

## 晶体结合能

库伦能是一定存在的并且有自洽明晰含义的形式  $-\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

其中  $\alpha = \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{\frac{1}{2}}}$ ，已对周围结构离子类型作加权平均求和

排斥能是必须有的，否则异号离子无限相互接近塌缩，但该项形式未知的。通常认为是  $b e^{-r/r_0}$  或  $\frac{b}{r^n}$

由此内能  $U = N \left[ -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{6b}{r^n} \right] = N \left[ -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$

其中6是NaCl型例子的配位数，其余类型的晶体这个数字可能变化，但整体  $U(r)$  性质类似

$r$  也是  $V$  的函数，故可有链式法则展开压力的公式  $P = -\frac{dU}{dV} = -\frac{dU}{dR} \cdot \frac{dR}{dV}$

一般需要晶体在大气压下平衡，则  $P = P_0 \approx 0$ ，这是因为对固体而言，大气压其实是一个很小的量忽略不计，故  $\frac{dU}{dR} = 0$ ，晶体处于内能函数的平衡点，极小值最稳定，此时处于  $r_0$  态，定义晶体的结合能就是该情况的内能  $W = -U_0 = -U(r_0)$

也可继续求模量  $K = \frac{dP}{-dV/V} = \left( V \frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0}$ ，其中体积的定义  $V = 2Nr^3$  是在NaCl晶体情况下，其余情况同理，具体计算或寻找零点即可

## 有效电荷

共价结合属于分子轨道重叠，概念略，做处理要计算有效电子电荷

对于族A原子（比如V族）和族B原子（比如II族）

有  $P_A = \frac{1}{1+\lambda^2}$ ， $P_B = \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}$

$q_A^* = (q_A - (q_A + q_B)P_A)$

$q_B^* = (q_B - (q_A + q_B)P_B)$

调整  $\lambda = 1$  到  $\lambda = 0$ ，可使结合从完全共价过渡到完全离子，影响  $q_A^*$  和  $q_B^*$

解级时一般给  $q_A, q_B$ ，反解入，再求  $f_i = \frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2}$  电离度

## 范德华能

范德华力是上述晶体结合能中未考虑到的

基本电磁学知识有，自原的偶极距  $\vec{P}_1$ ，会在  $\vec{r}$  处产生电场强度正比于  $\sim \frac{P_1}{r^3}$

引起此点的另一原子感应偶极距  $P_2 = \alpha E = \frac{\alpha P_1}{r^3}$ ，其中  $\alpha$  是极化率

从而偶极距相互作用能  $\frac{P_1 P_2}{r^3} = \frac{\alpha P_1^2}{r^6}$

有另一项“排斥”项的排斥能  $\frac{B}{r^{12}}$  可以拟合数据

由此范德华相互作用能  $U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$ ，其中  $A, B$  都是正的经验参数

有时写为 Lennard - Jones 形式： $U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ ，其中  $\epsilon$  和  $\sigma$  都是经验参数

## 简正合成

任意势能函数可作展开

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j + \text{更高阶}$$

简谐近似取平衡点展开，即取极值点  $\left( \frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 = 0, \forall i \in 3N$

并简单起见令  $V \approx V_0$ ，再舍去高阶项，此时的  $V$  的形式等价于谐振子

此时  $T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^2$  是动能，但不方便，一般要引入一个  $3N \times 3N$  的矩阵  $\alpha$ ，使得  $\sqrt{m_i} \mu_i = \sum_{j=1}^{3N} \alpha_{ij} Q_j$ ，将  $\mu_i$  和  $\sqrt{m_i}$  化为一个量  $Q_j$  使得  $T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2$

此时动能不再依赖质量，且  $V \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$  势能解耦

由此写出的哈密顿量，解正则方程可得  $3N$  个无关的解，相当于  $3N$  个谐振子

每个解为  $Q_i = A \sin(\omega_i t + \delta)$

还原原坐标  $\mu_i = \sum_j \frac{\alpha_{ij}}{\sqrt{m_i}} A \sin(\omega_j t + \delta)$

即，原坐标间多个振动的线性组合，合成简正坐标下一个频率为  $\omega_i$  的模式，称为简正模

当然，直接从牛顿方程出发暴力求解也是可行的。

## 一维原子链

作假设，各原子质量  $m_i \equiv m$ ，并以一维为例，弹力由胡克定律  $F = -\frac{dV}{d\delta} = -\beta\delta$  是与偏移成正比的

则牛顿方程： $m \cdot \ddot{\mu}_n = \beta(\mu_{n+1} - \mu_n) - \beta(\mu_n - \mu_{n-1})$

这里  $n$  有  $N$  个取值，上述看作  $N$  次联立，是二阶线性齐次微分方程边。数学上 ODE 课程中已经证明，其解的形式为  $\mu_{n_q} = A e^{i(\omega t - n_q a)}$

其中 $n$ 取值是宏观的，但 $\omega$ 无限制，这是3个自由度，但二阶微分方程只含有两个自由度，因此有一个限制关系还没找到，将其代入牛顿方程即可找到，有

$$m(i\omega)^2 A e^{i(\omega t - n_q a)} = \beta \left[ A e^{i(\omega t - (n+1)qa)} + A e^{i(\omega t - (n-1)qa)} - 2A e^{i(\omega t - n_q a)} \right]$$

$$\text{即 } -m\omega^2 = \beta [e^{-iqa} + e^{iqa} - 2]$$

$$\text{即 } \omega^2 = \frac{2\beta}{m} [1 - \cos qa] = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \left( \frac{1}{2} qa \right)$$

这是一个 $\omega$ 关于 $q$ 的限制条件，因此现在方程剩两个自由度，这是由初始条件确定的。不过，周期性条件还有额外的隐藏取值限制，注意到 $\frac{qa}{2\pi}$ 变化 $2\pi$ ，三角函数并不有区别，因此不妨简单起见，限制 $-\pi < qa < \pi$ ，不考虑超出的范围

此外，我们采用的是 $N \rightarrow \infty$ 不太严格，但我们可以假设玻恩 - 卡曼边界条件，即 $e^{-i(Nqa)} = 1$ ，条件是一圈 $N$ 个格子后，周期性复原。

则应有 $q = \frac{2\pi}{Na} \cdot h$ 的取值， $h \in \mathbb{Z}$ ，否则比如 $q$ 取 $e$ 或者 $\pi$ 等，那么 $Nqa \neq 2n\pi$ 无法实际，这无法满足周期性

上述讨论不影响自由度，总之我们把限制条件称为色散关系 $\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \left( \frac{1}{2} qa \right)$

由于上述式子一般左右开根号，保留正的 $\omega$ 即可：

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} qa \right|$$

其中 $-\pi \leq qa \leq \pi$ 且 $q = \frac{2\pi}{Na} \cdot h$ ，可知 $q$ 允许的取值共有 $\frac{N}{2} + \frac{N}{2} = N$ 个。

这侧面反映了 $q$ 作为简正振动的解的意义，共 $N$ 个解的取值，对应有 $N$ 个 $\omega$ 。

在长波近似下，即 $\lambda \gg a$ ，反映相邻格点间 $qa$ 变化很小，即 $qa$ 很小，可做泰勒展开：

$$\omega = \left( a \sqrt{\frac{\beta}{m}} \right) q$$

从简正变换的角度看上述方程，结果是类似的，从略。

双原子链，比上述复杂一些，因为此处质量 $m_i$ 可取 $m$ 和 $M$ ，不过由于原弹簧作用力的形式仍是 $\beta$ 不变。当然，作业有 $m_i \equiv m$ 相同不变，但 $\beta$ 可选取 $a, \beta$ 的例子。

总之方程组：

$$\begin{cases} m\ddot{\mu}_{2n} = -\beta (2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1}) \\ M\ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta (2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n}) \end{cases}$$

仍然是一个二阶 ODE，数学上解形式为：

$$\begin{cases} \mu_{2n} = Ae^{i[\omega t - (2n)qa]} \\ \mu_{2n+1} = Be^{i[\omega t - (2n+1)qa]} \end{cases}$$

仍然，会有一个限制条件，代回，得两个式子：

$$\begin{cases} -m\omega^2 A = \beta (e^{-iqa} + e^{iqa}) B - 2\beta A \\ -M\omega^2 B = \beta (e^{-iqa} + e^{iqa}) A - 2\beta B \end{cases}$$

这个的解就是 $\omega$ 和 $qa$ 的限制条件。

由于 $A, B$ 是自由参数，因此可认为解 $\omega, q$ 关系相当于解线性齐次方程组，对应非零 $A, B$ 解的条件是行列式为零：

$$\begin{vmatrix} m\omega^2 - 2\beta & 2\beta \cos qa \\ 2\beta \cos qa & M\omega^2 - 2\beta \end{vmatrix} = 0$$

解得：

$$mM\omega^4 - 2\beta(m + M)\omega^2 + 4\beta^2 \sin^2 qa = 0$$

得：

$$\begin{cases} \omega_+^2 \\ \omega_-^2 \end{cases} = \beta \frac{m + M}{mM} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4mM}{(m + M)^2} \sin^2 qa} \right\}$$

对应 4 个解，当然类似地做限制 $-\pi < 2qa \leq \pi$ ，注意此时周期是 $2a$ ，因为原胞长度 $2a$ 。

此外，周期性边界条件 $N(2qa) = 2\pi h$ ，也会限制 $q$ 的离散取值。

上述两个条件可得 $q$ 允许 $N$ 个值，而色散关系有 $\omega_+$ 和 $\omega_-$ ，故有 $2N$ 个频率 $\omega$ ，这确为体系 $2N$ 个原子，由此全部的自由度已找到（振动）。

此处，把 $\omega_+^2$ 代回齐次方程中，会得到 $A$ 和 $B$ 的限制关系：

$$\left( \frac{B}{A} \right)_+ = -\frac{m\omega_+^2 - 2\beta}{2\beta \cos qa}$$

在长波极限下  $q \rightarrow 0$ ，则  $\omega_+ \rightarrow \sqrt{\frac{2\beta}{\frac{mM}{m+M}}}$ ，则  $\left(\frac{B}{A}\right)_+ \rightarrow -\frac{m}{M}$ ，即两种原子的位相相反，是光频支振动；

对声频支，可类似地  $\omega_- \rightarrow a\sqrt{\frac{2\beta}{mM}}q$ ，则  $\left(\frac{B}{A}\right)_- \rightarrow 1$ ，即同相振动。

对于三维晶格，上述各过程类似，原胞位置标记  $\vec{R}(l) = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ ，其中  $l_1, l_2, l_3$  是对应格点标记， $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  是基矢标记。

在原胞中各原子位置为  $\vec{R}(l + \frac{1}{s})$ ， $\vec{R}(l + \frac{2}{s})$  标记，偏离的位移  $\vec{\mu}(l + \frac{1}{s})$ ， $\vec{\mu}(l + \frac{2}{s})$ ，牛顿方程类似，解也类似，但具体求解过于困难。

因此我们重点放在解形式的讨论，首先，肯定解仍有二阶 ODE 的解：

$$\vec{\mu}(\vec{k}) = \vec{A}_{\vec{k}} e^{i[\omega t - \vec{k}(\vec{R}) \cdot \vec{q}]}$$

也需要满足色散关系限制条件（ $\omega$  关于  $\vec{q}$  的表达式）。

此外， $\vec{q}$  仍限制在  $-\pi$  与  $\pi$  之间，并且取值离散以满足周期性边界条件，故  $\vec{q} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3$ ，其中  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  应为倒格矢。

这样才能满足平移对称性，即  $\vec{q} \cdot N_i\vec{a}_i = 2\pi h_i$  ( $h_i \in \mathbb{Z}$ )，故  $x_i$  应为  $x_i = \frac{h_i}{N_i}$  ( $h_i \in \mathbb{Z}$ )，这样  $\vec{q} \cdot N_i\vec{a}_i = 2\pi h_i$ ，满足周期性复原，其余方向同理。

$$\text{故 } \vec{q} = \frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3。$$

这里讨论体积， $\vec{q}$  的基矢构成的空间，每一个  $q$  点所占据的空间，就是三重积：

$$\frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) = \frac{\text{倒格子原胞体积}}{N}$$

那么，这一个  $q$  点代表数量 1，其除以自己占据的体积，就是密度，这个密度对所有的  $q$  都成立因为所有的  $q$  占据的体积都是均等一样的：

$$\frac{N}{\frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right)} = \frac{Nv_0}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

因此， $\vec{q}$  空间的密度其实是体积量纲。

显然，对于每个  $\vec{q}$  会对应  $3n$  种振动频率  $\omega$ ，内有同  $X$ 、同  $Y$ 、同  $Z$  三种是同相振动模式，而剩余  $3n - 3$  种存在异相振动，此  $(3n - 3 + 3)N = 3nN$ ，即得到全部振动模式。

## 3.5 和 3.6 太无聊，跳了

上述拿到了晶格运动方程，是简谐近似下各“弹簧”的行为，因此下面研究统计下的宏观热力学性质。

## 热力学性质

热容定义： $C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$

若对于经典谐振子，由能量均分定理，每个振动模式能量  $\bar{E} = k_B T$ 。

对  $3N$  个模式，总平均能量  $\bar{E} = 3Nk_B T$ ，则  $C_V = 3Nk_B$

但实验不符，需量子化修正，量子谐振子能量取值可能是： $E = \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j$  ( $n_i \in \mathbb{Z}$ ,  $n_i$  增大，能量高，出现概率低)

下面的过程都是基本的统计力学里的内容，目的是求各个能量出现的概率进而拿到能量期望值，熟悉统计力学的可以直接跳到结果

## 开始讨论

量子谐振子的能量本征值为：

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

其中  $\frac{1}{2} \hbar \omega$  是零点能， $n \hbar \omega$  是激发态能量。

配分函数  $Z$  定义为“各微观态的玻尔兹曼权重和”，即：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

代入能量本征值  $E_n$ ，展开得：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\beta \hbar \omega} \right)^n$$

这是等比级数求和，公比  $q = e^{-\beta \hbar \omega} < 1$  (因  $\beta = \frac{1}{k_B T} > 0$ ,  $\hbar \omega > 0$ )，利用等比级数和公式  $\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$  ( $|q| < 1$ )，得：

$$Z = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

平均能量  $\bar{E}$  是“能量的加权平均”，权重为  $P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$ ，即：

$$\bar{E} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot P_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n}$$

将  $E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega + n\hbar\omega$  代入，拆分求和：

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \left( \frac{1}{2}\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} + \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta E_n} \right)$$

注意到  $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = Z$  (配分函数定义)，因此第一项简化为  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 。

令  $x = \beta\hbar\omega$ ，则第二项求和为：

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\frac{x}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}$$

利用微积分技巧：对等比级数  $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}$  两边关于  $x$  求导，得：

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}$$

代入  $x = \beta\hbar\omega$ ，则：

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2}$$

将两项代回  $\bar{E}$  的表达式：

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \left( \frac{1}{2}\hbar\omega \cdot Z + \hbar\omega \cdot e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2} \right)$$

注意到  $Z = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$ ，代入后化简第二项：

$$\hbar\omega \cdot e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2} = \hbar\omega \cdot \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2} = \hbar\omega \cdot \frac{Z \cdot e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

最终合并得：

$$\bar{E} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

这就是**量子谐振子的平均能量**，其中：

$-\frac{1}{2}\hbar\omega$  是零点能 (量子效应，经典极限下  $\hbar \rightarrow 0$  时消失)；

$-\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$  是激发态的平均能量，对应声子的热激发贡献（经典极限下  $k_B T \gg \hbar\omega$ ,  $e^{\beta\hbar\omega} - 1 \approx \beta\hbar\omega$ , 退化为  $k_B T$ , 与能量均分定理一致）。

上面都是统计力学的基本功，参考相关教材就行。注意一下上面实际上最后还可以求平均占据数，得到的会是玻色爱因斯坦分布，因为声子是允许交换的。

## 结束讨论

由上面的知识，现在对于我们的体系结果是一样的，注意一下我们要对频率  $\omega_j$  进行标记（令  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ），得：

$$\bar{E}_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\beta\hbar\omega_j} - 1}$$

实际上体系含  $3N$  个不同  $\omega_j$  的模式，总平均能量  $\bar{E} = \sum_{j=1}^{3N} \bar{E}_j$ 。

不过我们待会再讨论总的，我们先看单个模式的热容（对  $T$  求导）：

$$\frac{d\bar{E}_j(T)}{dT} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega_j/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega_j/(k_B T)} - 1)^2}$$

与实验对比，可分析高低温极限：

- **高温极限** ( $k_B T \gg \hbar\omega_j$ ):  $\frac{\hbar\omega_j}{k_B T} \ll 1$ , 展开得  $\frac{d\bar{E}_j}{dT} \rightarrow k_B$  (趋近经典值, 符合实验)。
- **低温极限** ( $k_B T \ll \hbar\omega_j$ ): 忽略分母1,  $\frac{d\bar{E}_j}{dT} \rightarrow k_B \left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right)^2 e^{-\hbar\omega_j/(k_B T)}$  (指数衰减趋于 0, 符合低温热容实验)。

固体含  $N$  原子，对应  $3N$  振动模式 ( $\omega_j$  共  $3N$  个)，热容需对  $\omega_j$  求和，但  $\omega_j$  的具体分布，取哪些值由色散关系决定，需进一步处理。

$\omega$  与  $q$  满足色散关系  $\omega = \omega(q)$ ，因  $q \rightarrow \omega$  映射复杂，需近似：

- 爱因斯坦近似  
假设所有  $\omega = \omega_0$  (即  $\omega$  无差异)，则总热容：

$$C_V = \sum_{j=1}^{3N} C_{V,j} = 3Nk_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega_0/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega_0/(k_B T)} - 1)^2}$$

能定性反映趋势，但与实验细节不符（如低温热容衰减过快）。



- 德拜近似

基于一维链色散关系  $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} q \alpha \right|$ ，长波近似 ( $q \rightarrow 0$ ) 下  $\omega \approx \alpha \sqrt{\frac{\beta}{m}} |q| = c|q|$  ( $c$  类似“波速”，分纵波  $c_l$ 、横波  $c_t$ ，横波有 2 支)。

假设  $\omega$  与  $|q|$  线性相关 ( $\omega = c|q|$ )，则  $q$  均匀分布对应  $\omega$  非均匀分布，需引入**态密度**  $g(\omega)$  (单位频率区间的模式数)。

通过  $q$  空间体积元与  $\omega$  空间转换，得：

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi q^2 dq \quad (\text{三维情况, } q = \frac{\omega}{c})$$

代入纵波 (1 支)、横波 (2 支)，总态密度：

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad \text{其中定义了 } \left( \frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \right), \text{ 平均波速}$$

总之假设有德拜近似态密度  $g(\omega)$ ，总热容积分形式：

$$C_V(T) = k_B \int_0^{\omega_m} \frac{\left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2} g(\omega) d\omega$$

因实际模式数有限 ( $3N$  个)，引入**德拜截止频率**  $\omega_m$ ，满足方程  $\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3N$ ，该方程可以解得：

$$\omega_m = \left( \frac{6\pi^2 N}{V} c^3 \right)^{\frac{1}{3}}$$

令  $\xi = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ ， $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B}$  (德拜温度)，往回代入热容表达式化简：

$$C_V(T) = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

- **高温极限** ( $T \gg \Theta_D$ )：积分趋近  $\frac{\Theta_D^3}{15T^3}$ ， $C_V \rightarrow 3Nk_B$  (经典极限)。
- **低温极限** ( $T \ll \Theta_D$ )：积分近似  $\frac{\pi^4}{15}$ ， $C_V \propto T^3$  (符合实验“德拜  $T^3$  律”)。

## 态密度公式

要求态密度  $g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{dN}{d\omega}$ ，就是要求在  $q$  空间中满足对应能量为  $\omega$  和  $\omega + d\omega$  的两个等能面之间的  $q$  的数量，那么就是要在这两个等能面之间的区域进行空间的积分，很容易想明白直接  $dq_x dq_y dq_z$  是一种思路，只需要限制积分区域是  $\int_{\omega_q=\omega}^{\omega_q=\omega+d\omega}$ ，但是这样做会有一定的麻烦并且不太普适。因此，我们换一

个积分区域的划分思维。我们将积分其余看成是这两个面的面积，乘上两个面之间的高度，即认为将体积元分解为：

$$dV_q = (\text{等能面面积}) \times (\text{等能面间距})$$

- **等能面面积**：记为 $ds_q$  ( $\mathbf{q}$ 空间中 $\omega$ 等能面的面积元)；
- **等能面间距**：沿等能面法向的距离 $dq_n$ ，在几何意义上，这由色散关系的梯度决定：

$$\text{色散梯度} \nabla_q \omega = \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_x}, \frac{\partial \omega}{\partial q_y}, \frac{\partial \omega}{\partial q_z} \right), \text{ 满足 } d\omega = |\nabla_q \omega| \cdot dq_n, \text{ 因此 } dq_n = \frac{d\omega}{|\nabla_q \omega|}。$$

$\mathbf{q}$ 空间中，体积元 $dV_q = ds_q \cdot dq_n$ ，因此 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 区间的态数：

$$dN = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} dV_q = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{ds_q} ds_q \cdot \frac{d\omega}{|\nabla_q \omega|}$$

提取 $d\omega$ 后，态密度定义代入得：

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{S_q(\omega)} \frac{ds_q}{|\nabla_q \omega|}$$

其中 $S_q(\omega)$ 是 $\mathbf{q}$ 空间中 $\omega(\mathbf{q}) = \omega$ 的等能面。

若色散各向同性等能面为球面，则：

- 等能面面积 $ds_q = 4\pi q^2$  ( $q$ 为等能面半径，由 $\omega = \omega(q)$ 解出)；
- 梯度模 $|\nabla_q \omega| = \left| \frac{d\omega}{dq} \right|$  (径向梯度)。

不过注意如果不是各向同性的，即等能面不是球面的，那么积分就还是很复杂

但是必定的，只要有色散关系 $\omega(q)$ ，虽然说麻烦了点，但求梯度 $\nabla_q \omega$ 以及限制区分区域，计算 $g(\omega)$ 是肯定能拿到结果的。

以一维单原子链为例，色散关系 $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} q\alpha \right|$ ，则 $g(\omega) = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{1}{\frac{d\omega}{dq}}$  ( $L$ 为链长)，计算得

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{4\beta}{m}} \cos \frac{1}{2} q\alpha}$$

德拜近似类似，若色散关系为 $\omega = cq^2$  (如某些模型)，推导过程一致。

## 状态方程

后续状态方程：自由能 $F = -k_B T \ln Z = -k_B T \sum e^{-E_i/(k_B T)}$ ，压强 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ 。

注意：求 $F$ 时，能量需包含晶体结合能 $U$ 和振动能部分，勿遗漏 $U$ 。修正后配分函数 $Z = e^{-U/(k_B T)} \prod_j \left[ \frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_j/(k_B T)}}{1 - e^{-\hbar\omega_j/(k_B T)}} \right]$ ，自由能 $F = U + k_B T \sum_j \left[ \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_j}{k_B T} + \ln(1 - e^{-\hbar\omega_j/(k_B T)}) \right]$ 。

### 第三章剩下内容

这部分比较无聊，推导都很标准：

压强公式 $P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ ，注意由之前知识也跟 $\frac{dU}{dV}$ 有关，一般取平衡态 $\frac{dU}{dV} = 0$ （第二章讨论过）。

关于各种近似，格林艾森（Grüneisen）参数 $\gamma = - \frac{d \ln \omega}{d \ln V}$ ，近似下常取 $\gamma$ 为常数

之前讨论了 ① 原子的集体格波行为；② 热容，热导（虽然我们省略了这部分）。实际上电子也会有热容、动能，还能导电，还可响应电磁场，但我们应一步步来，先看其行为、存在状态。

### 预先简单讨论

晶体中电子肯定是需要采用量子的波函数了，若把晶体的晶胞排列为一系列周期晶胞，相当于把原本 $N$ 个能量简并的波函数彼此挨个排列，由此各个波函数肯定会互相影响，因此这应有简并微扰，使波函数线性组合。

无论从书本的布洛赫，还是从晶体离散平移算符出发，结果都肯定是 $N$ 个波函数组合为 $N$ 个新的有周期性的波函数，这跟原子 $3N$ 个位移组成 $3N$ 个振动类似。

