} \overleftrightarrow{L}_{12} \frac{\nabla_{\vec{r}} T}{T}$$

此时热流等于

$$\vec{J}_Q = \left[ \overleftrightarrow{L}_{22} - \overleftrightarrow{L}_{21} \overleftrightarrow{L}_{11}^{-1} \overleftrightarrow{L}_{12} \right] \cdot \frac{-\nabla_{\vec{r}} T}{T} = -\overleftrightarrow{\kappa} \cdot \nabla_{\vec{r}} T$$

热导率张量  $\overleftrightarrow{\kappa}$  (保留到温度的零阶项) 等于

$$\begin{aligned}
 \overleftrightarrow{\kappa} &= \frac{1}{T} \left[ \overleftrightarrow{L}_{22}(\propto T) - \overleftrightarrow{L}_{21}(\propto T^2) \overleftrightarrow{L}_{11}^{-1} \overleftrightarrow{L}_{12}(\propto T^2) \right] \\
 &\simeq \overleftrightarrow{L}_{22} \simeq \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2} \overleftrightarrow{\sigma}_n
 \end{aligned}$$

各向同性时,  $\overleftrightarrow{\sigma} = \sigma \overleftrightarrow{1}$ ,  $\overleftrightarrow{\kappa} = \kappa \overleftrightarrow{1}$ , 这样就得到了 Wiedmann-Franz 定律:

$$\frac{\kappa}{T\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$$

### 8.4 介观输运

1) 一些介观体系通常可以用一些简单的方法来分析。以一维纳米线为例, 中间有一个节, 两端加上电压  $v$ 。左边能量:  $\varepsilon L(p, k) = \varepsilon_0 + eV + \varepsilon_p + \varepsilon_k$ ; 右边能量:  $\varepsilon R(p, k) = \varepsilon_0 + \varepsilon_p + \varepsilon_k$ 。对于第  $p$  个子带, 用简单的势阶散射图像, 先考虑一个从左边过来的电子的波函数及其对电流的贡献:

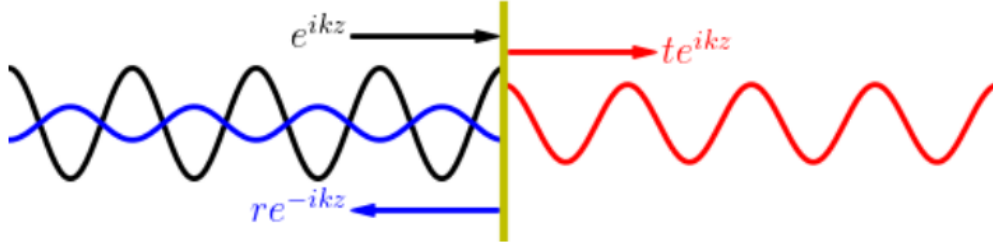


图 10: 势阶散射的简单图像

入射波函数  $e^{ikz}$  在节上发生散射, 一部分透过节到右边, 透射系数为  $t_p(k)$ ; 一部分反射回去, 反射系数为  $r_p(k)$ 。左右的波函数以及反射率透射率写为

$$\begin{aligned} F_L(z) &= e^{ikz} + r_p(k)e^{-ikz} & F_R(z) &= t_p(k)e^{ik'z} \\ R_p(\varepsilon) &= |r_p(k)|^2 & T_p(\varepsilon) &= |t_p(k)|^2 = 1 - R_p \end{aligned}$$

2) 然后就可以计算一维纳米结构中的量子输运。对于向右的电流, 左边入射贡献的分布位于体系左端和右端的电流分别为:

$$\begin{aligned} I_L^{(\rightarrow)} &= -e \sum_k v_p(k) f_L(k) - (-e) \sum_k v_p(k) R_p(k) f_L(k) \\ &= -e \sum_k [1 - R_p(k)] v_p(k) f_L(k) = -e \sum_k T_p(k) v_p(k) f_L(k) \\ I_R^{(\rightarrow)} &= -e \sum_k v_p(k) T_p(k) f_L(k) \end{aligned}$$

同理, 对于向左的电流, 右边入射贡献的分布位于体系左端和右端的电流分别为:

$$\begin{aligned} I_L^{(\leftarrow)} &= -e \sum_k v_p(-k) T_p(-k) f_R(-k) = - \sum_k v_p(k) T_p(k) f_R(k) \\ I_R^{(\leftarrow)} &= -e \sum_k v_p(-k) [1 - R_p(-k)] f_R(-k) = - \sum_k v_p(k) T_p(k) f_R(k) \end{aligned}$$

于是我们可以得到 Landauer-Büttiker 公式

$$\begin{aligned} I &= I_L = I_L^{(\rightarrow)} + I_L^{(\leftarrow)} = -e \sum_k [v_p(k) T_p(k) f_L(k) - v_p(k) T_p(k) f_R(k)] \\ &= -e \int \frac{1}{h} \frac{\partial \varepsilon_p(k)}{\partial k} T_p(\varepsilon_p) [f_L(\varepsilon_p) - f_R(\varepsilon_p)] \frac{dk}{2\pi} \\ &= -\frac{e}{h} \int T_p(\varepsilon) [f_0(\varepsilon + eV) - f_0(\varepsilon)] d\varepsilon \simeq -\frac{e}{h} \int d\varepsilon T_p(\varepsilon) f'_0(\varepsilon) eV \\ &= \frac{e^2}{h} V \int d\varepsilon T_p(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) = \frac{e^2}{h} T_p(\varepsilon_F) V = G_p V \end{aligned}$$

其中  $G_p$  是电导。从而电阻倒数为

$$\begin{aligned}\frac{1}{R} &= G = \sum_p G_p \\ &= 2 \times \sum_p \frac{e^2}{h} T_p(\varepsilon_F) = \frac{2e^2}{h} \sum_p T_p(\varepsilon_F) = G_0 \sum_p T_p(\varepsilon_F)\end{aligned}$$

式中 2 表示对自旋指标求和。每个子带对电导的贡献  $(2e^2/h)T_p = G_0 T_p$ 。每个子带代表一个导电通道。  
定义量子化电导和电阻

$$\begin{aligned}G_0 &= \frac{2e^2}{h} = \frac{2}{R_K} = 7.748091729 \times 10^5 \text{ S} \\ R_K &= \frac{h}{e^2} = 2.581280745 \times 10^4 \Omega \quad \text{von Klitzing constant}\end{aligned}$$

$T_p = 1$  时, 体系就能观察到电导量子化。

3) 注意, 虽然上述推导是对一维纳米线进行的, 但是它对具有一维输运特性的体系均有效, 比如磁场下的多端霍尔元件。Landauer-Büttiker 公式可以用来解释量子霍尔效应, 详见 qhe 小结。