结果是 $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_L(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，其中 $k$ 是新的 $N$ 个波函数编号， $m$ 是旧的 $N$ 个原胞里波函数 $\varphi_L$ 的标记；其中 $L$ 标记是，一般只有同类的原胞波函数才会进行线性组合成一类，比如 $\varphi_{1s} \rightarrow \psi_{1s,k}$ ， $\varphi_p \rightarrow \psi_{p,k}$ 。对于多个原子组成晶胞，里面动辄五六十个原子，其原本的晶胞内部电子波函数就已经有三十多个了，这不同的波函数能量不一样。排列成周期时，做简并微扰当然指的是同样类型的波函数进行组合，而不是不同的。如果不加说明，我们默认是不讨论这里的 $L$ 的，可以忽略掉这个标记。

从量子力学出发，上述不难理解，可以参看附录，但我们太快了，先回到更简单的书本内容。

### 自由电子近似微扰

所有 $N$ 个晶胞共同构成了势场 $V(\vec{r})$ ，周期性体现为矢量的平移 $\vec{R}_n$ 满足 $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$ 。

在这样的场中，电子波函数满足 $\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi$ 。无论解有多复杂，由于 $V(\vec{r})$ 有周期，故 $\psi$ 必须有对称类似性质，可证明 $\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ ，即波函数的平移至多差一个相位因子。

其中 $\vec{k}$ 的具体含义后面再说，暂时可认为其操控相位因子。

先说解这个方程，由于 $V(\vec{r})$ 的形式一般很大很复杂，因此直接求解太难了，借助微扰论，先解 $\bar{V}$ 平均势场下零级波，再用 $V(\vec{r}) - \bar{V}$ 作为微扰得一级波。

零级的解，无需多言，自由粒子 $\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ ， $E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$ 。

解是量子化的，用 $k$ 标记，但注意周期性条件要有平移后 $x \rightarrow x + na$ 回到原处，相位应该复原，则 $e^{ikna} = e^{i2\pi n}$ ，则有 $k = \frac{n2\pi}{Na}$ ， $n \in Z$ 。

于是现在 $k$ 不仅量子化，还有取值限制，同时发现，波每走一个原胞长度 $a$ ，也就是 $x \rightarrow x + a$ 时候，对应的波函数相当于相位多出 $e^{ika}$ ，因此 $k$ 实际控制相邻原胞相位差。也就是，波矢的作用。

当 $k = 0$ 时，意味着波函数无论如何平移，相位因子都是全同相，自然体系最稳定， $E_k^0 = 0 + \bar{V} = \bar{V}$ ； $k$ 越大，这会导致相邻的晶胞相位差的越远，自然波动越剧烈，于是 $E_k^0$ 越高。

然后进行微扰（不会的自行看书）：

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta V | k \rangle = \langle k | V(\vec{r}) - \bar{V} | k \rangle$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k' | \Delta V | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k' \neq k} \frac{\langle k' | \Delta V | k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0$$

这意味着 $N$ 个旧的波函数 $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ 受微扰，要以权重 $E_k^0 - E_{k'}^0$ 和 $\langle k' | \Delta V | k \rangle$ 组合为新的 $\psi_k^{(1)}$ 和能量。组合后的波函数也是 $N$ 个。

由于 $\bar{V}$ 的定义就是均值 $\int_{-\infty}^{\infty} V(\vec{r}) d\vec{r} = \bar{V}$ ，因此 $\langle k | V(\vec{r}) | k \rangle = \bar{V}$ ，一级修正为零；但二级则

$$\langle k | V(\vec{r}) | k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(k'-k)x} V(x) dx$$

必须详细计算了，其中从0积分到 $L$ 中， $L$ 是总长 $Na$ ，总可以借 $V(\vec{r})$ 关于 $a$ 的周期性划分积分区域为积分求和的形式。

$$\begin{aligned} \langle k' | V(\vec{r}) | k \rangle &= \frac{1}{Na} \sum_{n=0}^{N-1} \int_{na}^{(n+1)a} e^{-i(k'-k)x} V(x) dx \\ &= \left[ \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i(k'-k)x} V(x) dx \right] \cdot \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} [e^{-i(k'-k)a}]^n \end{aligned}$$

其中利用了每块 $a$ 区域的势能函数 $V(x)$ 是不变的性质，提取出相位因子。具体过程看书。

接着按上述步骤走，后面这个幂的求和可以进一步化简分析，结果是 $k' - k \neq n \frac{2\pi}{a}$ 时，该求和为0导致整个矩阵元全为0；当且仅当 $k' - k = n \frac{2\pi}{a}$ 时求和为1，故

$$\langle k' = k + n \frac{2\pi}{a} | V | k \rangle = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i2\pi \frac{n}{a} x} V(x) dx = V_n$$

发现此矩阵元表达式正是 $V(x)$ 的第 $n$ 个傅里叶系数。

若 $V(x) = \sin x$ 则 $V_1 = \frac{i}{2}$ ，若 $V(x) = \sin x + \cos^2 x$ 则 $V_0 = \frac{1}{2}$ ,  $V_1 = \frac{i}{2}$ ,  $V_2 = \frac{1}{4}$ 其余更具体的势能函数也是类似地提取傅里叶系数。则最终波函数的结果

$$\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^0 + \psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + n \frac{2\pi}{a})^2]} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k + n \frac{2\pi}{a})x} \\ &= \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}} \left\{ 1 + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + n \frac{2\pi}{a})^2]} e^{i2\pi \frac{n}{a} x} \right\} \end{aligned}$$

大括号内在 $x \rightarrow x + a$ 下不变，指数外 $e^{ikx}$ 此时带来 $e^{ika}$ ，这又一次验证之前的周期性平移顶多对波函数带来相位的调制的说法。

但现在问题出现在分母上，若 $k = \frac{n2\pi}{Na}$ 中，等等，如果 $n = 0, k = 0$ ，这一切正常；上述分母的 $n$ 取啥使 $k' = \frac{3.6\pi}{Na}, \frac{4.777\pi}{Na}, \frac{125.8\pi}{Na}$ 时候，分母无事故，但若取 $n = \frac{N}{2}, k = \frac{\pi}{a}$ ，则当 $k' = -\frac{\pi}{a}$ 时，这二者能量简并，故分母无穷大。

## 简并微扰

类似问题出现在：只要 $k = \frac{2n\pi}{Na}$ 中，只要 $n = \frac{N}{2} n'$ ，即 $n'$ 是 $\frac{N}{2}$ 的整数倍时，就会发生简并。

令 $n' = \pm 1$ ，则可知， $k$ 在 $-\frac{\pi}{a} \rightarrow \frac{\pi}{a}$ 区间，有 $N$ 个取值。这个区域我们认为是安全区。

能量范围则是 $0 \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (\frac{\pi}{a})^2$ 之间，一旦走到边界，就会出现简并。

但对于 $N$ 个晶胞若每个都是含有一个 $Li$ 原子，则每个晶胞3个电子，一共 $3N$ 个电子，其中至多 $2N$ 个电子填满 $N$ 个上述 $k$ 的取值对应的波中，因此必定有电子越界，出了安全区了。

故，要解决这种简并能能量情况，微扰论失效，用非简并微扰。

$$\text{令 } \psi = a\psi_{k'}^0 + b\psi_k^0$$

一个很经典的这种微扰的结论是像 $H_2$ 的轨道一样。 $\psi_+ = a\psi_{k'}^0 - b\psi_k^0$ ， $E_+$ 能量高； $\psi_- = a\psi_{k'}^0 + b\psi_k^0$ ， $E_-$ 能量低，即微扰出来新的轨道是一个比原本高一个比原本低。

但是我们正常做一做，基本的假设就看书了，我们这里直接跳步，令 $V_n^* = \langle k | \Delta V | k' \rangle = \langle k' | \Delta V | k \rangle^*$ ，得要使 $a, b$ 不为零，要有行列式：

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

解得特征根

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ E_k^0 + E_{k'}^0 \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2} \right\}$$

回代可求出 $a, b$ 。

当 $k$ 与 $k'$ 是一般情况，即非简并微扰的情形，如 $k = 0, k' = -\frac{2\pi}{a}$ ，则上述 $V_n^* \rightarrow 0$ 因为不同波之间的重叠确实不算大。

则此时 $E_{\pm} \approx \frac{1}{2} \{ E_k^0 + E_{k'}^0 \pm |E_k^0 - E_{k'}^0| \}$ ，即 $\psi$ 对应的能量和波函数都近似无改变，波函数各自互不掺杂；

但当简并的时候这个时候能量差值 $|E_k^0 - E_{k'}^0|$ 趋近于零，且 $V_n^*$ 很大，故此时 $E_{\pm}$ 的式子可以看出来，正负号的能量显著是一上升一下降的。

如果认为 $k = -\frac{\pi}{a}, k' = \frac{\pi}{a}$ 掺杂于其中，谁上升谁下降？

一般是取 $k$ 从布里渊区逼近 $-\frac{\pi}{a}$ ， $k'$ 从布里渊区外逼近 $\frac{\pi}{a}$

即逼近的方向是 $k = -\frac{\pi}{a}(1 - \Delta), k' = \frac{\pi}{a}(1 + \Delta), \Delta \rightarrow 0$

可以显然看到，此时围绕前的 $k$ 比 $k'$ 有 $E_k^0 < E_{k'}^0$ ，线性组合总是会使小的更小，大的更大，故 $E_k$ 下降， $E_{k'}$ 上升。

而当考虑 $k'' = \frac{\pi}{a}(1 - \Delta)$ 时，被 $k''' = -\frac{\pi}{a}(1 + \Delta)$ 掺杂，一样使布里渊区内的这块能量下降。

由此，在 $\frac{\pi}{a}$ 与 $-\frac{\pi}{a}$ 处 $E$ 断开，这部分区域就是第一布里渊区；其它阶的不涉及简并的外面的安全区，依次为二、三、四布里渊区。

## 简约波矢

下面开始讨论简约波矢

由于对于 $k' > \frac{\pi}{a}$ ，比如 $k' = \frac{99\pi}{a}, k' = \frac{146\pi}{a}$ ，其对应的态都可以平移回 $-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$ 范围内，无所谓，因为相位因子都差 $\frac{2\pi m}{a}$ （ $m$ 为整数）的相位因子，而 $V(\vec{r})$ 影响的波函数此时不受影响除了相位其余部分不受影响，因此这是很方便的标势，但注意能量 $E(k')$ 还是保留的。

即对 $k'$ ，我们总可以找到一个 $m$ 使得 $k' = \frac{2\pi}{a}m + k$ 中，将 $k'$ 移到 $k$ ，限制 $k$ 落在 $-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$

则此时波函数变为 $e^{ik'x} \cdot u_{k'}(x) \rightarrow e^{ikx} \cdot e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \cdot u_k(x)$

其中 $u_k(x)$ 是周期函数，平移 $a$ 无影响。

对于 $m = 0$ ，不平移，认为这个波矢对应的地方是第一布里渊区；对 $m = \pm 1$ ，第二布里渊； $m = \pm 3$ ，第三 .....

### 三维能带

上述例子完全可推广至三维，但此时 $k$ 变为 $\vec{k}$ ，有了方向，类似第三章，此时周期性边界条件使 $k = \frac{n2\pi}{Na}$ 会升级为倒格矢

$$\vec{k} = \frac{L_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{L_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{L_3}{N_3} \vec{b}_3$$

而电子波函数也会变为 $\psi_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ ，里面一维的取值 $x$ 升级为三维的矢量 $\vec{r}$

能量 $E_{\vec{k}}^0 = \bar{V} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ， $k$ 显然还是 $k^2 = \vec{k} \cdot \vec{k}$ ，但其简并情况变多了

则类似的进行一阶微扰，得到：

$$\psi_{\vec{k}}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left( \sum_n \frac{V_n}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k} + \vec{G}_n}^0} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} \right)$$

其中 $V(\vec{r}) = \sum_n V_n \cdot e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}}$ 还是傅里叶系数，而里面 $\vec{G}_n$ 是倒格矢量，这呼应之前的 $k' = k + \frac{2\pi}{a} n$ 的矩阵元限制，此时三维的情况不能再说相差 $\frac{2\pi}{a} n$ 了，要说相差一个矢量，并且最好保证不同的方向上的矢量不要彼此混杂影响点积，因此倒格矢自然是很满足我们需要的

$$\vec{G}_n = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$$

总之， $\vec{G}_n$ 替代原来的 $k' = k + \frac{2\pi n}{a}$ 的差值部分

类似三维的情况也会有简并，即 $|\vec{k}|^2 = |\vec{k}'|^2 = |\vec{k} + \vec{G}_n|^2$

化简一下，这对应 $\vec{G}_n \cdot (\vec{k} + \frac{1}{2} \vec{G}_n) = 0$

这实际上是在 $\vec{k}$ 空间作倒格矢 $-\vec{G}_n$ 的垂直平分面。

当 $\vec{k}$ 落在面上，就会简并，类似地也要进行简并微扰

比如简立方，基矢 $\vec{a}$ 和倒格矢 $\vec{b}$ 都是在 $x, y, z$ 轴上的，上述垂直平分面事实上是正八面体，对其它类型地垂直平分面，可以看书

然后书上下面就要讨论简约波矢下 $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}_n$ 的能量图了。

注意，因为 $\Gamma, X, L$ 等点实际上是超会出第一布里渊区的。

因为三维下， $X$ 点  $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ，从原点往这里走，其实在半路就会有  $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$  与  $(-\frac{\pi}{a}, 0, 0)$  简并，因此书上讨论时是忽视了能带断开的，把重点放在  $\vec{G}_n$  的取值引起的不同简约带的能量。

## 赝势跳了无聊

### 紧束缚近似

下面我们把零级近似从  $\bar{V}$  换为孤立晶胞波函数和其内部的势场。考虑形式上被放在一块的一堆晶胞，其求解的波函数都是局限于其内部状态的。其内部的势场标记为  $V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，其中  $m$  标记这个晶胞被摆放的位置，这只是一个位置标记，无所谓，由这个势场解出来的波函数是  $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，一样的也是用  $m$  标记。我们可以这么看待这个式子，假设晶胞里面是四个二氧化碳分子，那么这里的解波函数就是以晶胞中心  $\vec{R}_m$  的位置作为参考原点，而进行延展的波函数。只是在周期性体系，无数相同的晶胞被摆在了一起，各自的位置标记不同。此外这里的  $i$  标记是晶胞内部求解波函数的轨道标记。比如上面四个二氧化碳的晶胞，显然里面有56个电子，至少要排到28套波函数里面，这些波函数的长得或许像  $s$  非键轨道或许是  $pp$  头碰头形成的  $\pi$  键轨道，无所谓，总之可能是有很多套的。但是下面我们要讨论的组合，一般是同一个性质的轨道才会组合。因为把这么多晶胞堆在一块，本质上是原本的28套波函数，现在是  $28N$  个波函数，其中各自  $N$  重能量简并， $\pi$  跟  $\pi$  简并  $N$  套， $p_x$  跟  $p_x$  形成的  $\sigma$  键简并  $N$  套，一般不会发生不同的轨道之间简并。要发生，也是先分子内部进行杂化比如一个  $s$  和三个  $p$  形成  $sp^3$  四个杂化轨道，这四个是简并的，随后这四个再在周期原胞里形成  $4N$  和简并的，我们再做微扰。总之不同性质的轨道，我们下面都是不考虑微扰的。

好吧总之现在我们上面零级近似拿到了很多的简并波函数，问题出在各个原子的势场现在叠加到一块了，也就是说真实的势场是  $\sum_m V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，那么显然与上面零级近似的差值，就是我们的微扰算符

$$\Delta V = V(\vec{r} - \vec{R}_m) - U(\vec{r})$$

直接说结果，微扰反正都是  $N \rightarrow N$  的

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

其中  $\varphi_i$  是旧波函数， $i$  是之前说的轨道性质，比如  $s$  或  $2p_x$  或  $3d_{z^2}$  等； $m$  是  $N$  个原胞格点标记，位置是  $\vec{R}_m$ ；而  $\psi$  作为微扰的结果，自然也有  $N$  种选择，用  $k$  来标记

当然，一样的我们要考虑周期性边界条件

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$

波矢一样是取值受限制的

继续讨论，从之前自由电子近似中，能量修正的这一部分，无论是非简并还是简并的情况，都要做积分  $V_n^* = \langle k | \Delta V | k' \rangle = \langle k' | \Delta V | k \rangle^*$  计算重叠程度，现在这一项也是类似的，只不过以前重叠积分是对



于不同的自由波矢平面波的标记 $k'$ ,  $k$ 进行微扰算符的积分, 而现在紧束缚下, 中间的算符确实还是围绕算符, 只是两边变为了不同格点的晶胞波函数。在简并微扰下:

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

其中

$$J(\vec{R}_s) = \int \varphi_i^* [\varepsilon - (\vec{R}_s)] [U(\vec{\varepsilon}) - V(\vec{\varepsilon})] \varphi_i(\vec{\varepsilon}) d\vec{\varepsilon}$$

就是上面讨论的微扰下的重叠积分, 表示相距为 $\vec{R}_s$ 两点上的原始晶胞波函数在微扰下的重叠。 这里的结果会修正出一条由 $\vec{k}$ 标记的带。

可以作近似, 因为显然 $\vec{R}_s$ 作为相对距离, 两个相距非常远的晶胞的重叠当然可以忽略, 故对 $\vec{R}_s$ 的遍历一切晶胞格点的求和可截断为 $\vec{R}_s = 0$ 自我求和以及近邻邻居。

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

对于 $k$ 标记的 $N$ 个波函数, 上述能量自然地发生了分裂, 简并微扰成功了。 又因 $k$ 虽然受限为离散, 但仍连续, 故把 $E(\vec{k})$ 分离的各能级统称为一条能带。

如简立方, 6个近邻为 $(a, 0, 0)$ ,  $(0, a, 0)$ 等等, 考虑 $i$ 是 $s$ 形态的波函数(这样做微扰重叠积分跟xyz方向取的邻居无关, 值相同很方便), 则

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= \varepsilon_i - J_0 - [J(a)e^{-ik_x a} + J(a)e^{-ik_x(-a)} + J(a)e^{-ik_y a} \\ &\quad + J(a)e^{-ik_y(-a)} + J(a)e^{-ik_z a} + J(a)e^{-ik_z(-a)}] \\ &= \varepsilon_i - J_0 - 2J(a) (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned}$$

即波矢 $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ 以余弦函数的形式对 $E(\vec{k})$ 进行 $\varepsilon_i - J_0$ 为基准的调制。

其极端情况为 $\vec{k} = (0, 0, 0)$ 和 $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ , 对应导致能量相差 $\Delta E = 12J(a)$ 。

总结一下就是, 原本各个 $N$ 个简并的 $\varepsilon_i$ , 现在变为以 $\varepsilon_i - J_0$ 为基准, 上下差 $12J(a)$ 的一系列带, 故实际上变稳定了。

对于 $p, d$ 态, 上述类似, 但注意不同 $x, y, z$ 方向 $J(R_x)$ 要分开讨论。

显然对于 $s$ 态,  $\vec{k} = 0$ 意味着格点相邻的波函数是全同相, 故叠起来求和得到的态能量最低; 而 $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ 意味着邻居彼此都是反相, 能量高。

对于 $p_x$ 型的态，注意正常其头尾接的时候，是正负交替的形式，因此 $\vec{k} = 0$ 意味着最不稳定的重叠，能量最高，随着波矢从零矢量走到 $X = (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ 的这个过程，反而会越来越稳定；

当然，晶胞内如果有多个原子轨道电子态，也可杂化，如 $Si$ 原子、 $C$ 原子、 $CO$ 等的 $sp^3$ 、 $sp$ 杂化，原子轨道先杂化为简并的杂化轨道，再展为能带。

并且杂化与杂化轨道间也可成键，出一个成键态、一个反键态，再展为能带。

总之，能带总是取出原晶胞中最为简并的同一态性质的波函数进行展开。

下面回到布里渊区，简约约化、周期、扩散三种图象，读者应自行看书，归纳观察找出图像的平移对称性。

紧束缚近似（TBF）的对称性，值得注意的是平移倒格矢时，有

$$\begin{aligned} E_n(\vec{k}') &= E_n(\alpha\vec{k}) \\ E_n(\vec{k}) &= E_n(-\vec{k}) \\ E_n(\vec{k}) &= E_n(\vec{k} + \vec{G}_n) \end{aligned}$$

能量是不变的，故简约波矢是比较好用的，顶多波函数要调制相位。但注意之前在自由电子近似下讨论平移的时候，简约波矢和原始波矢的能量是不同的，这是差异。

## 能态密度

由于 $\vec{k}$ 作为波矢，其是准连续的离散取值， $E$ 又是 $\vec{k}$ 的函数，这让人想起第三章求 $w$ 的态密度 $g(w)$ 进而求热容 $C_v$ 。

我们后面也要有类似行为，因此考虑 $\vec{k}$ 空间的密度导致的 $E$ 的密度，即在 $E \rightarrow E + dE$ 范围内，有多少个 $\vec{k}$ 的可能性。

由于 $\vec{k}$ 是均匀的，只需利用跟之前第三章一样的密度 $\frac{V}{(2\pi)^3}$ ，故 $\frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int dk_x dk_y dk_z$ 这里积分范围限制在 $E \rightarrow E + dE$ 的取值范围，那么这个式子现在我们考察体积分一样换成对等能面和等能面间距的积分，这里直接跳步，一样的，给出等能面间距的表达式

$$d|\vec{k}| = \frac{dE}{|\nabla_{\vec{k}} E|}$$

于是也跟之前一样

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int ds d|\vec{k}| = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} dE$$

这是 $E \rightarrow E + dE$ 间的个数，除以 $dE$ ，即得态密度

$$N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|}$$

可举几个具体例子自行演算，如自由电子  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$ ，结果是

$$N(E) = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

利用  $\int ds = 4\pi k^2$ ，以及正负自旋要乘以系数2就能得到这个结果，该结果的物理图象如书本。

而自由电子会偏离该曲线，也见书本。

若是紧束缚近似（TBF），比如  $E(\vec{k}) = E_0 - 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ ，那么能量求梯度是

$$\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = 2aJ(\sin k_x a, \sin k_y a, \sin k_z a)$$

这是矢量，取模代入能态函数有

$$N(E) = \frac{V}{8\pi^3 a J} \cdot \int_{\text{等能面}} \frac{ds}{\sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}}$$

这里  $ds$  不能直接取  $4\pi k^2$ ，因为这个能量处在  $E \rightarrow E + dE$  范围的面积元，并不再是完美的球面，实际上这可能是正八面体，也可能是截圆柱八面体，因此这个面积元会受到能量取值  $E$  的影响，书上给出了作图结果，进一步计算可能比较复杂，首先要定出不同的能量取值时的等能面的形状积出来是多少，然后还需要把这里的分母换成  $E$  的表达，因为这是一个关于  $E$  的函数，最终结果书上确实给了，但是具体过程，不好说。

## 费米面

在自由电子近似中，电子能量与波矢关系为：

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

也就是说  $|\vec{k}|$  这个矢量离原点越远，能量  $E$  越大。

对于自旋电子，当然会优先填充能量低 ( $|\vec{k}|$  小) 的态，即填充“内部小半径的球”。假设内部填充到半径为  $k_F$  的球，上下自旋密度乘以体积可得总电子数  $N$ ：

$$2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k_F^3 = N$$

(注：2是自旋简并， $\frac{V}{(2\pi)^3}$  是  $\vec{k}$  空间态密度， $\frac{4}{3} \pi k_F^3$  是  $k$  空间填充球体积)

解上述方程，可得费米半径：

$$k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

在 $k = k_F$ 的球面上，电子能量为：

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

此能量称为费米能，球面上的态是系统中波矢最大、能量最高的电子态。

对应可以定义费米动量：

$$\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F$$

以及费米速度：

$$\vec{v}_F = \frac{\vec{p}_F}{m} = \frac{\hbar \vec{k}_F}{m}$$

**后面的几节内容无聊，不复习了，第四章结束**

**附录：量子力学角度的离散晶体平移算符的对称性**

**离散晶格平移算符**

除了宇称是一个典型的离散对称性外，我们还可以考虑晶体的单元平移，这也是离散的对称操作。

考虑固体中的一个周期势场： $V(x) = V(x + n \cdot a)$

类似于之前连续平移算符的性质，现在我们的离散平移操作 $T(a)$ 定义下，自然也有 $T^\dagger(a)xT(a) = x + a$ 。而 $V$ 是 $x$ 的函数，那么就会有 $T^\dagger(a)V(x)T(a) = V(x + a) = V(x)$ ，即 $T$ 与 $V$ 对易，而固体的哈密顿算符 $H$ 中的 $P^2$ 动量部分显然也与 $T$ 对易，故有最终我们有 $[H, T] = 0$ ，这说明固体周期里的粒子具有离散平移对称性。

问题来到，由于上述的对易关系，那么哈密顿的本征态也会有离散对称性，而我们尚且不知道这种态长啥样，我们只知道，我们可以采取一些合理的近似，猜一猜。首先假如原胞彼此作用微弱，即假设每个原胞中的电子只束缚于本地，而仅有极少部分溢出到旁边的晶胞。那么整个体系由 $N$ 个完全上述一样的电子波函数构成，各自的能量显然是一样的，都是能量简并态。那么我们能否通过这些态的线性组合，即一种“简并微扰”的方法，把这些态变为不简并的态，这样我们之前的定理就起作用了，此时不简并的态在 $[H, T] = 0$ 下就必定有宇称，这就是我们想要的本征态。(这样的近似在固体物理里就是TBA紧束缚近似)

因此，我们标记第 $n$ 个晶胞里的波函数为 $|n\rangle$ ，其满足 $\langle n|H|n\rangle = E_0$ ，即有相同能量 $E_0$ ，且假设邻近的重叠对应能量 $\langle n \pm 1|H|n\rangle = -\Delta \neq 0$ 。则根据上述条件，我们可以找到哈密顿算符作用在态上面的结果是

$$H|n\rangle = E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle$$

下面我们该如何操作呢，我们发现叠加 $|n\rangle$ ，定义一个新的态为

$$|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka} |n\rangle \quad , -\pi \leq ka < \pi$$

则此时对这个态，我们可以证明其满足 $T(a)|k\rangle = e^{-ika}|k\rangle$

将 $T(a)$ 作用在 $|k\rangle$ 上：

$$T(a)|k\rangle = T(a) \left( \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka} |n\rangle \right).$$

交换求和和算符：

$$T(a)|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka} T(a)|n\rangle.$$

根据 $T(a)|n\rangle = |n+1\rangle$ ，我们有：

$$T(a)|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka} |n+1\rangle.$$

令 $m = n + 1$ ，则 $n = m - 1$ ，且当 $n \rightarrow \pm\infty$ 时， $m \rightarrow \pm\infty$ 。因此，求和可以改写为：

$$T(a)|k\rangle = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{i(m-1)ka} |m\rangle.$$

将相位因子拆开：

$$T(a)|k\rangle = e^{-ika} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{imka} |m\rangle.$$

注意到 $|m\rangle$ 是求和变量，可以重新标记为 $|n\rangle$ （因为求和指标是任意的），所以：

$$T(a)|k\rangle = e^{-ika} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka} |n\rangle = e^{-ika}|k\rangle.$$

此即证明了 $|k\rangle$ 是离散平移算符 $T(a)$ 的本征态，对应的本征值为 $e^{-ika}$

那么此时系统就具有宇称了，并且我们再来看看其对应的能量本征值

$$\begin{aligned}
 H|k\rangle &= \sum_n e^{inka} (E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle) \\
 &= E_0 \sum_n e^{inka} |n\rangle - \Delta \sum_n (e^{ikan-ika} + e^{ikan+ika}) |n\rangle \\
 &= E_0|k\rangle - 2\Delta \cos ka|k\rangle \\
 &= (E_0 - 2\Delta \cos ka)|k\rangle
 \end{aligned}$$

因此这证明了这个态是能量本征态，也拿到了本征值，而其中， $E$ 关于 $ka$ 的函数就是固体物理中的能带定义。

## 布洛赫波的构造与证明

我们进一步考虑上述的构造出来的波函数在坐标表象的波函数的形式。

首先将其投影到坐标基上就是 $\langle x'|T(a)|k\rangle$

那么代入定义，进行演算

$$\begin{aligned}
 \langle x'|T(a)|k\rangle &= \langle x'|e^{-ika}|k\rangle \\
 \langle x' - a|k\rangle &= e^{-ika}\langle x'|k\rangle
 \end{aligned}$$

左上到右上利用上面求过的本征值即可，随后把值提取出来得到右下。而平移算符对坐标基的作用是早已学过的，于是左上直接得到左下。此时，我们观察第二行左右两边，这正是坐标表象的波函数

$$\psi_k(x' - a) = e^{-ika}\psi_k(x')$$

这说明周期性体系的能量本征函数必定具有上述的性质，满足这个条件的波函数，其通解是

$$\psi_k(x') = e^{ikx'} u_k(x')$$

其中满足 $u_k(x') = u_k(x' + a)$ ，这就是布洛赫波。下面我们求出 $u_k(x')$ 的具体形式。

考虑

$$\begin{aligned}
 \psi_k(x') &= \langle x'|k\rangle = \sum_n e^{inka} \langle x'|n\rangle \\
 &= e^{ikx'} \left[ \sum_n e^{inka-ikx'} \langle x'|n\rangle \right]
 \end{aligned}$$

因此我们就通过提取因子的形式，凑出来了中括号外满足上面的布洛赫条件，那么自然中括号内就是我们要求的 $u_k(x') = \sum_n e^{inka-ikx'} \langle x'|n \rangle$ 的具体形式

我们也可以演算一下这个形式的周期性是不是满足的：

$$\begin{aligned}
 u_k(x' + a) &= \sum_n e^{inka-ik(x'+a)} \langle x' + a|n \rangle \\
 &= e^{-ika} \sum_n e^{inka-ikx'} \langle x'|T^\dagger(a)|n \rangle \\
 &= e^{-ika} \sum_n e^{inka-ikx'} \langle x'|n-1 \rangle \\
 &= e^{-ika} \sum_m e^{i(m+1)ka-ikx'} \langle x'|m \rangle \quad (\text{令 } m = n - 1) \\
 &= e^{-ika} \cdot e^{ika} \sum_m e^{imka-ikx'} \langle x'|m \rangle \\
 &= \sum_m e^{imka-ikx'} \langle x'|m \rangle \\
 &= u_k(x')
 \end{aligned}$$

上述第一行代入定义，第二行提取相位因子并且内积部分抽取平移算符，将算符作用在右矢得到第三行。随后就是换元，由于求和是无穷的，因此改为 $m$ 后求和范围不变，随后再提取一个相位因子得到第五行，最后消除得到第六行，这就是布洛赫函数的定义，证毕。

## SSH模型

考虑之前的紧束缚近似下各个格点的波函数

$$H|n\rangle = E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle$$

一般而言简单起见我们会设 $E_0 = 0$ ，那么现在我们可以采用投影算符的写法改写哈密顿算符的形式

$$H = -\Delta \sum_{i=1} (|i+1\rangle\langle i| + |i\rangle\langle i+1|)$$

其跟原来的形式本质一样，作用于 $|n\rangle$ 时仅当 $i = n$ 和 $i = n - 1$ 时会产生上述两个 $\Delta$ 项

因此可以把这种“投影”利用记号 $|i+1\rangle\langle i| = c_{i+1}^\dagger c_i$ ，这种记号是更方便的

于是此时写作

$$H = -\Delta \sum_{i=1} (c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1})$$

考虑之前证明过的哈密顿算符的本征波函数，简单起见设晶格常量 $a = 1$ ，函数形式为 $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ink} |n\rangle$

其也是平移算符的本征函数，平移本征值对应 $T(a)|k\rangle = e^{ik}|k\rangle$

能量本征值有 $H|k\rangle = -2\Delta \cos k|k\rangle$

很显然当波矢 $k = 0$ 时相当于所有格点上的子波函数 $|n\rangle$ 同相叠加，自然此时能量最低 $E = -2\Delta$

当波矢 $k = \pm\pi$ 时代表各个格点的波函数邻居彼此之间异相，则此时能量最高 $E = 2\Delta$

显然 $\Delta = 0$ 时，不同格点间无相互作用，因此同相或者异相无有差别，从而上述的分立的能级处处相等，此时退化为简并的情况。

上述是我们固体物理学过的内容，也是上节课从新的思路证明过的内容，下面我们考虑固体物理里学的另一种情况。

## 双原子周期长链

考虑聚乙炔ABABAB式的晶格，双键链接的两个原子为一个晶格单元，晶格单元之间用单键连接，这两个键长度不一样。先前的波函数假定是每个晶胞是一个波函数，此时晶胞内部两个原子地位是不相等的，因此应该假设其各自有一套波函数，因此此时我们的波函数标记为 $|n, A\rangle$ 和 $|n, B\rangle$ ，即除了晶胞标记 $n$ 之外还有内部的原子标记 $A, B$

则此时对这两套波函数作用哈密顿算符，考虑邻居的作用，可以近似认为是如下的形式(我们这里为了简便起见，也假设了 $E_A = 0, E_B = 0$ )

$$H|n, A\rangle = -\Delta_1|n, B\rangle - \Delta_2|n-1, B\rangle$$

$$H|n, B\rangle = -\Delta_1|n, A\rangle - \Delta_2|n+1, A\rangle$$

即靠左边的A原子会跟上一格点的B以及本格点的B原子有作用，B原子也类似。

用类似于之前的投影的形式写：

$$H = -\Delta_1 \sum_i (|i, B\rangle \langle i, A| + |i, A\rangle \langle i, B|) \\ - \Delta_2 \sum_i (|i-1, B\rangle \langle i, A| + |i, A\rangle \langle i-1, B|)$$

这就是Su - Schrieffer - Heeger 即SSH模型，这个模型求解并不轻松，此外其带有的物理意义也很丰富，因此我们慢慢来。



首先，我们可以考虑把 $|n, \alpha\rangle$ 记作 $|n\rangle \otimes |\alpha\rangle \in \mathcal{H}_{\text{external}} \otimes \mathcal{H}_{\text{internal}}$ ，即把波函数进行拆分，分为内部和外部自由度的波函数的直积，这里外部代表着周期场，周期性晶格等等，内部则代表AB原子之间的影响。

考虑周期体系中，晶胞内部是自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子，即把上面的AB看作是上下自旋的粒子，显然上下自旋对应内部子空间 $\mathcal{H}_{\text{internal}}$ ，这一部分的哈密顿算符是泡利算符。

$$\text{即用到 } \sigma_+ = \frac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{以及 } \sigma_- = \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

作用到不同自旋态上结果不同，上面泡利算符如果不用矩阵形式，写成投影的形式那自然就是 $\sigma_+ = |\uparrow\rangle\langle\downarrow| = |A\rangle\langle B|$ ，其他的也类似

因此，上面的总哈密顿算符可以拆成晶格部分投影算符 $|i\rangle\langle i|$ 和泡利算符直积的形式

$$H = -\Delta_1 \sum_{i=1} |i\rangle\langle i| \otimes \sigma_x - \sum_{i=1} (|i\rangle\langle i+1| \otimes \sigma_- + \Delta_2 |i+1\rangle\langle i| \otimes \sigma_+)$$

我们希望找出符合对称性的该哈密顿的本征态 $|k\rangle$

但是需要注意此时本征函数和本征值的形式是

$$H|\psi_n(k)\rangle = E_n(k)|\psi_n(k)\rangle$$

$$|\psi_k(k)\rangle = |k\rangle \otimes |u_n(k)\rangle = e^{ikx}|u_n(k)\rangle$$

即波函数除了 $k$ 以外，现在额外要下标 $n = A, B$ 来标记解

考虑到哈密顿的拆分允许分为晶格波函数和上面讨论的自旋波函数，因此现在 $H$ 的作用，如果只作用到晶格波函数上，此时哈密顿算符还剩余自旋矩阵部分没有被消耗，已经消耗掉受到的影响用 $k$ 来作为变量标记，即

$$\langle k|H|k\rangle \equiv H(k)$$

展开来就是

$$\begin{aligned} \langle k|H|k\rangle &= -\Delta_1 \sum_i \langle k|i\rangle\langle i|k\rangle \otimes \sigma_x - \Delta_2 \sum_i [ \langle k|i\rangle\langle i+1|k\rangle \otimes \sigma_- + \langle k|i+1\rangle\langle i|k\rangle \otimes \sigma_+ ] \\ &= -\Delta_1 \sigma_x - \Delta_2 e^{-ik} \sigma_- - \Delta_2 e^{ik} \sigma_+ \\ &= (-\Delta_1 - \Delta_2 \cos k) \sigma_x - \Delta_2 \sin k \cdot \sigma_y - 0 \cdot \sigma_z \\ &= -\vec{d}(k) \cdot \vec{\sigma} \end{aligned}$$

(或者展开成2\*2泡利矩阵的形式，也一样)

$$\langle k|H|k\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta_1 - \Delta_2 e^{-ik} \\ -\Delta_1 - \Delta_2 e^{ik} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle k|H|k\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta_1 - \Delta_2 \cos k + i\Delta_2 \sin k \\ -\Delta_1 - \Delta_2 \cos k - i\Delta_2 \sin k & 0 \end{pmatrix}$$

这里第一行利用了上面哈密顿算符的定义，左右各作用了态矢量，然后要利用晶格波函数的正交归一性(由于分离了晶格空间，因此这里的波函数其实就是普通的平面波) $\langle j|k\rangle = e^{i(k-j)}$ ，于是得到第二行。然后欧拉公式展开指数，对余弦部分的泡利矩阵相加正是 $\sigma_x$ 的定义于是合并，对于正弦部分类似，这里额外插入一下0的分量，方便最后一行定义矢量的运算

$$\vec{d}(k) = (\Delta_1 + \Delta_2 \cos k, \Delta_2 \sin k, 0)$$

现在我们发现这里 $-\vec{d}(k) \cdot \vec{\sigma}$ 形似磁场哈密顿算符

$$-\vec{B} \cdot \vec{\mu} = -\mu_0(B_x \sigma_x + B_y \sigma_y + B_z \sigma_z)$$

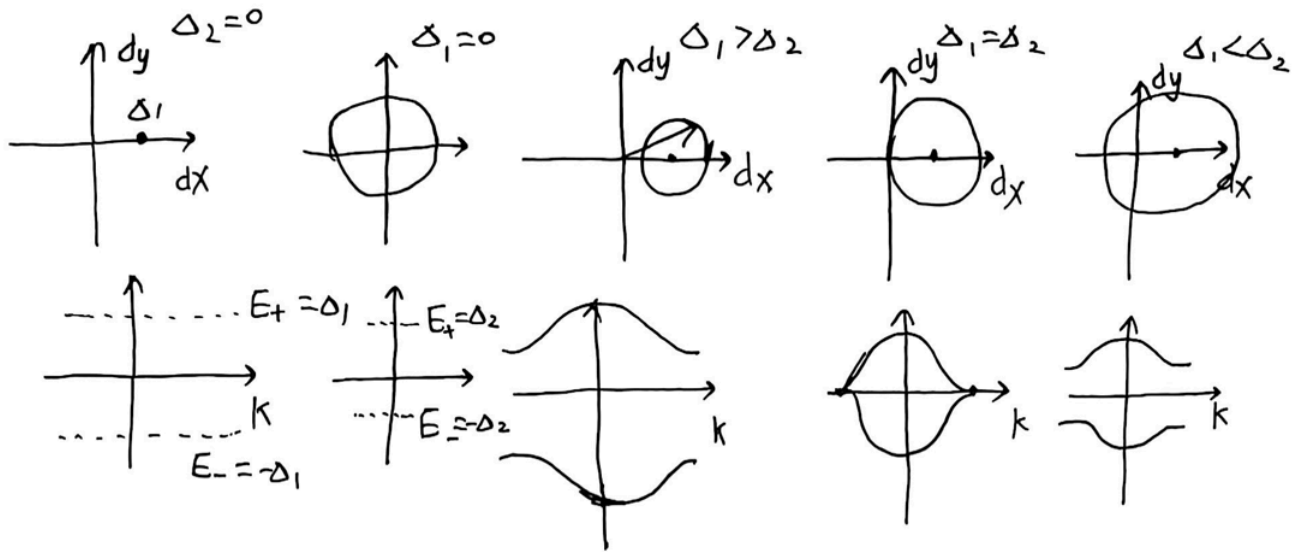
因此我们说矢量 $\vec{d}$ 充当了一个类似于磁场 $\vec{B}$ 的作用

同样地考虑之前的结论，磁场影响下导致粒子的上下自旋的能级分裂，其能量差正比于磁场，类似地，这里在矢量 $\vec{d}$ 的影响下，对应求解薛定谔方程得到的本正能量，结论和之前是一样的

$$E_{\pm}^{(k)} = \pm|\vec{d}| = \pm\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + 2\Delta_1\Delta_2 \cos k}$$

下面，我们考虑矢量 $\vec{d}$ 的取值，以及对应的能量 $E_{\pm}^{(k)}$ 的变化

- i. 如图一，当 $\Delta_2 = 0$ 时，即不同格点间无作用，此时矢量 $\vec{d}$ 的可能取值范围在 $d_x - d_y$ 平面内是一个点，对应的能量随矢量 $\vec{d}$ 模的变化是如第二行图一所示，上下两条带都是常数 $E_{\pm}^{(k)} = E_{\pm} = \pm\Delta_1$
- ii. 当 $\Delta_1 > \Delta_2 \neq 0$ 时，如图三，此时矢量 $\vec{d}$ 的可能取值是一个圆，这是很容易看出来的因为上面定义这个矢量的时候用了三角函数，因此是一个圆心在 $(\Delta_1, 0)$ ，半径为 $\Delta_2$ 的圆，其对应的能量此时会随着矢量的模变化而变化，显然其形状如第二行图三所示。
- iii. 当恰好 $\Delta_1 = \Delta_2$ 时，以及更进一步 $\Delta_1 < \Delta_2$ 时候，则如图四图五所示。对于图二，也是一样的分析。



## Berry 相位与极化率的关联

现在问题出现，先前讨论磁场的变化绝热近似的时候，我们考虑了Berry 相位(几何相位)，那么现在假设我们的电子会沿着波矢 $k$ 运动，即也就是说沿着 $\vec{d}$ 运动，但是上面又说明了 $\vec{d}$ 类比为外磁场，因此在图中绕圆一圈，即使波矢归位，但类似地，这仍然会引起 **Berry 相位**

但是需要注意，先前讨论几何相位时，我们证明了几何相位对应路径张成的空间角，而磁场是垂直于 $z$ 方向的，因此张成的空间角很好分析，但是现在问题出现了。现在的 $\vec{d}$ 所绕的圈是基于 $x - y$ 空间的，这对应的空间角，在拓扑学上，要非常注意。

- $\Delta_1 > \Delta_2$ 时：如图三，此时绕一圈是不张成空间角的，无 Berry 相位，无极化率。
- $\Delta_1 < \Delta_2$ 时：如图五，此时注意绕一圈，张成了 $2\pi$ 角，因此Berry 相位 $\gamma_B = \frac{2\pi}{2} = \pi$ ，即带来了负号相位，此时体系有极化率。

图三和图五的区别只是绕圈，看上去差别是圈是否包含了原点，但是这在拓扑学上是本质的区别，因此由此导致的相位是完全不一样的。

需要注意的是，上面讨论的相位是有物理意义的，比如极化率

在 SSH 模型（或类似一维晶格）中，极化率描述的是“晶格中电荷的宏观有序分布”，本质是微观键偶极矩（bond dipole）的宏观累加

晶格中，相邻格点 $i$ 和 $i + 1$ 间的电子分布会形成“键”，若电子云偏向 $i$ 或 $i + 1$ ，就会产生 **键偶极矩**  $\vec{p}_{\text{bond},i}$ （类比电偶极矩 $\vec{p} = q\vec{l}$ ， $\vec{l}$ 是电荷偏移距离）。

宏观极化 $\vec{P}$ 是所有键偶极矩的密度（单位体积累加）：

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_{\text{bond},i}$$

在周期性体系中，电子态用布洛赫波描述：

$$|\psi_{n,k}\rangle = |k\rangle \otimes |u_n(k)\rangle = e^{ikx} |u_n(k)\rangle$$

其中 $|u_n(k)\rangle$ 是晶胞内周期性部分(这里额外用n标记能带，当然不标也无所谓)， $k$ 是波矢。

**Berry 联络**定义为：

$$\mathcal{A}_k = i\langle u_k | \partial_k | u_k \rangle$$

通过“键偶极矩→宏观极化”的量子力学推导（利用电流算符、周期边界条件等），可得到 **一维体系极化率** 的拓扑形式：

$$P = \frac{e}{2\pi} \oint_{\text{BZ}} \mathcal{A}_k dk$$

其中 $\oint_{\text{BZ}}$ 是对第一布里渊区（ $k \in [-\pi, \pi]$ ）的闭合回路积分。

物理意义：

- $\mathcal{A}_k$ 是 Berry 联络，积分结果是 **Berry 相位**  $\gamma_B = \oint_{\text{BZ}} \mathcal{A}_k dk$ （因 $k$ 绕布里渊区一圈，对应参数空间闭合回路）。
- 由此极化率 $P$ 与 Berry 相位直接关联： $P = \frac{e}{2\pi} \gamma_B$ 。

回到 SSH 模型，由于有效哈密顿的“参数空间”由 $\Delta_1, \Delta_2$ 控制，对应布洛赫波 $|u_k\rangle$ 的 Berry 相位 $\gamma_B$ 有上面讨论的两种拓扑相：

### 1. 拓扑平庸相（ $\Delta_1 > \Delta_2$ ）

- 此时，参数空间回路（ $k$ 绕布里渊区一圈）不包围简并点(原点)
- Berry 联络 $\mathcal{A}_k$ 是“平庸”的（可通过规范变换消去），积分得 Berry 相位 $\gamma_B = 0$
- 对应极化率 $P = \frac{e}{2\pi} \cdot 0 = 0$ ，无宏观极化，电荷分布无序

### 2. 拓扑非平庸相（ $\Delta_1 < \Delta_2$ ）

- 此时，参数空间回路包围简并点(原点)
- Berry 联络 $\mathcal{A}_k$ 无法通过规范变换消去，积分得 Berry 相位 $\gamma_B = \pi$
- 对应极化率 $P = \frac{e}{2\pi} \cdot \pi = \frac{e}{2}$ （有宏观极化，电荷分布有序）

### 3. 宏观极化的表现

- 拓扑非平庸相（ $\Delta_1 < \Delta_2$ ）中， $P = \frac{e}{2}$ 意味着“每单位原胞”有 $\frac{e}{2}$ 的电荷偏移，宏观上表现为 固有电偶极矩（类似电介质的极化）。

- 拓扑平庸相 ( $\Delta_1 > \Delta_2$ ) 中,  $P = 0$  意味着电荷分布“中心对称”, 无固有电偶极矩。

#### 4. 极化率与拓扑相变

- 当  $\Delta_1 = \Delta_2$  时, 能隙闭合 ( $|\vec{d}(k)| = 0$ ), 体系发生 拓扑相变: 从平庸相 ( $P = 0$ ) 转变为非平庸相 ( $P = \frac{e}{2}$ )。
- 这种“极化率突变”是拓扑相变的标志, 对应 Berry 相位从 0 跃变到  $\pi$ , 本质是参数空间回路从“不包围简并点”变为“包围简并点”

## SSH模型的对称性保护

上面研究的 SSH 模型有  $\sigma_z^\dagger H \sigma_z = -H$  对称性, 这保护了  $d_z = 0$ , 因此使得矢量的运动绕圈不会在  $x - y$  平面外, 这个时候才会有上面的图三图五的区别。如果无法保证, 那么图三图五假如都偏离  $z$  轴, 那么在拓扑学上, 这二者张成的空间角会对应的产生偏离, 就不会严格为零和严格为  $2\pi$  了, 此时的空间角可以自行积分计算。

## 准经典近似

之前第三章讨论了原子核的运动作为格波后, 就开始讨论热容、热导了。而上一章我们得到布洛赫电子波函数讨论能带后, 理论上后续也开始统计性地讨论, 热容、热导, 电导等等。

但问题出在: 波函数描述与格波是有一定的不同的, 尽管布洛赫波是各个晶胞的波函数的线性组合, 正如格波是集体原子运动的组合, 从这个角度是类似地, 但格波谐振子的对应(经典谐振子和量子谐振子都学过, 很简单), 可以很方便地进行后续的统计力学的讨论。但是布洛赫波很好处理吗? 其实有点棘手。因此这一章, 我们先是把布洛赫波函数在  $k$  空间做一个类似于经典“波包”的准经典类比。讨论其对电场和磁场的响应性质, 这样对下一大章的讨论输运性质的内容是有一定帮助的

准经典近似, 结论如下的

对于写出带时间参数的布洛赫波

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{E(\vec{k})}{\hbar} t]} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

这是一个具有波矢  $\vec{k}$  性质的波, 波矢反映叠加的周期性因子, 而其随时间自然也会运动, 这个运动也反映在相位上。因此, 我们说假设下一个晶胞与当前晶胞相位差是  $\delta$ , 那么在经过一定的时间  $\Delta t$  后, 由于上面的时间参数带来的相位, 使得当前晶胞相位变成了  $\delta$ , 下一个晶胞相位是  $2\delta$ , 再往后的晶胞也类似, 因此尽管相差不变, 但是我们似乎把整个晶体都做了一个平移运动, 因此我们就说, 经过了这段时间, 电子波函数整体运动了一段距离, 自然的运动的距离除以时间就是电子波函数整体运动的速度。

书上的各自近似推导, 无非是证明了处在波矢  $\vec{k}_0$  状态的电子波函数, 其运动的速度是  $\frac{1}{\hbar} \left( \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right)_{\vec{k}_0}$

也就是说, 波矢的速度是与能量的具体形式有关的

## 一维周期性晶格准经典近似

书上有一个简单例子， $E = -\cos ka$ 的例子，即余弦势场下的电子，这是一个一维的例子因此不需要考虑矢量方向的问题，直接求导自然是 $\frac{\partial E}{\partial k} = a \sin ka$

即当 $\vec{k}_0 = 0$ 时，电子速度为0，即电子在能量最低处，认为电子在整个晶体里面是不动的；而 $\vec{k}_0 = \frac{\pi}{2a}$ 时，电子走的速度，而 $\vec{k}_0 = \frac{\pi}{a}$ 时候，又不走了。

上面说电子的速度本身是在讨论准经典近似下电子的运动，因此如果加入外电场，逆着电子运动的方向，那自然电子受到一个电场力，会得到能量，这样整体晶体能量会发生变化，反映在能量的表达式里，应该就是波矢发生了变化？但这种变化究竟是什么？是使得电子的波矢变化后进一步加速，还是减速，还是要分情况讨论？

于是接下来自然考虑加入外力 $\vec{F}$ ，考察 $\vec{k}_0$ 的改变情况

由于这段时间内电子走的距离为 $\vec{v}_k dt$ ，则外力做功是 $\vec{F} \cdot \vec{v}_k dt = dE$

能量的改变量 $dE$ 表示为 $\frac{dE}{d\vec{k}} \cdot d\vec{k}$ ，又因 $\frac{dE}{d\vec{k}} = \hbar \vec{v}_k$ 是准经典近似的速度定义

故可以得到 $(\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} - \vec{F}) \cdot \vec{v}_k = 0$

可以证明（书上没讲），实际上无论 $\vec{F}$ 方向如何，上面这个式子最终会对应

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

即外力使 $\vec{k}$ 在k空间发生移动，这个式子的形式像动量定理 $\frac{d}{dt}(m\vec{v}) = \vec{F}$ 故把 $\hbar \vec{k}$ 称为准动量

粒子波包除了 $\vec{k}$ 对应的运动速度 $\vec{v}$ 外，当然可以定义加速度，直接微分电子运动的速度即可，注意要各个定义是涉及矢量的，要进行矢量分析，我们考察分量 $\beta$ ：

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}_\beta}{dt} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_\beta} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_\beta \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_\beta} \right) \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_\beta F_\beta \cdot \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\beta \partial k_\alpha} \end{aligned}$$

对各个分量的结果汇总，得到矩阵的形式就是

$$\begin{pmatrix} \frac{dv_x}{dt} \\ \frac{dv_y}{dt} \\ \frac{dv_z}{dt} \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$$

这跟牛顿定律  $\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{m} \vec{F}$  类似，差异出在这里的“m”不是标量，而是矩阵，不过没关系，类比质量的概念，我们把这个矩阵元  $\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$  称为倒有效质量

一般求导是可以交换的，因此上述是一个对称的矩阵，当然可以做对角化，此时仅剩对角元  $\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2}$ ，方便运算

这样无非是从  $k_x, k_y, k_z$  换系到  $k'_x, k'_y, k'_z$ ，可能更简便？

不过比如原始的能量表达式已经够简单，比如  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ ，其显然写成上述矩阵的形式，已满足是一个对角矩阵的要求，并且各对角元相等，那么其各个方向的等效质量都是  $\frac{1}{m}$ ，这就跟普通牛顿定律没区别了，变得简单起来。

但实际上的能量表达式比如  $E(\vec{k}) = E_0 - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ ，则跟  $\frac{1}{m}$  数值肯定并不一样，会随  $k_x, k_y, k_z$  取值而改变有效质量

比如取x方向就是  $m_x^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} \cdot \frac{1}{\cos k_x a}$ ，这是  $\vec{k}$  的函数，因此对应的讨论确实会麻烦点，一切问题都出在这个有效质量——能量对波矢的二阶导，一个Hessian矩阵的开销上。

此外注意到根据“能带底部”的数学定义，其必然二阶导  $\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} > 0$ ，故其质量必正；相反带顶必负，这是数学上函数的极值点的凹凸性自然带来的。

牢记  $v(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{k}}$  和  $m^*(k) = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$  这两个公式，后续基本上都得用到。

## 讨论外场下准经典近似电子运动

讨论一维情况下， $E(k) = \varepsilon_1 - J_0 - 2J_1 \cos ka$

速度： $v(k) = \frac{2J_1 a}{\hbar} \sin ka$

有效质量： $m^*(k) = \hbar^2 (2J_1 a^2 \cos ka)^{-1}$

外力（电场）： $q\vec{E} = \vec{F}$

每个  $\vec{k}$  对应一个晶体中电子速度  $\vec{v}$ ，初始条件  $v$  放在  $\vec{k} = 0$  的时候，即初始速度为零，然后外加电场力  $\vec{F}$  不变，波矢越来越大是肯定的(当然，波矢如果移出了第一布里渊区，会从另一侧再移回来)，但是每个波矢对应的速度却不是线性相关的，过了临界值  $k = \frac{\pi}{2a}$  后，波矢变大，速度反而变小，这除了可以从速度的定义外，也可以从加速度表达式里有效质量  $m^*$  会变的角度来解读，因为此后有效质量是负的，因此跟着力的方向运动反而加速度是负的

表现在晶体中，假设电场力始终不变，波矢在第一布里渊区一直周期运动，这将会导致电子的速度也跟着周期运动，这也意味着电子的位移是“周期振荡”的，不过实际中因为晶体会存在电子的散射，散射发生的比震荡快很多，因此几乎观测不到完整的震荡周期

## 电场对电子运动的影响

由于  $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$  (波矢取反, 能量不变), 故对应波矢的速度  $\vec{k}$  和  $-\vec{k}$  态速度自然满足  $v(\vec{k}) = -v(-\vec{k})$

由于能量是对称的, 那么显然填充也是对称的, 因此晶体中电子的正向逆向运动的速度大小相等, 故无电场时总的宏观速度为0, 即电流为0

即便有电场的情况下, 若  $E(k)$  中  $N$  个“波函数态”被填满 ( $2N$  个电子), 也会因  $\frac{\vec{F}}{\hbar} = \frac{q\vec{E}}{\hbar} = \frac{d\vec{k}}{dt}$ , 外加了电场导致电子在第一布里渊区进行匀速运动, 然而因为能带是满的, 有一个从  $k$  右侧移出来, 就会有一个从左侧移进来, 因此整体来看, 能带始终是满的, 正负速度对称, 仍然无净电流  $\vec{J}$

但是, 若电子为“ $2N+\epsilon$  多一点点”, 此时就会导电了, 因为多出来的  $\epsilon$  电子填充到更高能带的底部一点点的地方, 此时如果外加电场一小会, 就会导致其整体向右运动, 从而此时在  $k$  空间不关于原点对称了, 因此就无法完成速度抵消, 会残余一部分速度, 进而就有了宏观电流, 此时可称为“负电子”(导带导电);

若为“ $2N-\epsilon$  少一点”, 可视为在  $2N$  对称不导电的基础上, 在能带的最顶部加了  $\epsilon$  个正电子, 那么在电场力  $q\vec{E}t$  影响下, 这正电子也不对称, 相当于“正电子”不对称, 因此此时也会导电, 称为正电子空穴“价带导电”

不过严格填  $2N$  个电子而始终不导电, 一般现实情况是不会存在的; 实际中总会有一部分电子被激发, 成为“ $2N-\epsilon$  态的具有  $\epsilon$  个“正空穴的价带”, 以及更高能带上有  $\xi$  个电子的导带, 这种激发如果是允许的, 就称为半导体。否则如果是非常严格的, 很难激发的, 就称为“绝缘态”。关于详细的导电性能, 电阻率, 这将在下一大章进行讨论。

## 磁场对准经典近似电子运动的影响

再看磁场中运动, 如果说我们采用准经典近似, 那么很显然受磁场力只是“洛伦兹力”:

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

书上有一个具体例子, 自由电子近似:  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ,  $\vec{B} = (0, 0, B)$

按上述可解得:

$$\begin{cases} \frac{dk_x}{dt} = -\frac{eB}{\hbar} k_y \\ \frac{dk_y}{dt} = \frac{eB}{\hbar} k_x \\ \frac{dk_z}{dt} = 0 \end{cases}$$



即 $\vec{k}$ 在k空间做圆周运动（或者如果z方向有初速度的化，这就是“螺旋线”运动，而上一节电场的准经典近似是“匀加速运动”），这其实跟经典的粒子在电磁场中的运动完全是一样的。

## 磁场对量子化电子运动的影响

呃这一节又突然跳到量子化下来讨论电子运动了，笔者对此觉得编排的不是很合理，或者这一节应该直接拖到第六章才好。笔者把这一节应该跟之前地割裂开来，现在已经不是准经典近似了

总之，这一节的讨论跟之前不同，之前是把电子波函数看成一个粒子，然后讨论其在电磁场地运动，这都结束了。

但是如果回到“本心”，我们要讨论的是电子波函数在电磁场中的运动，那这就很麻烦了，首先是电子波函数是晶格子波函数的线性组合，首先求解晶格波函数就非常难，其次简并微扰叠加称为布洛赫波更难，再次我们如果引入电磁场，那就是要加入矢势和标势，这在解薛定谔方程的角度就更难了。

因此我们先抛开我们想要讨论的困难的布洛赫电子波函数受电磁场影响不谈，看看简单的粒子。

考虑一个自由的电子，其哈密顿就是动能，引入磁场就是把哈密顿做一次升级

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\vec{P} + e\vec{A})^2$$

最简单的情况是磁场沿着z轴，求解这个薛定谔方程可以参考附录。

总之结果得到：

$$E = \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c, \psi = e^{i(k_x x + k_z z)} \varphi_n(y - y_0)$$

其中 $\varphi_n(y - y_0) = e^{-\frac{\alpha^2}{2}(y-y_0)^2} H_n[\alpha(y - y_0)]$ ， $H_n$ 是厄米多项式

可见此时我们的电子的波矢的取值 $k_x, k_y, k_z$ 都被量子化，能量也是离散的

欸，那么这个例子该如何跟晶体布洛赫波函数做一个联系呢，我们可以这么认为，在近自由电子近似下，上面的自由电子波函数会微扰成为晶体里面的波函数，因此，借助有效质量的概念，在晶体中，可直接把 $\hat{H}$ 添加进矢势 $\vec{A}$ ，然后把质量换成有效质量，也就是

$$\hat{H} = \frac{1}{2m^*}(\vec{P} + e\vec{A})^2$$

后续的过程应该是类似地？书上这里没具体展开说明如何做。意思大概是晶体在近自由电子近似下，解就是上面这个形式，只是有效质量待定。

## 回旋共振跳了

### De Haas - Van Alphen 效应

继续上面的自由电子的讨论，需要注意，上述的轨道的能级是“简并”的，因为不加磁场的时候，我们的取值 $k_x, k_y, k_z$ 全部都是独立的离散取值，但是现在只有 $n, k_z$ 两个是独立的离散取值，此时 $k_x, k_y$ 相当于取值被限制为了 $n$ 这个谐振子能级标记，因此这个能级肯定是简并的，“简并度”是可以计算的，结果是 $D = \frac{L^2 e}{2\pi\hbar} B$ （另一些求法可以参考附录作业）

如书上的图，当不加磁场的时候各个能级，恰好填充到加了磁场的简并能级中并不引起能量改变时候，会有 $\lambda D_1 = N$ （表示“最低能量的” $\lambda$ 个轨道能级乘以简并度，就是此时体系的 $N$ 个电子）

改变磁场 $B$ 变小，使 $D_1 \rightarrow D_2$ 变小，但总的电子数目 $N$ 当然是不变的，故当又一次“能量不变”的时候，简并度变低使得需要更多个数量的轨道填满 $N$ 个电子，也就是 $(\lambda + 1)D_2 = N$

则有：

$$\frac{1}{B_1} = \frac{\lambda L^2 e}{2\pi\hbar N}, \quad \frac{1}{B_2} = \frac{(\lambda + 1)L^2 e}{2\pi\hbar N}$$

$$\text{则 } \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{1}{B_2} - \frac{1}{B_1} = \frac{L^2 e}{2\pi\hbar N}$$

故每当调整的磁场为 $\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{L^2 e}{2\pi\hbar N}$ 时，上述能量相当于“过一个周期”

而二维费米半径和费米面定义是： $2 \cdot \frac{L^2}{(2\pi)^2} \cdot \pi k_F^2 = N$

$$\text{也就是 } S_F = \pi k_F^2 = \frac{2\pi^2 N}{L^2}$$

代入得到 $\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_F}$ ，故做实验可得 $S_F$ 的值

三维的情况也是类似的

### 附录:关于量子力学解磁场中粒子的讨论

#### 磁场中圆周运动的粒子与朗道能级

示意图

考虑如图所示，在垂直于纸面的匀强磁场(只在 $z$ 方向有强度，强度用符号 $B$ 标记，即 $\vec{B} = (0, 0, B)$ )里有一个粒子在纸内做圆周运动，显然由高中物理有：

$$\frac{e\vec{v} \times \vec{B}}{c} = \frac{\mu v^2}{r}$$

以及可以写出圆周运动的周期，以及角频率

$$T = \frac{2\pi r}{v} = \frac{2\pi\mu c}{eB} \quad \omega_c = \frac{eB}{\mu c}$$

同时也很容易一眼得出粒子的速度表达式：

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= v_x = -v \cdot \sin(\omega_c t) \\ \frac{dy}{dt} &= v_y = v \cdot \cos(\omega_c t) \end{aligned}$$

对速度积分得到坐标表达式：

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0 + \frac{v}{\omega_c} \cos(\omega_c t) \\ y(t) &= y_0 - \frac{v}{\omega_c} \sin(\omega_c t) \end{aligned}$$

粒子的加速度表示式为：

$$\begin{aligned} \mu \frac{dv_x}{dt} &= -\mu \cdot v \cdot \omega_c \cdot \cos(\omega_c t) = -\mu \omega_c^2 (x - x_0) \\ \mu \frac{dv_y}{dt} &= -\mu v \cdot \omega_c \cdot \sin(\omega_c t) = -\mu \omega_c^2 (y - y_0) \end{aligned}$$

上述的第二个等号用了位置公式进行了一次替换，这种形式更直观，因为由此我们一眼就看出来了这个加速度式子，本质上就是简谐运动。

下面我们进入大学物理的范畴，显然经典的哈密顿量是

$$H = \frac{\pi_x^2}{2\mu} + \frac{\pi_y^2}{2\mu} \quad \text{其中 } \vec{\pi} = \vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c}$$

上述可以直接进行量子化，变为量子力学里的算符，然后我们就可以解薛定谔方程了，但是直接解其实是不现实的，有点困难，因此我们另辟蹊径。我们先对算符进行处理，回忆机械动量的对易关系：

$$[\pi_x, \pi_y] = i\hbar \frac{e(\vec{B})_z}{c}$$

$$[\pi_x, \pi_x] = 0 = [\pi_y, \pi_y]$$

我们发现上面的对易关系，跟  $[X, P] = i\hbar$  的对易关系非常相似，只差常数，因此定义

$$X \equiv \frac{c}{eB} \pi_x \quad P \equiv \pi_y$$

则现在利用这个定义，改写原本的哈密顿算符，得到

$$H = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{eB}{c} \right)^2 X^2 + \frac{P^2}{2\mu} = \frac{1}{2} \left( \frac{eB}{\mu c} \right)^2 X^2 + \frac{P^2}{2\mu}$$

这里  $\frac{eB}{\mu c} = \omega_c$  是前面定义过的角频率，这意味着此时这个体系被映射为了谐振子——上面这个哈密顿算符显然就是我们熟悉的谐振子形式，并且对易关系也确实是坐标和动量的对易关系，那这就是一个谐振子！

那么其解的能量本征值当然为  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar \cdot \omega_c$ ，这就是分立的能级，这说明磁场里运动的粒子的能级发生分立，这些能级也称为朗道能级。

但是至此我们只解决了三个问题的两个，即拿到了方程，拿到了本征值，但是没拿到本征函数。下面我们想求本征函数就没有这么简单了，我们需要首先定义体系的矢势，对于上述磁场  $\vec{B} = (0, 0, B)$  之前我们学过，电磁场的矢势并不唯一，那么什么形式的矢势有利于我们解本征函数呢？有两种选法

第一种是朗道 gauge  $\vec{A} = (-By, 0, 0)$

第二种是对称 gauge  $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} = (-\frac{1}{2}By, \frac{1}{2}Bx, 0)$

上面注意，B没打箭头，这是因为这是磁场强度大小，磁场仅沿z轴方向，因此简单起见就拿字母B标记了强度。可以自行验证上述两种选法都是满足磁感应矢量的定义  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$

我们选择朗道规范进行后续步骤，直接把矢势代入得到：

$$H = \frac{1}{2\mu} \left( p_x - \frac{eB}{c} y \right)^2 + \frac{p_y^2}{2\mu}$$

这里我们发现  $[H, p_x] = 0$  是对易的，这意味着我们如果求出了  $p_x$  的本征函数，那么其自然也是哈密顿  $H$  的本征函数，而前者一般好求一些，因此我们转而想要先求  $p_x$  本征函数。

这个时候我们很容易注意到啊， $p_x$  是什么？这个算符是什么？这不是正则动量算符吗？那正则动量算符的本征函数，就是说偏导算符的本征函数是什么样？这其实很早之前我们就学过，其实是指数函数啊

$$\hat{p}_x e^{ik_x x} = -i\hbar \frac{e^{ik_x x}}{\partial x} = \hbar k_x \cdot e^{ik_x x}$$

那么哈密顿的本征函数就是  $e^{ik_x x}$ ，但是这肯定是不完整的，或者说，我们只拿到了特解，没拿到通解，因为我们没有考虑y分量部分，不过也还好，因为至少我们拿到了x部分的解，因此下一步我们就可以假设哈密顿的通解形式为

$$\psi = e^{ik_x x} \phi(y)$$

本征函数回代有：

$$H\psi = \frac{1}{2\mu} \left[ \left( p_x - \frac{eB}{c} y \right)^2 + p_y^2 \right] e^{ik_x x} \phi(y) = E e^{ik_x x} \phi(y)$$

左边动量算符作用于波函数后直接替换成本征值：

$$\frac{1}{2\mu} \left[ (\hbar k_x - \frac{eB}{c} y)^2 + p_y^2 \right] e^{ik_x x} \phi(y) = E e^{ik_x x} \phi(y)$$

此时等式左右已无坐标 $x$ 相关的算符，因此消去 $e^{ik_x x}$ ，然后进行系数的提取和改写

$$\left[ \frac{\mu}{2} \frac{e^2 B^2}{\mu^2 c^2} \left( y - \frac{c \hbar k_x}{e B} \right)^2 + \frac{p_y^2}{2\mu} \right] \phi(y) = E \phi(y)$$

上述进行了很多系数上的改写，这主要是为了突出方程的特点，因为令 $y_0 = \frac{c \hbar k_x}{e B}$ ， $\omega_c = \frac{e B}{\mu c}$ ，可以发现这也是一个一维谐振子方程，这类方程的解我们已经学过，是

$$\begin{aligned} \phi(y) &= H_n \cdot e^{-\frac{\alpha^2 (y - y_0)^2}{2}} \\ &= H_n (\alpha (y - y_0)) e^{-\frac{\alpha^2 (y - y_0)^2}{2}} \end{aligned}$$

其中 $\alpha = \sqrt{\frac{\mu \omega_c}{\hbar}}$ 是常数，有时我们会额外定义特征长度 $\alpha = \frac{1}{x_0}$ ，那么 $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_c \cdot \mu}} = \sqrt{\frac{\hbar c}{e B}} = L$ 是一个与磁场相关的量，可能会便于一些领域的使用。

总之至此，我们就拿到了最终本征函数的形式，原问题解决

$$e^{ik_x x} H_n (\alpha (y - y_0)) e^{-\frac{\alpha^2 (y - y_0)^2}{2}}$$

不过值得一提的是，讨论还没结束，因为如果我们把本征函数回代哈密顿算符，会发现能量本征值此时除了谐振子，还会多出一项

$$E = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2\mu}$$

但是在之前，我们在分析的时候给出的结果只有这里的谐振子能量，没有多出来的这个自由动能 $k_x$ 部分，这是怎么回事呢？这个其实也比较好理解，因为原本在分析的时候，把方程当成了谐振子给出了能量解，这意味对于给定的能量 $E$ ，如果指定 $x$ 就必须有唯一的 $p$ ，即圆环上的粒子的 $x$ 和 $y$ 是一一对应的关系，自由度为1，但是我们这里厄米多项式得到的解可以不局限于此，而是 $x$ 自由度是可以更加自由的，比原本谐振子假设多了一个自由度，因此带来多出的一项，也就是多的能量。

## 朗道能级的简并

首先，我们复习一下之前的波函数的形式：

$$\phi(y) = H_n(\alpha(y - y_0))e^{-\frac{\alpha^2(y-y_0)^2}{2}}$$

其中， $y_0 = \frac{c\hbar k_x}{eB}$ ， $\omega_c = \frac{eB}{\mu c}$ ， $\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega_c}{\hbar}} = \sqrt{\frac{eB}{c\hbar}}$ ，此外额外定义特征长度 $x_0 = l = L = \frac{1}{\alpha_L} = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_c \cdot \mu}} = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$

最终本征函数的形式是

$$e^{ik_x x} H_n(\alpha(y - y_0))e^{-\frac{\alpha^2(y-y_0)^2}{2}}$$

- 这里进行几点重要说明
- 波函数 $\phi(y)$ 里面的 $y_0$ 是跟 $x$ 方向的波矢量 $k_x$ 有关的，对于不同的波矢量 $k_x$ ， $y_0$ 定义不同，也就是说 $\phi(y)$ 中心不同。这意味着空间里其实有很多很多不同的 $y_0$ 取值，自然也有很多的波函数，由于我们知道一个波函数最多容纳两个电子，那么我们自然很关心，波函数 $y_0$ 的取值有多少，这是后面我们要讨论的
- 本身 $\phi(y)$ 作为谐振子，是有分立的能级的，也就是 $\phi_n$ ，这个分立跟上面的 $k_x$ 导致的波函数不同是独立的，因此我们对波函数的标记最好以后用 $\phi_{k_x, n}$ 以避免混淆
- 现在我们感兴趣的是对于相同的谐振子能级 $n$ ，波函数有多少种 $k_x$ 就是最大的容纳量，或者说，这就是 $n$ 能级的简并度，这就是朗道能级的简并度。下面我们开始

第一种情况，假设体系是无限大的， $k_x$ 不会有任何的限制，自然任意能级 $n$ 下的波函数 $\phi_{k_x, n}$ 的取值也是无穷的，容纳量也是无穷的，简并度是无穷的，这没有太大的物理意义。

下面我们考虑体系有限，但是假设体系在 $x$ 方向是周期的，那么由周期性条件有 $k_x$ 要满足的表达式：

$$k_x \cdot L_x = 2\pi \cdot n_x$$

其中取值 $n_x \in \mathcal{Z}$ ，体系的长度用 $L_x$ 表示，移向得到 $k_x$ 要满足的表达式

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} \cdot n_x$$

现在乍一看，好像啥也没说，因为 $k_x$ 取值还是无限的。但是我们现在反过来看 $y_0$ 的情况，由于 $y_0 = \frac{c\hbar k_x}{eB}$ ，显然其不应该在盒子外部，那么其就要满足

$$0 \leq y_0 = \frac{c\hbar \cdot 2\pi \cdot n_x}{eBL_x} \leq L_y$$

上面利用了 $k_x$ 刚推出来的表达式，那么现在我们发现 $n_x$ 原本是 $n_x \in \mathcal{Z}$ ，现在却因为盒子的限制，要满足

$$n_x \leq \frac{L_y L_x \cdot B}{\left(\frac{\hbar c}{e}\right)} \equiv N$$

也就是现在取值并不是无限大了，那么自然的 $k_x$ 取值就受限了。这里我们再额外说明一下，右边分子实际上是磁通量，分母我们一般称为磁通量子，为什么这么称为呢，因为在第十一节里，我们证明了如果存在磁荷，其元单位应该是

$$e_m = \frac{\hbar c}{2e}$$

因此这种定义下，这就是磁通量子了，磁通量除以磁通量子，自然会得到一个数，这个数就是体系最多有多少个量子，也就是所谓的容纳量，朗道能级简并度

$$f = \frac{A \cdot B}{\left(\frac{\hbar c}{e}\right)}$$

我们简单考察一下上面各个式子的数量级

取 $B = 1T$ 有特征长度 $l = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}} \approx 2.5 \times 10^{-8}m$

取 $L_x \sim 10^{-2}m$ ，可计算 $y_0$ 的间隔

$$\Delta y_0 = \frac{c\hbar \cdot 2\pi}{eB} \frac{1}{L_x} = l^2 \cdot \frac{2\pi}{L_x} \approx 10^{-6}l$$

这说明 $y_0$ 间隔很小，远小于特征长度 $l$ ，而这个特征长度本质上是波函数的弥散程度，这说明波函数还没怎么衰减，就抵达下一个 $y_0$ 的领域了，因此各个波函数之间可能相互作用比较强，并不是独立的。但我们先不考虑这些独不独立的问题，这暂时不重要。

我们先看看波函数的概率密度是怎样的，根据定义

$$\rho = |\psi_{n,k_x}|^2 = \phi_{n,k_x}^2(y)$$

其中平面波部分取复共轭抵消了。

下面考虑密度流，根据定义， $S$ 是相位因子， $\vec{A}$ 是矢势，代入定义

$$\vec{j} = \frac{\rho}{\mu} (\nabla S + \frac{e\vec{A}}{c}) = \frac{\rho}{\mu} (\nabla(\hbar k_x \cdot x) + \frac{e(-By\hat{x})}{c}) = \frac{e\rho B}{\mu c} (y_0 - y)\hat{x}$$

也就是说密度只在 $x$ 方向流动，并且当 $y_0 = y$ 附近没有流动，而在稍微偏一点的地方，上下偏的流动方向相反。然后我们考虑密度流的散度，直接链式法则展开

$$\nabla \cdot \vec{j} = \frac{\nabla \rho}{\mu} \cdot (\nabla s + \frac{e\vec{A}}{c}) + \frac{\rho}{\mu} (\nabla \cdot \nabla s + \frac{e}{c} \nabla \cdot \vec{A})$$

其中第一项，由于括号内是一个矢量，括号外是一个矢量，因此点乘只能取 $x, y, z$ 分别的分量计算，而 $\rho$ 之前求过概率密度定义，只跟 $y$ 方向有关，其他无分量，而相位部分又只跟 $x$ 方向有关，因此这一项点乘之后都成零了。

第二项，对相位因子求梯度再求散度，代入定义会发现是零。第三项，直接代入矢势具体形式，也发现是零，因此三项都是零，故密度流散度是零。

当然了可以不用从初始定义开始这么麻烦的，直接对之前求的密度流的结果再求一次散度也行，结果一样。这说明：

$$\nabla \cdot \vec{j} = 0 \rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

也就是波函数是定态，不含时的。当然这个结论也可以从哈密顿量里看得出来，哈密顿确实不含时。

对于 $(0, Bx, 0)$ 规范，上述结果调换 $x, y$ ，各种论述流程不变。

## 对称规范解电子运动问题

我们首先重述一遍对称规范： $\vec{A} = (-\frac{1}{2}By, \frac{1}{2}Bx, 0)$

那么自然代入哈密顿算符，把括号直接拆掉

$$\begin{aligned} H &= \frac{(p_x - \frac{eBy}{2})^2}{2\mu} + \frac{(p_y - \frac{eBx}{2c})^2}{2\mu} \\ &= \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{eB}{2\mu c} L_z + \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} (x^2 + y^2) \end{aligned}$$

其中我们把交叉项记作了角动量算符 $L_z$ ，这一项的物理意义像 $-\mu \cdot \vec{B}$ 磁矩。而第三项的物理意义是抗磁项。

直接求解这个方程也是不现实的，我们发现这里 $x, y$ 的地位是对称的，这很难不让人想起极坐标，因此考虑极坐标下偏导表达式

$$-\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\hbar^2}{\rho^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

然后新定义一个量,这个量是之前的 $\omega_c$ 的一半

$$\omega_L = \frac{eB}{2\mu c} \equiv \frac{\omega_c}{2}$$



那么现在我们可以把哈密顿算符改到极坐标下

$$H = \frac{p_\rho^2}{2\mu} + \frac{L_z^2}{2\mu\rho^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_L^2\rho^2 + \omega_L L_z$$

这里第一项对应拉普拉斯算符的括号内，第二项是拉普拉斯算符的括号外的项，这一项根据角动量算符的定义，又被改写了，这是令我们欣慰了，第三项对应之前距离平方项，第四项则是利用新定义的频率稍微改写了一下

现在哈密顿算符稍微好看了点，但是我们好像还是束手无策，但是没关系，我们注意到这个哈密顿跟角动量算符是对易的，选取 $[L_z, H] = 0$ 本征态。于是

$$\Psi_E(\rho, \varphi) = R(\rho)e^{im\varphi}$$

由于极坐标里求归一化时往往要用到像这样的 $\int r f(r) dr$ ，因此方便起见，额外定义

$$\chi(\rho) \equiv \rho^{\frac{1}{2}} R(\rho)$$

于是代入 $\Psi$ 到 $H$ 里，作用掉 $\varphi$ 相关的角动量算符，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\chi'' + \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2}(m^2 - \frac{1}{4})\chi + \frac{1}{2}\mu\omega_L^2\rho^2\chi = (E - m\hbar\omega_L)\chi$$

即

$$\chi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E' - \frac{(m + \frac{1}{2})(m - \frac{1}{2})}{2\mu\rho^2} - \frac{1}{2}\mu\omega_L^2\rho^2)\chi = 0$$

其中 $E' = E - m\hbar\omega_L$

理论上现在这就是一个一元二阶微分方程，我们直接级数展开是可以求解的，但是其实，在量子力学里我们已经见过这个方程了，回忆一下三维谐振子

## 回忆三维谐振子

其面临的方程是

$$\chi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2)\chi = 0$$

其解为

$$\chi = r^{l+1} e^{-\frac{\alpha^2 r^2}{2}} F(-n_r, l + \frac{3}{2}, \alpha^2 r^2)$$

其中 $F$ 为合流超几何函数,能量本征值为 $E = (2n_r + l + \frac{3}{2})\hbar\omega$

因此我们发现类比定义  $l = |m| - \frac{1}{2}$  可以类似求解

$$\text{此时 } E' = (2n_\rho + (|m| - \frac{1}{2}) + \frac{3}{2})\hbar\omega_L = (n_\rho + \frac{1}{2})\hbar\omega_c + |m|\hbar\omega_L$$

那么根据定义，原本的能量，跟其他规范下是形式一样的

$$E = E' + m\hbar\omega_L = (n_\rho + \frac{|m| + m}{2} + \frac{1}{2})\hbar\omega_c \equiv (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$$

以及解得的波函数

$$\chi(\rho) = \rho^{|m| + \frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}} F(-n_\rho, |m| + 1, \alpha_L^2 \rho^2)$$

$$\text{其中特征长度平方倒数为 } \alpha_L^2 = \frac{\mu\omega_L}{\hbar} = \frac{\mu\omega_c}{2\hbar} = \frac{eB}{2\hbar c}$$

以及全部往回代得到总波函数定义

$$\Psi_E(\rho, \varphi) = e^{im\varphi} \rho^{|m|} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}} F(-n_\rho, |m| + 1, \alpha_L^2 \rho^2)$$

至此，结束

## 作业题对称规范讨论简并度

1. 在对称规范下求简并度  $f$

首先，我们给出要用到的重要定义。

$$\chi = \rho^{|m| + \frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}} F(-n_\rho, |m| + 1, \alpha_L^2 \rho^2)$$

$$\text{其中 } \alpha_L^2 = \mu\omega_L/\hbar = eB/(2\hbar c) = eB\pi/(\hbar c)$$

以及能量部分

$$E = E' + m\hbar\omega_L = (N + 1)\hbar\omega_L = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$$

$$\text{其中 } N = 2n_\rho + |m| + m, \quad n = n_\rho + \frac{|m| + m}{2}$$

根据作业的提示思路，我们求导就行了，即求出最可几半径，然后考察该半径取最大值的时候的情况就行。这个应该好做一点。

首先，对于基态，量子数 $n_\rho = 0$ ， $m = 0$ ，代入定义，合流超几何函数 $F(0, 1, \alpha_L^2 \rho^2) = 1$ ，波函数简化为：

$$\chi(\rho) = \rho^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}}.$$

于是根据定义有，概率密度：

$$dP = 2\pi \rho |\chi(\rho)|^2 d\rho = 2\pi \rho^2 e^{-\alpha_L^2 \rho^2} d\rho.$$

前面的 $2\pi$ 不管了，对后面的求导并令其为零：

$$\frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 e^{-\alpha_L^2 \rho^2} \right) = 2\rho e^{-\alpha_L^2 \rho^2} - 2\alpha_L^2 \rho^3 e^{-\alpha_L^2 \rho^2} = 0 \implies \rho_{\max} = \frac{1}{\alpha_L}.$$

根据提示，波函数能放在半径为 $R$ 的圆盘内，需满足 $\rho_{\max} < R$ ，即 $\frac{1}{\alpha_L} < R$ 。考虑到 $\alpha_L$ 一般是以平方出现好一些，而这里各个量显然都是正的，于是两边平方得到

$$\frac{1}{\alpha_L^2} < R^2$$

代入 $\alpha_L$ 定义，得到

$$\frac{hc}{\pi e B} < R^2$$

移项并且代入面积定义，有

$$1 < \frac{\pi R^2 B}{hc/e} = \frac{AB}{hc/e}$$

右边正是我们的简并度定义，于是简并度得证

## “有效面积”的角度

在教案中的思路，跟作业里的不太一样，作业的思路是，波函数存在一个平均面积，也就是有效面积的概念，那么圆盘的面积除以波函数平均面积，就是能容纳的波函数的数量。笔者认为，这个思路更自然，是所有人都会接受的，而作业里用最可几半径小于圆盘半径的思路证明不能容纳得下，这不一定是所有人都可以立即接受的。

但是现在问题来到，什么是平均半径？什么是平均面积

平均面积是，坐标算符作用两次于波函数的均值的开方，也就是均方位移开根号， $\sqrt{\langle \rho^2 \rangle}$ ，对应的平均面积就是平均半径为圆心的圆，也就是 $\pi \langle \rho^2 \rangle$ 。这些的理解是，坐标算符作用两次于波函数，提取的就是一种面积量纲的东西，取平均，那么反映的就是一种对空间的占据情况，开方作为长度量纲，反映的就是波函数分布的平均半径，画一个圆，就是 $A_0 = \pi \langle \rho^2 \rangle$ ，就是平均面积。

好吧其实这个定义可能也不是所有人都能接受的，但是笔者认为其实感觉还好。因为类比一下正态分布，均方根是离散程度，那么我们这里均方根也是离散程度，也是长度度量，就称为平均半径，笔者认为还是可以接受的。

给定的基态波函数 ( $m = 0, n_\rho = 0$ ) 为：

$$\chi(\rho) = \rho^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}}.$$

注意我们要首先计算归一化常数 $N$ ，注意不需要再额外补 $\rho$ 了，使得：

$$\int_0^\infty |\chi(\rho)|^2 d\rho = 1.$$

代入波函数：

$$\int_0^\infty \left( \rho^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}} \right)^2 d\rho = \int_0^\infty \rho e^{-\alpha_L^2 \rho^2} d\rho.$$

利用一个积分公式：

$$\int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}, \quad (a > 0)$$

得到：

$$N^2 \cdot \frac{1}{2\alpha_L^2} = 1 \implies N = \sqrt{2}\alpha_L$$

那么现在归一化后的波函数为：

$$\chi(\rho) = \sqrt{2}\alpha_L \rho^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}}$$

下面，根据定义，均方位移为，注意积分时候也不需要补 $\rho$ ：

$$\langle \rho^2 \rangle = \int_0^\infty \rho^2 |\chi(\rho)|^2 d\rho$$

代入归一化波函数：

$$\langle \rho^2 \rangle = 2\alpha_L^2 \int_0^\infty \rho^3 e^{-\alpha_L^2 \rho^2} d\rho$$

利用积分公式：

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

得到：

$$\langle \rho^2 \rangle = 2\alpha_L^2 \cdot \frac{1}{2\alpha_L^4} = \frac{1}{\alpha_L^2}.$$

于是这样就出来了，有效面积是

$$A_0 = \pi \langle \rho^2 \rangle = \pi \cdot \frac{1}{\alpha_L^2} = \frac{\pi}{\alpha_L^2}.$$

我们的圆盘，假设系统总面积为  $A$ ，则简并度就是圆盘里塞下多少个上面的有效面积：

$$f = \frac{A}{A_0} = \frac{A\alpha_L^2}{\pi}$$

代入  $\alpha_L^2$  定义，就是

$$f = \frac{A}{A_0} = \frac{AB}{hc/e}$$

于是完毕！

## 电子态统计性质

终于来到了这一章第六章，我们目的是讨论电子的统计性质，也就是又要用到配分函数，热力学公式等等，从而求热容和热导，以及电导。

不过在这之前，我们需要与第三章的格波进行一个对比。

格波经量子化后，其元激发被定义为声子。声子作为玻色子，遵循**玻色 - 爱因斯坦统计**其平衡分布函数为：

$$f_{\text{玻色}}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1}$$

其中， $\mu$  为化学势。由于声子数不守恒（晶格振动的声子可被激发或湮灭），实际应用中常取  $\mu \approx 0$ ，简化为：

$$f_{\text{玻色}}(E) \approx \frac{1}{e^{E/(k_B T)} - 1}$$

电子作为典型的费米子，受泡利不相容原理严格约束，使电子遵循**费米 - 狄拉克统计**。  
其平衡分布函数为：

$$f_{\text{费米}}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

其中， $E_F$ 为**费米能级**，需通过“电子数守恒”归一化确定：

$$\sum_i f_{\text{费米}}(E_i) = N$$

( $N$ 为体系总电子数，通过反解上述方程可得 $E_F$ ，但是注意解会随温度 $T$ 而变化)

费米分布函数的特征： $E < E_F$ 时， $f(E) \approx 1$ （温度极低时，几乎全占据）； $E > E_F$ 时， $f(E) \approx 0$ （温度极低时，几乎不占据）。温度  $T$  越低，这种“阈值”越陡，越容易非 1 即 0。当温度严格为绝对零度的时候，该分布也趋于极限，凡是高于 $E_F$ 的就是0，凡是低于的就是1

## 重要差异

现在有一个问题，我们似乎没有考虑简并的问题，之前讨论格波的时候，我们是不用考虑简并问题的，这是因为就算 $\omega_j$ 频率的模式有多个，这完全可以在后续能量求和的时候直接累加就好了，即 $\bar{E} = \sum_{j=1}^{3N} \bar{E}_j$ 。因此简并的可能性是放在了配分函数计算完毕之后再讨论的。

可是现在是费米狄拉克分布，这个的分布的简并度，是不可以在讨论完配分函数之后再简单加和的，即简并度是会影响费米子的配分函数的具体形式的!因此我们上面的费米狄拉克分布，要进行态密度的修正

考虑 $f(E)$ 表示“处在能量  $E$  的电子概率”，不同  $E$  能量下“态密度”不同（即单位能量内的量子态数不同），计算“电子总数”，需积分：

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

$$\text{平均能量: } \bar{E} = \int_0^\infty f(E) E N(E) dE$$

那么现在我们想要得到费米能级 $E_F$ ，解上面电子总数这个方程，其实是一个很现实的手段了，因为这里 $N(E)$ 可以长得非常奇形怪状,跟 $f(E)$ 这个分母上有指数函数的东西叠在一块，解析求解是不可能的，就算是数值求解，也很容易搞的精度丢失。因此我们可以稍微绕一下路解决这个问题

## 求费米能级

我们先讨论绝对零度0K下的“费米能级 $E_F^0$ 是多少：0K 时电子不断填充能级，必定是依次从低能填到高能每个能级 $E$ 填 $N(E)$ 个，从 $E = 0$ 一直填到 $E = E_F^0$ 这个标记能级的时候刚好填满，为什么必定从低到高填充呢，因为这个时候 $f(E)$ 的表达就是一个严格地突变函数，凡是在 $E_F^0$ 以下视为1，凡是以上视为0，因此电子总数的公式就变为了

$$N = \int_0^{E_F^0} N(E) dE$$

由此可解出 $E_F^0$ ，它代表 0K 下“最高能量电子”的特征能量

当  $T \neq 0K$  (比如常温  $T$ )，在  $E < E_F^0$  一点点的地方，电子不一定全满 (比如原 6 个简并，现在平均填 5.95 个)；在  $E > E_F^0$  一点点的地方，原严格不填充，现在填 0.05 个。因此一切都是因为现在  $f(E)$  是一个不那么严格非 1 即 0 的函数。那么如何解决这个问题呢，我们有一个“分步积分”处理的思路：

定义“态数函数” $Q(E) = \int_0^E N(\varepsilon) d\varepsilon$ ，表示能量  $\leq E$  的“总态数”，则

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty f(E) N(E) dE \\ &= \int_0^\infty f(E) d \left[ \int_0^E N(\varepsilon) d\varepsilon \right] \\ &= \int_0^\infty f(E) dQ(E) \\ &= f(E)Q(E) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty Q(E) \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \end{aligned}$$

由于  $E \rightarrow 0$  时  $f(E) \rightarrow 1$  (但  $Q(0)=0$ )， $E \rightarrow \infty$  时  $f(E) \rightarrow 0$  ( $Q(\infty)$  有限，毕竟至多为  $N$ )，故第一项为 0，只剩第二项：

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

而  $\frac{\partial f}{\partial E}$  的形式是：

$$-\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{1}{(e^{(E-E_F)/k_B T} + 1)(e^{-(E-E_F)/k_B T} + 1)}$$

我们发现这是一个“尖峰型”高斯函数，仅在  $E = E_F$  附近极小区域内“显著不为零”，因此这其实近似为一个  $\delta$  函数， $\delta(E - E_F)$

因此，将  $Q(E)$  在  $E = E_F$  处泰勒展开：

$$Q(E) \approx Q(E_F) + Q'(E_F)(E - E_F) + \frac{1}{2}Q''(E_F)(E - E_F)^2 + \dots$$

代入积分：

$$\begin{aligned} N &= Q(E_F) \int_{-\infty}^\infty \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE + Q'(E_F) \int_{-\infty}^\infty (E - E_F) \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \\ &\quad + \frac{1}{2}Q''(E_F) \int_{-\infty}^\infty (E - E_F)^2 \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE + \dots \end{aligned}$$

- **第一项**：利用分布函数性质， $\int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE = f(-\infty) - f(\infty) = 1$ 。
- **第二项**：因 $-\frac{\partial f}{\partial E}$ 是 $(E - E_F)$ 的偶函数，积分区间对称，结果为0。
- **第三项**：引入变量替换 $\xi = \frac{E - E_F}{k_B T}$ ，化简后积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE = (k_B T)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{(e^\xi + 1)(e^{-\xi} + 1)}$$

$$\text{其中定积分} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{(e^\xi + 1)(e^{-\xi} + 1)} = \frac{\pi^2}{3}$$

整理后得到电子数 $N$ 的表达式：

$$N = Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F) (k_B T)^2$$

当 $T \rightarrow 0$ 时，上面第二项消失，于是方程变为 $N \approx Q(E_F)$ ，这个方程左边是总电子数量 $N$ ，因此右边可以解得 $E_F = E_F^0$ ，这就是回到 0K 极限

但只验证0K极限是正确的，还不够，因为我们在一般温度 $T$ 下，上面第二项并不会消失，无法直接通过上述积分解出 $E_F$ ，这太困难了

因此考虑将 $Q(E)$ 对 $E_F^0$ 展开，代入 $N$ 的式子并利用 $\delta(E - E_F)$ 近似，有：

$$N = Q(E_F^0) + Q'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F^0) (k_B T)^2$$

又因为当 $T \rightarrow 0$ 时， $N = Q(E_F^0)$  (书上说过，这是来源于之前泰勒展开的式子，会有一些误差，大概是 $T^4$ 次方量级)，式子左右消掉这一项。

$$0 = Q'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F^0) (k_B T)^2$$

移项解得：

$$E_F = E_F^0 - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{Q''(E_F^0)}{Q'(E_F^0)} (k_B T)^2$$

由于 $Q(E)$ 是 $N(\varepsilon)$ 的积分，因此根据定义就有 $Q'(E) = N(E)$ ， $Q''(E) = \frac{dN(E)}{dE}$ ，可进一步改写为：

$$E_F = E_F^0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{6 E_F^0} \left[ \frac{d}{dE} \ln N(E) \right]_{E_F^0} (k_B T)^2 \right\}$$

这样，我们就完成了任务，拿到了一个普适的结论，体系在非0K下的费米能级的表达式。



以“三维自由电子”为例， $N(E) \propto E^{1/2}$ ，则  $\left[\frac{d}{dE} \ln N(E)\right]_{E_F^0} = \frac{1}{2E_F^0}$ ，代入得：

$$E_F = E_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

## 内能统计

接下来讨论“内能”的期望值  $U = \int_0^\infty E f(E) N(E) dE$ ，类似地思路我们引入辅助函数  $R(E) = \int_0^E \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon$ （表示能量  $\leq E$  的电子总能量），基本过程与之前一样，对  $E_F^0$  进行展开

$$U = R(E_F^0) + R'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} R''(E_F^0)(k_B T)^2$$

将之前的得到的  $E_F$  的表达式代入，得到：

$$\begin{aligned} U &= R(E_F^0) + R'(E_F^0) \left( -\frac{\pi^2}{6} \left( \frac{Q''}{Q'} \right)_{E_F^0} E_F^0 (k_B T)^2 \right) + \frac{\pi^2}{6} R''(E_F^0)(k_B T)^2 \\ &= R(E_F^0) + R'(E_F^0)(k_B T)^2 \left( -\frac{\pi^2}{6} \frac{d}{dE} \ln N(E) \Big|_{E_F^0} \right) + \frac{\pi^2}{6} R''(E_F^0)(k_B T)^2 \\ &= R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 R'(E_F^0) \left[ -\frac{d}{dE} \ln N(E) \Big|_{E_F^0} + \frac{R''(E_F^0)}{R'(E_F^0)} \right] \\ &= R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 R'(E_F^0) \left[ -\frac{d}{dE} \ln N(E) \Big|_{E_F^0} + \frac{d}{dE} \ln R'(E) \Big|_{E_F^0} \right] \end{aligned}$$

由于  $R'(E) = EN(E)$ ，代入对数导数并化简（利用对数求导法则  $\frac{d}{dE} \ln R'(E) = \frac{R''(E)}{R'(E)}$  以及  $R''(E) = N(E) + EN'(E)$ ），最终其中各项抵消，可得：

$$U = R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N(E_F^0)$$

当  $T \rightarrow 0$  时，第一项  $R(E_F^0)$  是 0K 电子总能量；那么显然温度不为零地时候，第二项地含义就是热激发能

由此，电子热容  $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ ，计算得：

$$C_V \approx \frac{\pi^2}{3} N(E_F^0) k_B \cdot k_B T$$

即  $C_V \sim T$ （电子热容与温度一次方成正比）

对比“晶格热容”  $C_V^{\text{晶格}} \sim T^3$ （德拜定律），两者温度依赖不同，体现电子与晶格振动的本质差异

以三维自由电子为例， $N(E) = 4\pi V \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$ ，代入可得具体的 $C_V$ 表达式，可以进一步验证 $C_V \sim T$ 的规律，过程如下

在绝对零度时，电子填充至费米能级 $E_F^0$ ，总电子数 $N$ 为：

$$N = \int_0^{E_F^0} N(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F^0} E^{1/2} dE$$

计算积分：

$$\int_0^{E_F^0} E^{1/2} dE = \frac{2}{3} (E_F^0)^{3/2}$$

因此：

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E_F^0)^{3/2}$$

从这个表达式可以解出关系式：

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{3\pi^2 N}{V(E_F^0)^{3/2}}$$

将 $N(E)$ 在 $E = E_F^0$ 处取值：

$$N(E_F^0) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E_F^0)^{1/2}$$

利用上面关系式，消去 $(2m/\hbar^2)^{3/2}$ ：

$$N(E_F^0) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{3\pi^2 N}{V(E_F^0)^{3/2}} \cdot (E_F^0)^{1/2} = \frac{3N}{2E_F^0}$$

由于电子热容的一般表达式为：

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} N(E_F^0) k_B^2 T$$

将 $N(E_F^0) = \frac{3N_0}{2E_F^0}$ 代入：

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{3N_0}{2E_F^0} \cdot k_B^2 T = \frac{\pi^2 N_0}{2} (k_B)^2 T \frac{1}{E_F^0}$$

定义电子热容系数 $\gamma$ ：

$$\gamma = \frac{\pi^2 N_0 k_B^2}{2E_F^0}$$

则：

$$C_V = \gamma T$$

这是线性关系，结束。

## 热电子发射计算

这部分感觉跟我们最关心的电导没啥直接联系，不知道为啥放在第六章开头。总之先过一遍。

回顾经典近似，电子作为粒子处于势阱中，其速度分布是：

$$dn = n_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d\vec{v}$$

代表处于  $\vec{v} \rightarrow \vec{v} + d\vec{v}$  的电子数  $dn$ 。于是当电子  $v_x$  方向速度能量大于  $\chi$ ，电子发生逃逸，此时对应的逃逸速度就是电流里的速度，即  $j = nes\vec{v}$ ，由此代入  $n$  的表达式并积分，就是

$$j = n_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{\frac{v_x^2}{2m} > \chi}^{\infty} (-qv_x) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x$$

不过不知道为啥这里逃逸速度不扣一份能量？因为逃逸过后理论上应该  $v_x$  应该减小了才对？算了不管了，完成积分得：

$$j = -n_0 q \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\chi}{k_B T}}$$

说明热发射电流随  $T$  的变化规律，这与实验观测相符，形式为  $e^{-\frac{W}{k_B T}}$ ，并可解释为功函数  $W \sim \chi$ （势阱深度）。

而实际上电子是量子化的，其分布不再服从上述麦氏分布。

$$\text{考虑能带 } E(\vec{k}) = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \vec{v}(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} \frac{1}{\hbar} E = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

则处在波矢  $d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$  内量子态数为  $2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} d\vec{k}$ ，并且由于我们要跟经典的速度对比，因此要把波矢  $\vec{k}$  利用上面的关系式替换成  $\vec{v}$ ，则：

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} d\vec{k} = 2V \left( \frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 d\vec{v}$$

对应的权重则是 $f(E)$ 费米分布，统计平均电子数：

$$dn = 2 \left( \frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \frac{1}{e^{\frac{(\frac{1}{2}mv^2 - \mu)}{k_B T}} + 1} d\vec{v}$$

由于 $f(E)$ 的性质， $\frac{1}{2}mv^2$ 且高于 $\chi$ 一点点，就会导致指数远大于1，因此忽略分母上的1，故电子数：

$$dn = 2 \left( \frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d\vec{v}$$

然后作类似积分得：

$$j = -\frac{4\pi m (k_B T)^{\frac{3}{2}} q}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{-(\chi - \mu)}{k_B T}}$$

这个形式与之前经典理论的结果是一致的，但对功函数 $W$ 的解释为 $\chi - \mu$ 。

## 电导率相关推导（基于量子态与分布函数）

下面我们用 $f(E)$ 对电子输运讨论，以期望能对电导电流作出解释，即解释 $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ ，并且给出 $\sigma$ 的意义。最终的结论可以解释 $\sigma$ 与温度成正比（一般温度下）、与温度 $T^{\frac{5}{2}}$ 成正比（极低温下）。

这一部分很长，难度还是会有的，同时各自理论近似是有点意思的。总之开始

我们已知在 $\vec{k}$ 到 $\vec{k} + d\vec{k}$ 范围波矢的粒子数是：

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} d\vec{k}$$

之前也说过，那么乘上费米分布，处在能量 $E(\vec{k})$ 能量区域的平均粒子数则为：

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} f_F(E(\vec{k}), T) d\vec{k}$$

每个 $\vec{k}$ 自然会对应第5章讨论过的“准经典速度”，表征电子在实空间的速度 $\vec{v}(\vec{k})$ ，因此速度的期望就是：

$$\int \frac{2V}{(2\pi)^3} f_F(E(\vec{k}), T) \cdot \vec{v}(\vec{k}) d\vec{k}$$

在无外场时， $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ ，又因波矢 $\vec{k}$ 是均匀对称的取值，故由之前讨论，正 $\vec{k}$ 和负 $\vec{k}$ 总是等权重，抵消，上述“速度期望值”自然是零；而速度期望自然是电流的表达：

$$\vec{j} = -2q \int \frac{f_F(E(\vec{k}), T) \vec{v}(\vec{k})}{(2\pi)^3} d\vec{k}$$

这里电流的表达式乘了电荷 $-q$ 、并且与课本一致取了单位体积（除以 $V$ ）。总之对于这个电流的表达式，尽管具体形式未知，但我们已经知道在无外场的情况下，积分结果是零，无电流，这符合我们的常识。

那问题就来到：添加外场后，我们的分布不再是平衡体系下的费米分布，此时我们记分布函数为 $f(\vec{k}, t)$ ，含时是因为外场加的时间会导致分布函数进一步变化，用波矢作为函数而不是能量 $E$ 是因为此时不再是费米分布(费米分布只看波矢对应的能量)，自然要退化到研究具体的波矢矢量的取值，同时此时积分应该无法正负相消，那么 $\vec{j}$ 电流就不是零。越大的外场 $\vec{E}$ 会使分布越偏离对称，因此我们期望找到 $\vec{j}$ ，关于外场 $E$ 的变化规律，这就是电导率的定义 $\sigma$ 。

由此为了进行进一步的研究，我们的假设是：处在 $\vec{k}$ 状态的粒子，会因外场在 $\vec{k}$ 空间平移：

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{q\vec{E}}{\hbar}$$

此外，电子间可能产生碰撞（散射机制），使之回归“原始”的 $\vec{k}$ 。这两种机制的相互作用，就产生了电子在实空间的定向加速运动然后重置然后再加速。假设碰撞周期为 $\tau$ ，那么这段过程， $\vec{k}$ 空间的分布整体平移是：

$$\int_0^\tau \frac{d\vec{k}}{dt} dt = \int_0^\tau -\frac{q\vec{E}}{\hbar} dt = \tau \left( -\frac{q\vec{E}}{\hbar} \right)$$

则这就是电场对“对称分布 $\vec{k}$ 的破坏程度”，除了按照上述用平移进行理解，我们更常认为，这是对费米面附近的电子的置换。即认为这种作用是把负方向费米波矢 $-\vec{k}_0$ 附近的电子大量抽出来放到对应正方向的费米波矢 $\vec{k}_0$ 附近，举个例子就是，一个 $[-5, 5]$ 的均匀分布，将其平移成为 $[-3, 7]$ 均匀分布，一方面可以认为是平移，但是另一方面这也是把 $-3$ 到 $-5$ 的值抽出来放到了 $5$ 到 $7$ 这个范围，如果这个例子是均值 $0$ 标准差 $5$ 的高斯分布被移动到均值 $3$ 标准差 $5$ 的高斯分布，这个例子也是一样的，同样地这个理解对更高维度也是成立的，因此我们说上述对电子分布的影响是对费米面附近电子的抽取。若体系不止电场，还有磁场，那么此时波矢的变化公式额外添加磁场受力：

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \left\{ -q\vec{E} - q \left[ \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \times \vec{B} \right] \right\}$$

至此，我们的定性研究已经差不多了。我们来进一步定量研究这个问题。我们的核心落在外场下，费米分布函数无法满足我们的需求，我们转而研究更广义的波矢 $\vec{k}$ 的分布函数 $f(\vec{k}, t)$ 随时间(和外场)的变化上，假设一开始的分布函数的形式我们已经拿到了，而每个点的波矢的后续演化 $\frac{d\vec{k}}{dt}$ 我们也拿到了，那么此时我们应该是可以完成对分布函数(相当于一个泛函)的函数形式的演化求解的。这本质上是一个“流体力学”求密度函数演化的问题，其表述是这样的，一个流体在空间各点密度随空间的分布记作 $\rho(\vec{r}, t)$ ，在已有 $\vec{r}$ 状态的运动 $\frac{d\vec{r}}{dt}$ 公式的情况下，求出分布 $\rho(\vec{r}, t)$ 的变化式。

这这类问题的解是早已研究过的，可以由**连续性原理**给出：

$$\frac{\partial f(\vec{k}(t), t)}{\partial t} = -\frac{d}{d\vec{k}} \left[ f(\vec{k}(t), t) \frac{d\vec{k}}{dt} \right]$$

这个式子不是从链式法则展开而来的，而是从流量角度来的，要这么推导

## 连续性原理

考虑流体在**三维实空间**中流动，流体的密度场为 $\rho(\vec{r}, t)$ （单位体积内的质量， $\vec{r}$ 是空间位置矢量， $t$ 是时间），流体元的速度场为 $\dot{\vec{r}} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}(\vec{r}, t)$ （单位时间内流体元的位移）。

在流体中选取一个**固定的控制体**（空间区域），其体积为 $V$ ，闭合表面积为 $S$ 。

控制体内的质量 $M(t)$ 可表示为密度在体积内的积分：

$$M(t) = \iiint_V \rho(\vec{r}, t) dV$$

这一区域的质量随时间的变化率为：

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho(\vec{r}, t) dV = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV$$

而流体通过控制体表面 $S$ 的质量通量（单位时间内流过单位面积的质量）为 $\vec{J} = \rho\vec{v}$ （密度 $\times$ 速度，类比“单位面积流量”）。根据通量的定义，单位时间内**流出**控制体的总质量等于“通量 $\vec{J}$ 穿过表面积 $S$ 的积分”，即：

$$\text{流出质量速率} = \iint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = \iint_S (\rho\vec{v}) \cdot d\vec{S}$$

其中 $d\vec{S}$ 是表面积元矢量，方向沿表面外法线。

根据**质量守恒定律**：控制体内质量的变化率＝－单位时间内流出控制体的质量（负号表示“流出导致内部质量减少”）。因此有：

$$\iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \iint_S (\rho\vec{v}) \cdot d\vec{S}$$

利用高斯散度定理，将面积分转换为体积分（散度定理： $\iint_S \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \nabla \cdot \vec{A} dV$ ），右边可改写为：

$$- \iiint_V \nabla \cdot (\rho\vec{v}) dV$$

于是方程变为：

$$\iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \iiint_V \nabla \cdot (\rho \vec{v}) dV$$

由于控制体 $V$ 是**任意选取**的（对空间中任意区域都成立），积分号内的被积函数必须相等，因此得到：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0$$

这就是**流体力学中连续性方程的微分形式**，它描述了流体密度场随时间的演化与速度场散度的关系，是“连续性原理”的数学表述。

## 玻尔兹曼方程

在**波矢空间** $\vec{k}$ 问题中，分布函数 $f(\vec{k}, t)$ 可类比“密度”（单位波矢体积内的粒子数）， $\frac{d\vec{k}}{dt}$ 类比“速度”（波矢空间中流体元的运动速率）。

因此完全同理，对应的连续性原理，结论正是：

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\vec{k}(t), t)}{\partial t} &= - \frac{d}{d\vec{k}} \left[ f(\vec{k}(t), t) \frac{d\vec{k}}{dt} \right] \\ &= - \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_k f(\vec{k}, t) - f(\vec{k}, t) \nabla_k \left( \frac{d\vec{k}}{dt} \right) \end{aligned}$$

其中第二行是把第一行链式法则展开，注意一下矢量之间的关系，第一项是分布函数被偏导成为了一个矢量然后与波矢变化点乘，第二项是波矢变化被取散度再跟分布函数数乘。并且，代入波矢变化公式 $\frac{d\vec{k}}{dt}$ 可得第二项为零（因为 $\frac{d\vec{k}}{dt}$ 里面电场部分与 $\vec{k}$ 无关，这部分求散度为零，第二部分磁场自带一个波矢方向相关的叉乘，再取波矢的散度也为零），于是分布函数只剩下第一项，变化为：

$$\frac{\partial f(\vec{k}, t)}{\partial t} = - \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_k f(\vec{k}, t)$$

若有“温度梯度”， $f$ 还与位置 $\vec{r}$ 有关，上式需扩展，但我们暂时聚焦电导率的问题，回到核心。这个式子的意义是描述外场下波矢的漂移，但问题也出现，此时我们暂时还没考虑到散射碰撞涉及的问题，而是只考虑了外场下波矢的加速，而显然波矢应当是会互相干涉的

## 碰撞项的假设

因此现在要加入“碰撞项”，考虑一个**几率函数** $\Theta(\vec{k}, \vec{k}')$ ，表示从处于状态 $\vec{k}$ 到状态 $\vec{k}'$ 在单位时间内的跃迁概率。需要注意两个问题，第一个是这个几率函数使用起来，要考虑初态的占据数，如果说初始 $\vec{k}$ 恰好是一个粒子占据，那么问题就简单了，但是我们又知道统计平均下，在费米面附近可能 $\vec{k}$ 只有0.8个粒子占据，因此对应的几率函数，是应该乘上波矢对应的密度函数的。此外，又因为泡利不相容原理，显然末态的占据数量是1的时候，这个跃迁是必定无法发生的，因此，这个几率应该还要乘上关于末态占据

数 $n$ 的 $1 - n$ 。并且第二个问题也是泡利不相容，考虑初态的时候我们可以认为电子取向上向下自旋都行，因此考虑密度函数的时候要乘以2，但是考虑末态的时候，其必定自旋与初态相同，因此对应的密度函数只能乘以1。即此时我们的物理意义“时间 $\delta t$ 内，从波矢 $\vec{k}$ 到波矢 $\vec{k}'$ 发生跃迁的粒子数量是”对应的式子是：

$$2f(\vec{k}, t) \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \Theta(\vec{k}, \vec{k}') \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} [1 - f(\vec{k}', t)] \delta t$$

这个式子对一切末态波矢 $\vec{k}'$ 积分，得到“状态 $\vec{k}$ 失去的粒子”（相当于这些粒子散射到了其它 $\vec{k}'$ 态）：

$$\int_{\vec{k}'} f(\vec{k}, t) [1 - f(\vec{k}', t)] \Theta(\vec{k}, \vec{k}') \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \left( 2 \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta t \right)$$

而从所有其它态 $\vec{k}''$ 来到 $\vec{k}$ 的粒子，类似地只需要对上面的式子调换一下指标，可以写出：

$$\int_{\vec{k}''} f(\vec{k}'', t) [1 - f(\vec{k}, t)] \Theta(\vec{k}'', \vec{k}) \frac{d\vec{k}''}{(2\pi)^3} \left( 2 \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta t \right)$$

将上面的积分分离一下，取跟积分有关的部分进行新的定义

$$a = \int_{\vec{k}'} f(\vec{k}, t) [1 - f(\vec{k}', t)] \Theta(\vec{k}, \vec{k}') \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

$$b = \int_{\vec{k}'} f(\vec{k}', t) [1 - f(\vec{k}, t)] \Theta(\vec{k}', \vec{k}) \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

对其取差，这就代表在时间 $\delta t$ 内，处于状态 $\vec{k}$ 的粒子数的变化：

$$2\delta f(\vec{k}, t) \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} = (b - a) \left( 2 \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta t \right)$$

把右边的时间除到左边去取极限，自然就得到了状态 $\vec{k}$ 对应的粒子数由碰撞导致的分布变化，等号左右两边的波矢标记是共同的，因此自然对整个密度函数都成立，也就是

$$\frac{\partial f}{\partial t} = (b - a)$$

那么加上之前的“漂移项”，有：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \left( \frac{d\vec{k}}{dt} \right) \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}, t) + (b - a)$$



一般考虑“稳态”下，比如恒定电流的环境下，此时分布就算通电的时候不平衡，但是电流稳定后应该分布处于平衡态，也就是， $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ ，那么有：

$$\left( \frac{d\vec{k}}{dt} \right) \cdot \nabla_k f(\vec{k}) = b - a$$

进一步，我们最感兴趣的是**电导率**，则用外加电场时的波矢变化公式 $\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{q\vec{E}}{\hbar}$ ，代入得：

$$-\frac{q\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f(\vec{k}) = b - a$$

此时已经初见端倪，这个式子对于给定的电场 $\vec{E}$ ，当然会有一个解 $f$ ，这个解关于波矢是非对称的，乘上波矢对应的速度取积分，就会对应之前讨论过的电流，由此只要我们拿到 $f$ 关于 $\vec{E}$ 的表达式，就拿到了 $\vec{j}$ 关于 $\vec{E}$ 的表达式，由此对应的相关因子就是我们想要的电导率。因此问题来到这里的求解。首先这个方程左边是 $f$ 的微分，右边是 $f$ 的积分，这其实求解起来难度很大，其次 $b - a$ 的具体形式还会依赖于散射因子，我们对此还是一无所知的。

## 弛豫时间近似

因此，这相当于两个问题，一个是求解微分积分方程，一个是散射因子的形式对解的影响。我们先暂且忽略后者，重心放在前者求解上，因此我们假设积分方程已经做好，即

$$b - a = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{k})}$$

认为此时 $b - a$ 变为一个只跟 $f - f_0$ 表示 $f$ 偏离平衡态 $f_0$ (平衡态就是标准的费米分布，见下文)的程度，以及弛豫时间 $\tau(\vec{k})$ 有关的函数，这称为弛豫时间近似。这样做的好处是，在未知散射因子具体形式时，可以先着手讨论方程解

$$-\frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f(\vec{k}) = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

显然在稳定的情况下，比如恒定电流，分布函数的形式是受到电场影响的，因此将 $f$ 按电场 $\vec{E}$ 的级数展开，得

$$f = f_0 + f_1 + f_2 + \dots$$

当然了这里的零级自然对应不受电场影响的分布函数，也就是外场设置为 $\vec{E} = 0$ 的情况下会有 $f = f_0$ ，这当然就对应了平衡的费米分布，那么 $f - f_0$ 自然就表示 $f$ 偏离参考费米平衡态的程度。总之将其代入方程

$$-\frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f_0 - \frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f_1 + \dots = -\frac{f_1}{\tau} - \frac{f_2}{\tau} + \dots$$

其中 $f_0$ 是因 $\vec{E}$ 的零次幂， $\vec{E}$ 乘 $f_0$ 则是一次幂，因此对于左右两边，同次幂要相等,有

$$\begin{cases} \frac{f_1}{\tau} = \frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f_0 \\ \frac{f_2}{\tau} = \frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f_1 \end{cases}$$

对上面第一式移项，并利用 $f_0$ 是平衡态费米分布，其是能带 $E$ 的函数，而 $E$ 是 $k$ 的函数，于是链式法则展开得到

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{q\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f_0 \\ &= \frac{q\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \left( \frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \\ &= q\tau \vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \end{aligned}$$

其中还利用了 $\frac{1}{\hbar} \nabla E(\vec{k}) = \vec{v}(\vec{k})$ 。而假设电场是弱场，那么 $f$ 只保留到关于 $\vec{E}$ 的一阶，即忽略高次项，这显然是合理的，则此时 $f = f_0 + f_1$ ，上面已解出了 $f_1$ 的表达式，而 $f_0$ 是费米分布，因此往电流的表达式代入

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

其中因 $f_0$ 代表费米分布平衡态，显然其平衡电流为零，再把 $f_1$ 代入，有

$$\vec{j} = -2q^2 \int \tau \vec{v}(\vec{k}) [\vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E}] \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}$$

这个式子就可以对应微观欧姆定律了 $\vec{j} = \overleftrightarrow{\sigma} \cdot \vec{E}$ 只需把上式取分量，我们要满足的式子是

$$j_\alpha = \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta} E_\beta$$

因此对应的分量就是

$$\sigma_{\alpha\beta} = -2q^2 \int \tau(\vec{k}) v_\alpha(\vec{k}) v_\beta(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}$$

这样，我们就有了一个大概的解释电导率的理论，其中特别值得注意的是，尽管我们一开始的假设是对分布函数 $f$ 进行电场的幂级数展开 $f = f_0 + f_1 + \dots$ ，但是利用完这个展开后，因为我们只用了弱场近似，只保留了 $f_0$ (电场无关项), $f_1$ (电场有关项)，但是利用电场幂相等的表达式，将其替换成了 $f_0$ 对能

量的求导),因此我们最后这里,  $\frac{\partial f_0}{\partial E}$  是平衡态费米分布函数对能量的求导, 而不是对电场的求导, 这相当于是一个高斯函数 $\delta$ 函数, 因此对应的积分最终结果只会保留在费米面附近的取值。此外我们看到根据上述的结果, 假设电场 $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$ 只沿 $x$ 方向, 也可能有其他方向的电流 $\vec{j} = (j_x, j_y, j_z)$ , 这跟我们初高中接触的好像有点不太一样, 因为感觉生活中的常识是, 对一个方向通电只会引起这个方向的电流。但这是可以解释的, 因为日常中用的一般是各向同性材料, 此时能带 $E(\vec{k})$ 与 $\vec{k}$ 的方向无关, 即

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

只与能带顶或者导带底有效质量有关(关于这个形式, 这其实是一个合理的近似, 认为任意的能带总可以在参考的导带顶或者价带底对应的波矢 $\vec{k}_0$ 附近进行展开, 此时一阶展开系数为零, 二阶展开系数就是倒有效质量就是这里的项, 这是可以实验获取的, 因此这个近似是有一些道理的, 具体的讨论可以见下一章, 读者只需要接受这个形式虽然看上去用了自由电子近似, 不符合实际情况, 但是实际上这里有有效质量修正, 是合理的就行), 总之此时能带对波数矢量 $\vec{k}$ 的响应是各向同性的

则速度的表达式是 $v_\alpha = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_\alpha} = \frac{\hbar k_\alpha}{m^*}$ 同理对于 $v_\beta$ , 于是代入

$$\sigma_{\alpha\beta} = -2q^2 \int \left( \frac{\hbar^2}{m^{*2}} \right) k_\alpha k_\beta \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}$$

各向同性时 $\tau(\vec{k})$ 也与方向无关, 因此积分中, 所有项, 除 $k_\alpha, k_\beta$ 外都是球对称的。因此讨论这个 $k$ 空间的积分, 其实跟讨论坐标空间的 $\int xy dxdydz$ 、 $\int x^2 dxdydz$ 、 $\int yz dxdydz$ 等积分是一样的。当且仅当这里取 $x^2, y^2, z^2$ 时积分不为零, 因此我们 $k$ 空间的积分, 当然也有当且仅当取 $k_x^2, k_y^2, k_z^2$ 时积分不为零, 并且显然这三个积分结果是一样的, 因此 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$ , 对应的电导率张量此时变为一个对角元都相等的对角阵。自然, 此时 $i$ 方向电场也确实只带来 $i$ 方向的电流 $j$

进一步的我们计算出对角元的值, 考虑到有 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}$ , 即代入有

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= -\frac{2q^2}{3} \int \frac{\hbar^2}{m^{*2}} (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{2q^2}{3} \int \frac{\hbar^2 k^2}{m^{*2}} \tau(\vec{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{2q^2}{3} \int \frac{\hbar^2}{m^{*2}} k_r^2 \tau(k_r) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) k_r^2 k_\theta \frac{dk_r d\theta d\varphi}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{8\pi q^2}{3} \int \frac{\hbar^2}{m^{*2}} k_r^4 \tau(k_r) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dk_r}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{q^2}{3\pi^2 m^*} \int [k_r^3 \tau(k_r)] \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \end{aligned}$$

其中利用球坐标了球坐标的展开将积分换为了对径向 $k_r$ 的积分，其余角度部分直接积成 $4\pi$ ，倘若考虑最后一步这里的费米函数对能量的求导视为一个狄拉克函数，那么这个积分就变为方括号在费米面处的取值 $E_F$ ，则有

$$\sigma = \frac{q^2}{m^*} \cdot \frac{k_F^2}{3\pi^2} \tau(k_F)$$

进一步谈论这个公示的化简，利用到自由电子的费米面的定义有

$$k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

代入得

$$\sigma_0 = \frac{N}{V} \cdot \frac{q^2 \tau(E_F)}{m^*} = \frac{n q^2 \tau(E_F)}{m^*}$$

这样我们就拿到了各项同性材料的电导率的定义，这跟经典理论求出来的电子电导率形式是有一定相似度的，具体的讨论笔者不会。但是总之我们的目标是达到了，因为一开始我们就说这一章要拿到电导率的表达式，我们确实做到了，并且这个式子是各向同性的材料，也对应我们生活中常用的材料，因此我们的任务可以说是还完成的不错，至于这里具体的弛豫时间的表达式，以及倒有效质量作为一个近似，是不是好的，合理的，以及如何实验测定，要看后续的内容以及第七章的内容。

一个好的理论总是要尝试解释一切现象的，或者说，人类总是在追求“更完美通用合理准确计算代价可接受的理论

因此下面我们看看，“弛豫时间”近似是否是一个合理的近似，解决完这个问题之后，再看回具体形式散射函数的形式。

## 弛豫时间近似的合理性

即我们希望证明：

$$b - a = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{R})}$$

的近似是正确的，为此，为了得到结果，我们做假设

- ① 若 $E(\vec{k}) \neq E(\vec{k}')$ 则 $\Theta(\vec{k}, \vec{k}') = 0$ 即只考虑弹性散射
- ② 各向同性近似， $\Theta(\vec{k}, \vec{k}')$ 最多依赖于夹角
- ③ 普适的电子弹性散射满足关系 $\Theta(\vec{k}, \vec{k}') = \Theta(\vec{k}', \vec{k})$ (这一条只要①成立就能证明，不需要②)

因此对于 $b - a$

$$a = \int_{\vec{k}'} f(\vec{k}, t) [1 - f(\vec{k}', t)] \Theta(\vec{k}, \vec{k}') \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

$$b = \int_{\vec{k}'} f(\vec{k}', t) [1 - f(\vec{k}, t)] \Theta(\vec{k}', \vec{k}) \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

直接相减，利用上面第三点假设，可以扣除交叉项，得到

$$b - a = \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') [f(\vec{k}') - f(\vec{k})] \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{R})}$$

并且仍然利用级数展开  $f = f_0 + f_1 + \dots$ ，跟之前一样的保留到  $f_1$ ，然后也取对电场的一次幂的方程，那么就是

$$-\frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0 = b - a = \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') [f_1(\vec{k}') - f_1(\vec{k})] \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

考虑左边的  $f_0$  只跟能量有关，因此做链式法则得到

$$-\frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} = \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') [f_1(\vec{k}') - f_1(\vec{k})] \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

这里对  $\nabla_{\vec{k}} E(\vec{R})$  处理不同于之前展开利用速度  $\vec{v}$  的定义  $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{k}}$  代入，而是要正常利用矢量求导原理做。

首先我们明确定义，设  $E(\vec{k})$  是仅与波矢  $\vec{k}$  的模长  $|\vec{k}|$  相关的标量函数（即各向同性情况，能量仅由波矢大小决定，比如  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m^*}$ ），记  $k = |\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ ，我们需要计算  $\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$ （能量  $E$  对波矢  $\vec{k}$  的梯度）。由于其是一个标量函数，先将用标量链式变为  $\frac{dE}{dk} \frac{d\vec{k}}{dk}$

根据梯度的分量定义  $\nabla_{\vec{k}} = \left( \frac{\partial}{\partial k_x}, \frac{\partial}{\partial k_y}, \frac{\partial}{\partial k_z} \right)$ ，对  $k$  逐分量求偏导：

- $x$  分量：

$$\frac{\partial k}{\partial k_x} = \frac{\partial}{\partial k_x} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2k_x}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}} = \frac{k_x}{k}$$

- $y$  分量、 $z$  分量同理，可得：

$$\frac{\partial k}{\partial k_y} = \frac{k_y}{k}, \quad \frac{\partial k}{\partial k_z} = \frac{k_z}{k}$$

因此， $k$  对  $\vec{k}$  的梯度为：

$$\nabla_{\vec{k}} k = \left( \frac{k_x}{k}, \frac{k_y}{k}, \frac{k_z}{k} \right) = \frac{\vec{k}}{k}$$

将  $\nabla_{\vec{k}} k = \frac{\vec{k}}{k}$  代入链式法则表达式：

$$\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \frac{dE}{dk} \cdot \frac{\vec{k}}{k}$$

于是此时变为

$$-\frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \frac{\vec{k}}{k} \frac{dE}{dk} \frac{\partial f_0}{\partial E} = \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') [f_1(\vec{k}') - f_1(\vec{k})] \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

简单起见，下面假设  $\vec{E} = (E, 0, 0)$  只沿  $x$  方向，于是上式化为：

$$\frac{qE}{\hbar} k_x \frac{1}{k} \frac{dE}{dk} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') [f_1(\vec{k}') - f_1(\vec{k})] \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

由此现在这个方程里， $\pi, q, \hbar$  是常数， $\vec{E}$  是定好的外场， $f_0$  是费米分布， $\vec{k}$  是固定已知的波矢， $\vec{k}'$  是待积分的波矢， $\Theta$  是形成散射的函数，只有  $f_1$  未知，因此必定可求出这些  $f_1(\vec{k})$  的解

可以证明  $f_1(\vec{k}) = k_x \varphi(E)$  是解，我们验证一下，将其代入方程右边：

$$\int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') [\varphi(E') k'_x - \varphi(E) k_x] \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

之前已经做过假设弹性散射  $E' \equiv E$ ，故提取  $\varphi(E)$ ：

$$\frac{\varphi(E)}{(2\pi)^3} \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (k'_x - k_x) d\vec{k}'$$

然后注意这里的  $k'_x - k_x$  是分量，积分号的含义是标量积分，是体积元积分

$$\frac{\varphi(E)}{(2\pi)^3} \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (k'_x - k_x) dk'_x dk'_y dk'_z$$

因此我们可以认为先对  $\vec{k}' - \vec{k}$  进行一个矢量积分，再取其  $x$  分量是等价的，即矢量体积元积分的定义是

$$\begin{aligned} \frac{\varphi(E)}{(2\pi)^3} \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (\vec{k}' - \vec{k}) dk' &= \left( \frac{\varphi(E)}{(2\pi)^3} \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (k'_x - k_x) d\vec{k}', \right. \\ &\quad \frac{\varphi(E)}{(2\pi)^3} \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (k'_y - k_y) d\vec{k}', \\ &\quad \left. \frac{\varphi(E)}{(2\pi)^3} \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (k'_z - k_z) d\vec{k}' \right) \end{aligned}$$

于是取其分量，就是我们所需(这种先积分后提分量的做法，笔者一开始不是很能接受，因为笔者担心是否初始波矢 $\vec{k}$ 的各个分量对积分结果是耦合的，比如 $k_x$ 会影响到这里 $y$ 分量的值，但是似乎矢量积分就是这么定义的?见末尾附录矢量积分的定义，并且值得一提的是就算不按照这种思路走，直接正常积分，也是可以得到一样的结果的，因此似乎不用管这个问题)，总之我们继续：

$$\frac{\varphi(E)}{(2\pi)^3} \left[ \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (\vec{k}' - \vec{k}) d\vec{k}' \right]_x$$

现在考虑这个矢量积分，由于 $\vec{k}$ 和 $\vec{k}'$ 都受限于是等能面上，在之前的近似下 $E(|\vec{k}|)$ ，能量只是 $k$ 的函数，相当于积分区域构成一个球面，在球面上取 $\vec{k}$ 和 $\vec{k}'$ ，因此只有夹角变化

于是将 $\vec{k}' - \vec{k}$ 进行分解，取沿 $\vec{k}$ 方向平行与垂直的分量，即：

$$\vec{k}' - \vec{k} = (\vec{k}' - \vec{k})_{\perp} + (\vec{k}' - \vec{k})_{\parallel}$$

对于固定的 $\vec{k}$ ，积分 $d\vec{k}'$ 遍历全空间，其中对于每个 $\vec{k}'$ 总有对应的 $\vec{k}''$ 使得其满足：

$$(\vec{k}'' - \vec{k})_{\perp} = -(\vec{k}' - \vec{k})_{\perp}$$

垂直分量是反的，并且其平行分量是相同的，这个从几何意义上来看是很容易满足的，并且考虑到尽管散射因子可能与夹角有关，不过满足上述垂直分量相反、平行分量相同的矢量 $\vec{k}'$ 和 $\vec{k}''$ 总是可以满足夹角相同，满足 $\Theta(\vec{k}, \vec{k}') = \Theta(\vec{k}, \vec{k}'')$ ，因此积分变为：

$$\varphi(E) \left[ \int_{\text{等能球}} \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (\vec{k}' - \vec{k})_{\parallel} \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \right]_x$$

又因 $\vec{k}' - \vec{k}_{\parallel}$ 其实可以转化为只与两个矢量的夹角 $\theta$ 有关，可以令：

$$(\vec{k}' - \vec{k})_{\parallel} = -\vec{k}(1 - \cos \theta)$$

因此进一步代入化简为：

$$\varphi(E) \left[ \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') [-\vec{k}(1 - \cos \theta)] \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \right]_x$$

其中积分为 $\vec{k}'$ 进行，故 $\vec{k}$ 可以提出，得到：

$$-\varphi(E) \left[ \vec{k} \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \theta) \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \right]_x = -\varphi(E) k_x \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \theta) \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

上面这个式子是一个只与 $k_x$ ， $k$ 以及 $E$ 有关的函数(含有 $\Theta$ 的积分项只是波矢模 $k$ 的函数,因为无论其具体的方向取值 $\vec{k}$ 如何，散射因子总是只跟模有关的，那么对球面的积分结果必定是一样的，因此其只依赖

于波矢的模 $k$ )。而之前我们得到的要满足的待求解的方程的左边的表达式是：

$$\frac{qE}{\hbar} k_x \frac{1}{k} \frac{dE}{dk} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)$$

这个表达式是一个只与 $k_x$ 以及 $k, E$ 有关的函数，这就证明了我们待定形式的解 $f_1(\vec{k}) = k_x \varphi(E)$ 是满足原方程性质的，

并且我们发现，这和之前弛豫时间假设 $\tau(k)$ 的假设是不谋而合的，这说明之前的 $-\frac{f_1 - f_0}{\tau(k)}$ ，对应到这里的各项

$$f_1 - f_0 = k_x \varphi(E)$$

$$\frac{1}{\tau(k)} = \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \theta) \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

这样就与之前的弛豫时间近似表达式对上了，由此，我们可以说弛豫时间近似应该是一个不错的自治的近似。

## 矢量积分的定义

矢量函数 $\vec{F}(\vec{k}') = (F_x(\vec{k}'), F_y(\vec{k}'), F_z(\vec{k}'))$ 的积分定义为：

$$\int \vec{F}(\vec{k}') d\vec{k}' = \left( \int F_x(\vec{k}') d\vec{k}', \int F_y(\vec{k}') d\vec{k}', \int F_z(\vec{k}') d\vec{k}' \right)$$

这是因为矢量空间中加法和数乘满足线性性，积分作为线性运算，可直接分解到各分量。

当前问题中的矢量函数，待积分的矢量为 $\Theta(\vec{k}, \vec{k}')(\vec{k}' - \vec{k})$ ，其分量形式为：

$$\Theta(\vec{k}, \vec{k}')(\vec{k}' - \vec{k}) = \left( \Theta(\vec{k}, \vec{k}')(k'_x - k_x), \Theta(\vec{k}, \vec{k}')(k'_y - k_y), \Theta(\vec{k}, \vec{k}')(k'_z - k_z) \right)$$

(注意其中散射因子是一个输入矢量输出标量的函数，因此其各个分量都一样)因此，对该矢量积分后取 $x$ 分量，等价于先取 $x$ 分量再积分，即：

$$\left[ \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}')(\vec{k}' - \vec{k}) d\vec{k}' \right]_x = \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}')(k'_x - k_x) d\vec{k}'$$

## 散射结构

我们已经说明了弛豫时间近似 $\tau(\vec{k})$ 的合理性，并且之前也利用这个近似讨论了微分-积分方程的解，因此我们只剩下最后一个问题，即 $\Theta(\vec{k}, \vec{k}')$ 的具体形式如何，这是最后一块拼图

首先，理想晶格中，也就是一个哈密顿不变(哈密顿是原子坐标的函数，理想晶格无振动，原子坐标不变)的体系，电子当然各自处在各自本征态上，跃迁必定是不会发生的，因此讨论跃迁必须建立在微扰上



——晶格是不断振动的，哈密顿是不断改变的情形上。

即考察，对于处在 $\vec{R}_n$ 格点上的原子，其相较于参考构型发生了一个位移 $\vec{\mu}_n$ ，这个唯一作为微扰对电子波函数的跃迁矩阵元的计算。

考虑单个原子产生的中心势场函数为 $V(\vec{r})$ ，那么处于 $\vec{R}_n$ 格点上的原子产生的势场就是 $V(\vec{r} - \vec{R}_n)$ ，一般而言处在 $\vec{r}$ 的电子感受到原子 $\vec{R}_n$ 的势场就是上述的势场，对所有的原子求和，就是该原子感受到的总势场

如果对应格点的原子移动了 $\vec{\mu}_n$ ，我们假设其影响是只对这个原子产生的势场做一个平移，即

$$V\left(\vec{r} - \left(\vec{R}_n + \vec{\mu}_n\right)\right)$$

由此平移前后的势场变化,对势场一阶泰勒展开乘上位移即可

$$\delta V_n(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \cdot \nabla_{\vec{r}} V(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

这就是在 $\vec{r}$ 处的点感受到第 $n$ 个原子的势场变化，自然的对所有的原子的变化求和就是总的变化。不过我们先看看原子的位移该如何表示，一般而言，一个原子的振动表示可以写为

$$\vec{\mu}_n = A\vec{e} \cos\left(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t\right)$$

其中 $\vec{q}$ 是该振动对应的波矢， $\vec{e}$ 标记该原子的振动方向，一般为一纵两横， $A$ 振幅

那么将 $n$ 个原子的位移求和，得总的微扰势场：

$$\begin{aligned} \Delta H(\vec{r}) &= \sum_n \delta V_n \\ &\approx \sum_n -\vec{\mu}_n \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ &= -A \sum_n \cos\left(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t\right) \vec{e} \cdot \nabla_{\vec{r}} V(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ &= -\frac{A}{2} \sum_n (e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} + e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)}) \vec{e} \cdot \nabla_{\vec{r}} V(\vec{r} - \vec{R}_n) \end{aligned}$$

将这个微扰势场视作微扰算符，自然就有个微扰矩阵元，即

$$\langle \vec{k}' | \Delta H | \vec{k} \rangle$$

展开来，然后据说含时微扰里利用费米黄金规则，之前的微扰算符的指数正负分别对应含时振幅里的吸收和发射，于是需要满足跃迁前后的 $\vec{k}'$ 和 $\vec{k}$ 应满足只相差一个 $\hbar\omega$ 的能量差(写作狄拉克函数)，吸收的取正频，发射的取负频，即

$$\Theta(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi^2}{\hbar^2} \left| \left\langle \vec{k}' \left| -\frac{A}{2} \sum_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \vec{e} \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) \right| \vec{k} \right\rangle \right|^2 \delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k}) - \hbar\omega] \\ + \frac{2\pi^2}{\hbar^2} \left| \left\langle \vec{k}' \left| -\frac{A}{2} \sum_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \vec{e} \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) \right| \vec{k} \right\rangle \right|^2 \delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k}) + \hbar\omega]$$

把表示 $|\vec{k}\rangle$ 的波矢用坐标基波函数表示：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

其中 $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 是布洛赫波函数的周期部分，具有周期性，其调制平面波 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 从而得到总电子波函数。将其代入矩阵元，考察矩阵元的具体积分形式：

$$\frac{A}{2} \frac{1}{N} \sum_n e^{\pm i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \int e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{e} \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) u_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

其中指数取正号是吸收的矩阵元，负号是发射的矩阵元。对于一套给定的原子振动，上述的矩阵元是确定的可以积出值来的，由此我们就得到了有关含时微扰的跃迁矩阵元，也就拿到了散射结构函数的表达式，自然，原本的问题就全部结束了。

不过，现在结束还太为宽泛了，因为我们尚且对这个矩阵元没有任何直观的体会或者说例子的体会，因此我们先来研究一下矩阵元的性质和数量级。

首先，我们考察积分号的外部求和是对原子格点 $\vec{R}_n$ 进行的，这对于积分内部的影响是周期势场的相对位置 $\nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n)$ ，我们不妨换一个积分变量，这样会变得更简单，令积分变量从 $\vec{r}$ 变为 $\vec{\zeta} = \vec{r} - \vec{R}_n$ ，这样积分号内部注意里面布洛赫波函数的周期部分，其周期性使得其对于 $\vec{r}$ 还是 $\vec{\zeta} = \vec{r} - \vec{R}_n$ 的积分都是任意替换的，只有平面波部分会残留相位因子，因此表达式改写为

$$\frac{A}{2} \frac{1}{N} \sum_n e^{\pm i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \int e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{\zeta}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n} u_{\vec{k}'}^*(\vec{\zeta}) \vec{e} \cdot \nabla V(\vec{\zeta}) u_{\vec{k}}(\vec{\zeta}) d\vec{\zeta}$$

因此现在积分内容除了 $e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n}$ ，都与求和无关，将无关的部分定义为 $\vec{e} \cdot \vec{I}_{\vec{k}'\vec{k}}$ ，提到求和号前面，

$$\frac{A}{2} \frac{1}{N} \vec{e} \cdot \vec{I}_{\vec{k}'\vec{k}} \sum_n e^{\pm i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n}$$

即，我们的跃迁矩阵元的计算结果是方括号部分，外面还会补上因子和狄拉克函数，同样，取正表示吸收取负表示发射

$$\frac{2\pi^2}{\hbar^2} \left[ \frac{A}{2} \frac{1}{N} \vec{e} \cdot \vec{I}_{\vec{k}'\vec{k}} \sum_n e^{-i(\vec{k}' - \vec{k} \mp \vec{q}) \cdot \vec{R}_n} \right] \delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k}) \pm \hbar\omega]$$

然后我们可以考察这里的数量级大小, 先看积分部分。积分空间要在原子场内, 一般而言原子场的范围就是一个原胞, 因此积分空间是原胞体积 $v_0$ , 然后注意电子波函数的归一性质, 这里因为一开始定义电子波函数的时候除以的是数目 $N$ 而不是总体积 $V = Nv_0$ , 因此这里的波函数的归一化是常数 $1/v_0$ , 指数函数认为变化始终很小, 约等于1, 由此, 整个积分的量级取决于 $\nabla V(\vec{\zeta})$ 的量级。

此外, 考虑最终的求和式的指数, 这在之前做过一次类似的分析, 可以证明除非指数项有 $\vec{k}' - \vec{k} \mp \vec{q} = \vec{G}_n$ , 即相差一个倒格矢, 那么这一项结果是1, 否则这一项就是0, 进而无法跃迁, 因此这一项相当于进一步限制了波矢的可能取值只能相差 $q$ 以及对应的倒格矢 $\vec{G}_n$ , 一般把不相差倒格矢的散射称为正规过程或者N过程, 相差的称为反转过程或者U过程

于是现在, 我们总结散射结构函数的表达式, 由于声子的量级比电子能量低很多, 狄拉克函数忽略掉声子项, 近似认为前后能量相等, 并且限制散射为正规或者反转过程, 这样求和符号的结果直接化为1, 于是分别考察三个 $j = x, y, z$ 方向(或对应的实际振动方向)的振动引起的跃迁, 其表达式为

$$\Theta_{\pm j} = \frac{\pi^2 |A_j|^2}{\hbar} \left| \vec{e}_j \cdot \vec{I}_{kk'} \right|^2 \delta(E' - E)$$

其中 $\pm$ 表示吸收和发射的情况, 由于忽略了声子的能量, 所以几率的表达式对吸收和发射形式上相同, 只是隐藏在了正规或者反转过程的波矢的限制条件里。

进一步的, 振幅的平方平均值可以由平均热振动能写出, 只需考察振动位移的定义

$$\vec{\mu}_n = A_j \vec{e}_j \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega_j t)$$

对时间求微商, 可以直接写出原子的动能

$$\frac{1}{2} M |\dot{\mu}_n|^2 = \frac{M A_j^2}{2} \omega_j^2 \sin^2(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega_j t)$$

$M$ 为原子质量, 对时间求平均, 正弦项等于1/2, 考虑所有 $N$ 个原子得到振动动能等于

$$\frac{N M A_j^2}{4} \omega_j^2$$

上面的内容在第三章习题里应该是有的, 很标准的内容。在足够高的温度下 ( $>$ 德拜温度 $\Theta_D$ ), 应用经典的能量均分定律, 上式应等于 $\frac{1}{2} k_B T$  ( $k_B$ 为玻耳兹曼常数), 从而得到

$$A_j^2 = \frac{2k_B T}{N M \omega_j^2} = \frac{2k_B T}{N M c_j^2 \left| \vec{k}' - \vec{k} \right|^2}$$

其中, 我们把振动频率 $\omega_j$ , 借助弹性波速, 换成我们所研究的波矢

$$\omega_j = c_j q = c_j |\vec{k}' - \vec{k}|$$

把这里得到的振幅表达式，对吸收和发射的两种情况，对三种振动声子的几率都加在一起得到由 $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ 的总跃迁几率

$$\Theta(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi^2 k_B T}{NM \hbar \bar{c}^2} \sum_j \left| \frac{\bar{c}}{c_j} \frac{1}{|\vec{k}' - \vec{k}|} \vec{e} \cdot \vec{I}_{k'k} \right|^2 \delta(E - E')$$

这里引入了一个平均弹性波速 $\bar{c}$ ，放在模方外面的分母和模方里面的分子上，这样用 $J^2$ 表示上式中的加式，可以进行估值

$$J^2(E, \eta) = \sum_j \left| \frac{\bar{c}}{c_j} \frac{1}{|\vec{k}' - \vec{k}|} \vec{e} \cdot \vec{I}_{k'k} \right|^2$$

之前已经指出 $\vec{I}_{k,k'}$ 反映原子场的梯度的大小 $\nabla V$ ，而 $|\vec{k}' - \vec{k}|$ 是指的费米面上的电子(之前说过非平衡分布主要影响的是费米面上的电子)，即波矢的数量级是 $\vec{k}' - \vec{k} \approx 1/a$ ，而波速方面分子分母应该是同一个量级，忽略不管，所以

$$\frac{1}{|\vec{k}' - \vec{k}|} I_{k'k} \approx a \nabla V$$

反映原子场在整个原胞内变化的幅度，因此粗略估计， $J$ 应该是几个电子伏的数量级。

把我们得到的散射几率的表达式代入上节的弛豫时间的公式，得到

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi^2 k_B T}{NM \hbar \bar{c}^2} \int \delta(E - E') J^2(E, \eta) (1 - \cos \eta) \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

使用极坐标把矢量 $\vec{k}'$ 写开来为径向和角度函数 $dk' d\eta d\phi$ 方便积分，并且其中 $d\phi$ 是与其他项无关的直接积出来成为 $2\pi$ ，那么

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi^2 k_B T}{NM \hbar \bar{c}^2} \int \delta(E - E') J^2(E, \eta) (1 - \cos \eta) \cdot 2\pi \sin \eta d\eta \cdot \frac{k'^2 dk'}{(2\pi)^3}$$

(注意，之前一直考虑单位体积下的运算，取了 $V = 1$ ，因此，本节的结果用于上节的公式时，也取 $V = 1$ )。然后，我们改换以能量 $E'$ 代替 $k'$ 为积分变量得

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau} &= \frac{k_B T}{4\pi N M \hbar \bar{c}^2} \int \delta(E - E') J^2(E, \eta) (1 - \cos \eta) 2\pi \sin \eta d\eta \times \\ &\quad k'^2 \left( \frac{dE'}{dk'} \right)^{-1} dE \\ &= \frac{k_B T}{4\pi N M \hbar \bar{c}^2} k^2 \left( \frac{dE}{dk} \right)^{-1} \int J^2(E, \eta) (1 - \cos \eta) 2\pi \sin \eta d\eta\end{aligned}$$

## 总结

下面总结部分直接抄书本的内容就行:

这个弛豫时间公式包含了两个重要的结论:

1. 上式说明  $1/\tau$  和绝对温度成正比(当  $T > \Theta_D$  时), 这就解决了在经典理论中长期得不到解释的金属电阻与温度成正比的事实. 从前面的推导可以看到, 一般金属的电阻是由于原子的热振动对电子的散射引起的, 散射几率与原子位移的平方成正比, 而后者在足够高的温度与  $T$  成正比.
2. 其次, 我们注意, 在我们所讨论的各向同性情形中, 能态密度可以写为

$$2 \times \frac{4\pi k^2 \Delta k}{\Delta E} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} = \frac{k^2}{\pi^2} \left| \frac{dE}{dk} \right|$$

$\frac{1}{\tau}$  的公式可看到, 它和能态密度成正比. 前面曾经指出, 根据能带理论, 过渡金属的一个重要特征在于  $d$  能带有很高的能态密度, 上面的结论一般地说明了过渡金属具有高电阻率的事实.

根据  $J$  应当是几个电子伏的数量级, 不难验证估计的  $\tau$  值在室温约为  $10^{-13} - 10^{-14}$  秒, 与从实际金属估计的值是一致的.

在得出上述弛豫时间式之前, 我们曾利用了经典的能量均分定律(在计算原子振幅的时候), 最终才得到了  $\frac{1}{\tau} \propto T$  的结果. 然而在低温时, 对于  $\hbar\omega > k_B T$  的晶格振动模, 能量均分定律是不适用的, 由第三章的讨论可知, 在  $\hbar\omega \gg k_B T$  时, 晶格振动的平均能量(或者说平均声子数)随温度呈  $e^{-\hbar\omega/k_B T}$  衰减. 因此, 在极低温下, 只有那些低频的振动, 也就是长声学波, 才可能对散射有贡献. 而且随着温度降低, 有贡献的晶格振动的模式的数量不断减小. 根据德拜比热理论可知, 在低温极限, 三维晶体中有贡献的晶格振动模式数正比于  $T^3$ . 同时, 由于这些振动是长波,  $q$  值很小, 它们的散射是小角散射, 正如在 6-5 节讨论中所指出的, 小角散射对电阻的贡献小, 因子  $(1 - \cos \eta)$  反映了不同散射的这种差别. 随着温度降低, 有贡献的晶格振动的波数  $q$  越小, 它们对  $\frac{1}{\tau}$  的贡献随  $T^2$  减小. 考虑到上述二方面的影响, 金属电阻率在低温极限将随  $T^5$  变化. 有相当数量的金属在低温下的电阻率——温度关系中呈现出  $T^5$  的规律.

前面我们讨论了晶格振动的散射, 实际材料中存在的杂质与缺陷, 也将破坏周期性势场, 引起电子的散射. 在金属中杂质与缺陷散射的影响一般来说是不依赖于温度  $T$  的, 而与杂质与缺陷的密度成正比. 在杂质浓

度比较小时, 可以认为晶格振动和杂质、缺陷的散射是互相独立的, 总的散射几率是两种散射机构散射几率。

## 半导体

直接和间接跃迁, 很无聊, 跳了

## 类氢掺杂

由于能带的本质上是能量 $E$ 是波矢的函数 $E(\vec{k})$ , 那么 $E(\vec{k})$ 可以展开泰勒展开

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\partial E}{\partial k_x}(k_x - k_{0x}) + \frac{\partial E}{\partial k_y}(k_y - k_{0y}) + \frac{\partial E}{\partial k_z}(k_z - k_{0z}) \\ + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y}(k_x - k_{0x})(k_y - k_{0y}) + \dots$$

其中省略号省略了八项二阶导数以及更高阶的导数。显然, 之前学过倒有效质量定义 $\frac{\hbar^2}{2m_{ij}^*}$ 其本质上是能量的二阶导 $\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$ , 因此利用这个定义进行替换, 同时注意能带底部和顶部的数学性质都是极值点, 一阶导数为零, 并且不妨令 $k_x, k_y, k_z$ 为主轴方向, 这样二阶导化简为只剩下三项, 于是现在

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_{xx}^*}(k_x - k_{0x})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{yy}^*}(k_y - k_{0y})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{zz}^*}(k_z - k_{0z})^2$$

那么对于一个材料, 一旦拿到了 $m^*$ , 上述问题就解决了, 就有能量的表达式了, 要拿倒有效质量, 这可以回旋共振做实验, 当然也可从量子力学从头算, 布洛赫波, 用 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 的微扰论找 $E(\vec{k})$ 的表达式, 从而导出 $m^*$ , 这块书上有讲推导过程。

这样的展开也是很有意义的, 作为对比我们看看传统的自由电子近似下的能量

$$E(\vec{k}) = 0 + \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m}k_y^2 + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2$$

这样的能量对应的能态密度是 $N(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{E}$

因此在我们的这样的导带底, 采用近自由电子近似, 对应波矢和能量 $\vec{k}_-, E_-$ 的近似下, 能态密度应该是

$$N_-(E) = \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3}\sqrt{E - E(\vec{k}_-)}$$

也就是根号内要做一个零点的偏移, 同时根号外是把质量改为有效质量, 这从能量的表达式里确实也看得出来, 因为二者能量的表达式确实就差了零点的选取以及分母上质量的形式。

讨论掺杂杂质能级，可以证明其与氢原子是相似的，用 $m^*$ 替换氢原子质量 $m$ 然后修正库仑势乘以介电常数 $\frac{1}{\epsilon}$ ，因此完全类似的薛定谔方程，其能级相较于氢原子是有：

$$E_I : E_H = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{1}{\epsilon^2}$$

一般介电常数 $\epsilon \gg 1$ 且有效质量 $m^* < 1$ ，故一般 $E_I < E_H$

类似的特征半径则为 $a_I : a_H = \frac{m}{m^*} \cdot \epsilon$ 是更大的，一般在十几个埃的范围，因此杂质的波函数是相当扩展的

## 电子与空穴数量统计

半导体电子的占据问题用费米统计是一样处理的，根据定义，半导体在绝对零度下是价带全满，导带全空的，只在激发时才在价带有空穴和导带有电子(或者有掺杂可以降低激发能量，使得更低温度下就可以有导带电子和价带空穴，具体解释详见后文)

由上一章说过，绝对零度时，应有费米能 $E_F^0 = \frac{E_+ + E_-}{2}$

也求出来了 $T > 0$ 时 $E_F = E_F^0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{T^2}{T_F^2}\right)$

即费米能会下降一点点，不过也就一点点，其仍然处在导带和价带的中间，而一般两个带的差值能量 $E_+ - E_-$ 是很大的，故 $E_+ - E_F$ 和 $E_F - E_-$ 其实都很大，因此考虑导带和价带的费米分布的时候，例如导带

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/k_B T} + 1}$$

可以近似认为在导带中 $E_- - E_F \gg k_B T$ 从而忽略分母的1

故 $f(E_-) \approx e^{-(E_- - E_F)/k_B T}$ 即退化为玻尔兹曼分布

如果考虑价带 $f(E_+)$ 的自然会因为 $e^{(E_+ - E_F)/k_B T} \rightarrow 0$ 故 $f(E_+) \approx 1$

但我们倒过来看价带的空穴，即电子未占据率

$$1 - f(E) = \frac{e^{(E - E_F)/k_B T}}{e^{(E - E_F)/k_B T} + 1} = \frac{1}{1 + e^{(E_F - E)/k_B T}}$$

显然 $E_F - E_+ \gg k_B T$ ，因此有 $1 - f(E) = e^{-(E_F - E_+)/k_B T}$ 即空穴也是玻尔兹曼分布的，越远离价带越少。

因此导带的电子能态密度 $N_-(E)$ 乘上上述的导带电子概率 $f(E_-)$ 就是对应能级的导带电子数，作积分自然就得到了导带电子总数。对于空穴，一样的 $[1 - f(E)] \cdot N_+(E)$ 对价带做积分

而电子能态密度一般需计算积分  $\frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_k E(\vec{k})|}$

这会比较麻烦，不过作为实例，我们用自由电子近似，就像之前所说，会有

$$N_-(E) = \frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_-}$$

$$N_+(E) = \frac{4\pi(2m_+^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_+ - E}$$

上述负号是对导带而言，正号是对价带而言，不过这里值得注意的是价带的能态密度根号里面似乎是反号的，似乎越靠近价带顶部密度越低？这是否不太对？其实这是正常的，因为价带顶的形状一般是反着的抛物线，跟导带相反，导带是越远离零点密度越大，那么这里自然也是，只是价带的零点设置为了最高点而已，而随着波矢的增大，带顶的有效质量是负数的，会导致能量下降，因此确实是跟参考点波矢相差越大，能量相差越大，密度越高，这是没问题的

于是求导带的电子数自然就要做积分  $n = \int_{E_-}^{\infty} f(E) N_-(E) dE$

类似价带的空穴数  $p = \int_{-\infty}^{E_+} [1 - f(E)] N_+(E) dE$

做积分

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_-}^{\infty} f(E) N_-(E) dE \\ &= \frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3} \int_{E_-}^{\infty} e^{-(E-E_F)/k_B T} \sqrt{(E - E_-)} dE \\ &= \frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/k_B T} \int_{E_-}^{\infty} e^{-(E-E_-)/k_B T} \sqrt{(E - E_-)} dE \end{aligned}$$

令  $\xi = \frac{E-E_-}{k_B T}$ ，则：

$$\begin{aligned} n &= \frac{4\pi(2m_-^* k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/k_B T} \int_0^{\infty} \xi^{1/2} e^{-\xi} d\xi \\ &= \frac{2(2\pi m_-^* k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/k_B T} \end{aligned}$$

由此就得到了导带电子个数

$$n = \frac{2(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/k_B T} = N_c e^{-(E_- - E_F)/k_B T}$$

价带空穴个数



$$p = \frac{2(2\pi m_h^* k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_F - E_+)/k_B T}$$

二者乘起来 可以消去  $E_F$ ，得

$$np = N_c N_v e^{-(E_- - E_+)/k_B T}$$

考虑本征半导体的情况，无参杂，那么电子和空穴一定相等，因此  $n = p = n_i = \sqrt{np} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-(E_+ - E_-)/2k_B T}$ ，定义  $n_i$  为本征载流子

但若加入了一点点施主，使  $n \uparrow$ ，则为了满足此式右端的值是不变的，必须发生导带中的电子往回跃迁到价带，使得  $n \downarrow, p \downarrow$ ，一直到平衡为止

比如  $50 - 50$ ，此时加入施主使得导带数目多， $125 - 50$ ，此时乘积从2500变为6250，不满足公式，因此要发生平衡，必须有25个导带电子湮灭掉25个价带空穴，成为  $100 - 25$

当然这里我们其实是假设了施主能级  $N_D$  上的电子全给了导带，是这合理的，因为 一般而言施主  $N_D$  离导带  $N_c$  比 价带  $N_v$  离导带  $N_c$  近得多，既然价带  $N_v$  都能电离一些给导带  $N_c$  那么显然 施主  $N_D$  可以是完全电离的。

上述我们看到，为了满足施主加入后的平衡，有 25 个导带电子落回到了25个空穴，即施主杂质抑制了价带的空穴。同理受主杂质抑制导带电子。

当温度极低时，比如本征半导体的形式，上述  $np \rightarrow 0$ ，此时正是因为  $N_+ \rightarrow N_-$  的激发太难发生了

不过若体系有施主杂质，则在  $T$  很小，但又没到绝对零度的时候，会发生一些  $N_D \rightarrow N_c$  的激发，此时价带不动，维持有  $p \rightarrow 0$ ，但导带的电子  $n$  确实就  $\neq 0$  了，此外施主上会有一些空穴。毕竟此时导带  $N_c$  电子源于施主  $N_D$  的激发。

故可以列出由施主空穴导致的导带电子数目公式

$$n = N_D [1 - f(E_D)] = N_D \cdot \frac{1}{1 + e^{(E_F - E_D)/k_B T}}$$

又因为  $n$  本身服从在导带上自身的玻尔兹曼统计分布，其结果  $n = \int_{E_-}^{\infty} f(E) N_c(E) dE = N_c e^{-(E_- - E_F)/k_B T}$  是始终成立的

由此这两个式子进行联立有可以求解  $n$ 。过程只需要将玻尔兹曼分布移项得到  $\frac{n}{N_c} e^{E_F/k_B T} = e^{E_F/k_B T}$  即可代入另外一个式子消去  $E_F$

于是

$$n = N_D \cdot \frac{1}{1 + \frac{n}{N_c} e^{(E_c - E_D)/k_B T}}$$

这实际上可以改写为，一个关于 $n$ 的一元二次方程：

$$\frac{1}{N_c} e^{(E_c - E_D)/k_B T} n^2 + n = N_D$$

可解得

$$n = \frac{-1 \pm \left[ 1 + 4 \left( \frac{N_D}{N_c} \right) e^{(E_c - E_D)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{2}{N_c} e^{(E_c - E_D)/k_B T}}$$

显然这里取正根才有物理意义，当 $T$ 很小时，指数 $\gg 1$ 故 $n \approx \sqrt{N_c N_D} e^{-E_I/2k_B T}$

这个形式雷同之前的本征半导体 $n = p = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-(E_+ - E_-)/2k_B T}$

事实上确实如此，此时我们施主的空穴跟导带的电子就是相同的，可以写为

$$p_D = n \approx \sqrt{N_c N_D} e^{-E_I/2k_B T}$$

只不过是上面指数从能隙换成了电离能，以及外面的数量换了。

而另一方面，当温度够高时，取正根，其中考虑到 $N_c$ 与 $T^{\frac{3}{2}}$ 成正比，因此整个式子的分子可以对根号进行泰勒展开，结果可以得到 $n \approx N_D$ 即此时导带的电子完全等于施主的电子数目，相当于施主现在全是空穴，完全电离，这跟之前的结论是自治的。

## 半导体微观欧姆定律

考虑欧姆定律公式： $j = \sigma E$

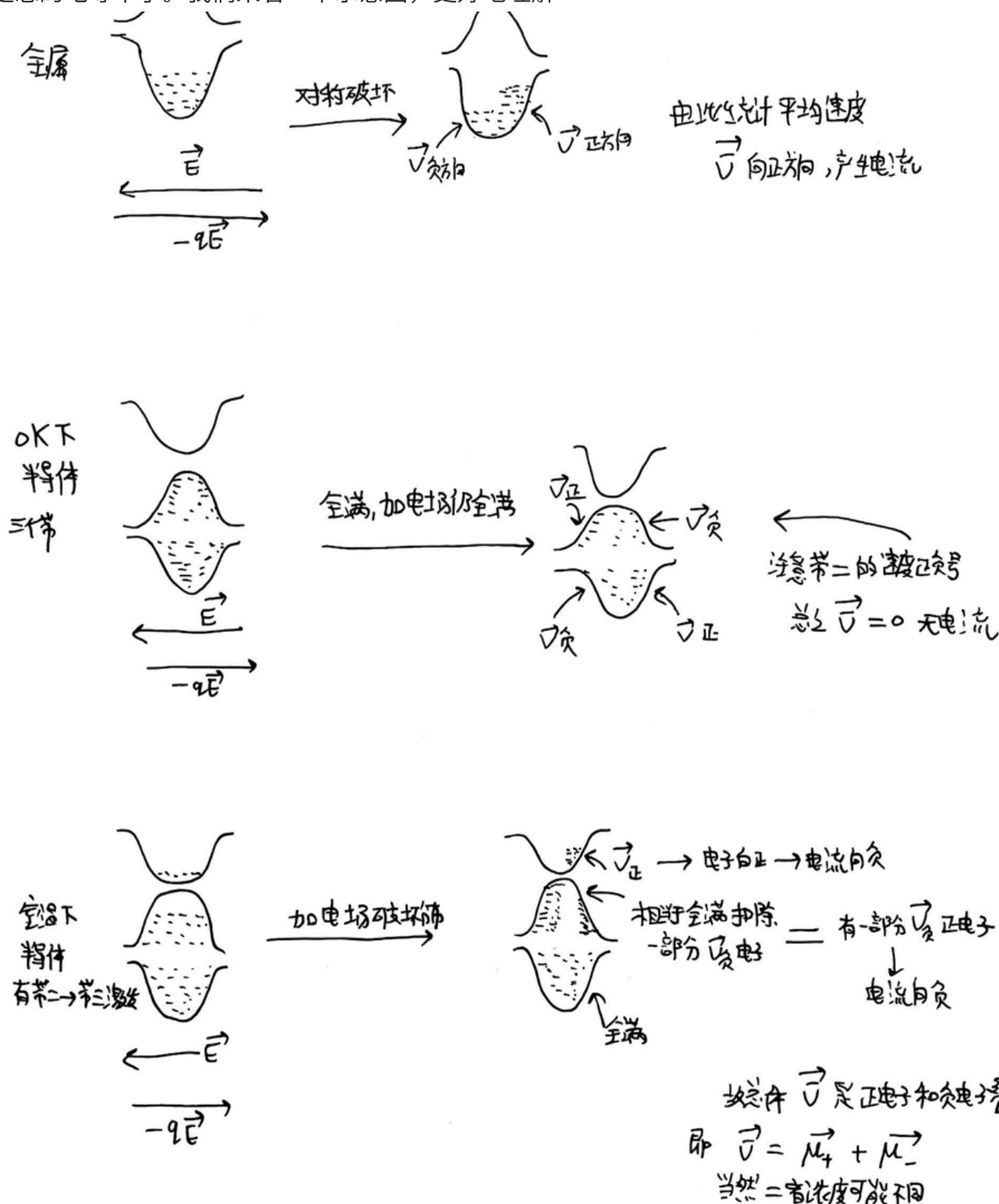
在半导体的情形，电导率 $\sigma$ 与电子、空穴浓度 $n$ 、 $p$ 相关，可表示为：

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$$

其中 $\mu_n$ 、 $\mu_p$ 为电子、空穴迁移率(跟上一章的能带不对称分布的速度期望值是一个东西)，由能带特征（如有效质量，反映加速难易）和散射几率决定。事实上这个可以这么理解，半导体无非是特殊的金属。我们上一章考虑金属的费米面附近的电子的不对称分布，就是值得非满的带在电场下发生不对称的分布偏移，以及碰撞导致偏移回归对称分布的问题。

而实际中，半导体定义为绝对零度为满带的材料，其就算能带上的电子发生了平移，也会因为周期性而不产生电子的定向移动（仍然保持正负速度抵消）。但是半导体一般在室温下就会发生电子的激发，此时分为价带和导带，原先满的价带现在产生正电子空穴，原先空的导带现在填充部分电子。其中导带部分，就跟之前讨论的非满的能带的电场中分布发生变化，然后各种碰撞回归分布等等一样了，因此这部分是完全按照之前的理论处理的。而价带的顶部是正电子，其性质其实是完全一样的，电场下空穴也是不对称的，然后也会有碰撞，因此结果来看，这部分也完全跟之前一样的处理。因此这里考察导带和价

带的迁移率 $\mu_n, \mu_p$ ，本质上就是之前的能带特征和散射几率影响的定向移动速度，将其累加当然当然就是总的电导率了。我们来看一个示意图，更好地理解



如图，最顶部的是图是之前上一章考虑的金属体系的例子，加电场使得电子分布对称被打破，然后就会有期望速度不为零，这就是电流。中间的图是绝对零度下的半导体(或者绝缘体)，此时满带的情况，加了电场也会因为电子在布里渊区周期运动而保持对称分布，因此是没有电流的。注意一下电子速度是切线方向，第二个带和第一个带在同一个波矢处切线不一定一样，因此要注意速度正负号。

我们关心的来到第三幅图，室温下半导体被激发(如果激发稀少或者是绝缘体，就仍然维持图二)，那么此时加电场，对于最顶部的导带就会有电子，中间的价带就会有空穴，外加电场会导致这二者都不对称。此时顶部导带的考虑结果跟第一幅图是一样的，而中间的价带，采取准粒子——空穴的思路，认为与其说是全满的带扣除了电子，不如说是一个空的体系填入了正电子，那么这么看的话就是一部分正电子向切线方向(这个地方切线负斜率)行动，就是负方向电流。这跟导带的负方向电流是一样的。因此我们说价带空穴和导带电子的行为是一样的，都可以类似地讨论

尽管空穴不是实粒子而是虚拟粒子，但是我们后续的讨论总是说处理载流子，这是因为就算后续的讨论是建立在价带电子的情形的，也总可以将其替换为对应空穴的定义再走一遍，结论是不变的。因此后续统称载流子。

## 霍尔效应，这一节跳了

### 非平衡载流子与扩散电流

然后我们考虑一个问题，之前我们说电流是电场下产生的，对应的关系由电导率描述，这就是说载流子对电场的响应使得载流子在 $k$ 空间的分布不再是均匀的，从而整个体系的电子定向移动速率的期望不是零，这对应的电流是**漂移电流**。在之前的考虑的问题里，我们其实求的是一个外场 $\vec{E}$ 下，非平衡统计分布 $f$ 的稳态解，即稳态分布是非对称的，但是解是不随时间变化的稳态(因为之前用了恒定电流假设)。

现在，我们现在马上考虑的是非平衡载流子，这里的平衡不是之前的 $k$ 空间对称的平衡。这里的平衡指的是电子-空穴的数量关系因为**实空间**的不同导致的非平衡。我们说非平衡载流子会因为不同区域的浓度差而产生**扩散电流**，下面是详细的说明。

尽管我们一直以来，前面这么多节讨论电子和空穴，都是建立在 $k$ 空间的基础上，在平衡的时候，电子和空穴对称分布， $k$ 空间的电子波函数是整体离域的，我们可以在实空间里定域化考察某一个点的电子密度，这应该是没问题的，只需要对波函数取模方就好了。整个实空间各点的电子密度应该是均匀的，即每个晶胞中的电子数量是一样的，只是晶胞内部一些点的密度会有起伏罢了。

但是考虑到外加电场，此时 $k$ 空间的分布就不是均匀了，对应到实空间的描述，会不会出现一些晶胞的电子密度显著高，一些其余显著低的现象，同样空穴也是一样的现象呢？

其实，这个现象，一般不会出现在均匀的金属体系内，因此我们之前第六章的讨论都是针对金属的，不用担心实空间的电子分布会变化，金属的这种能力也是电子气的高屏蔽能力的一种体现。但是现在我们待会要研究的，不是金属，也不止是半导体，而是PN结，这是一个非均匀体系，就会出现实空间的电子分布不均。因此讨论PN结之前，我们先来看看实空间的不均匀引起的非平衡载流子服从的物理规律，以及其对应的扩散效应——扩散电流

在材料热激发平衡时，电子与空穴满足热平衡关系： $n_0 p_0 = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{kT}}$  ( $N_c$ 、 $N_v$ 为导带、价带有效状态密度； $E_g$ 为禁带宽度)。

当外界作用（如光照、电场）破坏某一处的热平衡，在这一处会产生非平衡载流子(假设暂时不考虑扩散)，我们记此时参考平衡态下，额外电子为 $\Delta n$ 、额外空穴 $\Delta p$ 。

作为一个例子可以回顾之前的例子(但是之前的例子是设在 $k$ 空间的电子和空穴数量, 下面这个例子改为在实空间的电子数量):

在坐标原点处的晶胞处在平衡态应该有初始的电子-空穴各自数量为 $5 - 5$ , 此时加入施主使得导带数目多,  $12.5 - 5$ , 此时乘积从25变为62.5, 不满足公式, 因此要发生平衡, 必须有2.5个导带电子湮灭掉2.5个价带空穴, 成为电子和空穴数量 $10 - 2.5$

尽管这个例子很粗糙, 但是至少我们肯定知道, 一个非平衡体系会趋于平衡, 问题只是出在这个弛豫的时间罢了(以及回归的机制)

好吧一个具体的有现实意义的这种非平衡统计趋于平衡的例子可能实在是很难计算, 因此我们考虑一个理想化模型, 非平衡载流子通过复合回到平衡态, 其数量随时间衰减的规律满足:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau}$$

即发生衰变的粒子与当前的粒子成正比, 这是一个很经典的类似于核衰变, 以及化学上一级反应的假设, 也就是认为每个粒子的衰变都是独立的, 期望时间是 $\tau$ , 对应的解当然是 $\Delta n = (\Delta n)_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ , 即非平衡的粒子指数衰减, 多数场景下这个公式或许可有效描述复合过程

## 扩散电流

考虑一个半导体中在坐标原点进行光照或者电激发, 使得在实空间处这一点的载流子的浓度相较于不进行扰动的平衡态发生了偏离, 将其记为 $\Delta n = N$ (下面简单起见, 都用 $N$ 标记非平衡的浓度), 除了发生之前说的湮灭复合衰变外, 我们注意坐标原点处的载流子此时与周围就不同了, 有了数量上的差异, 那么这必然会产生载流子的扩散, 扩散电流密度

$$j_{\text{扩散}} = -D \frac{dN}{dx}$$

其中 $D$ 为扩散系数, 反映扩散能力; 负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反, 即从高浓度到低浓度

上述的扩散是对任意地方都满足的, 但是我们又知道非平衡载流子扩散同时会复合湮灭, 因此又发生扩散又发生湮灭, 体系在稳态下应该要满足方程:

$$\frac{d}{dx} \left( -D \frac{dN}{dx} \right) - \frac{N}{\tau} = 0$$

这样的二阶微分方程的解必定是 $x = Ae^{\frac{-x}{\sqrt{D\tau}}} + Be^{\frac{x}{\sqrt{D\tau}}}$

代入边界条件, 假设坐标原点处持续光照, 其浓度是固定的, 无穷远处是没有浓度的:  $x = x_0$ 时 $N = N_0$ ;  $x \rightarrow \infty$ 时 $N = 0$

那么就得到稳态下各点的密度的表达式  $N(x) = N_0 e^{-\frac{x}{\sqrt{D\tau}}}$

对坐标求导取负，得到扩散电流密度的表达式： $j_{\text{扩散}}(x) = N_0 \frac{D}{\sqrt{D\tau}} e^{-\frac{x}{\sqrt{D\tau}}}$

## PN结

下面到了我们终于要关注的PN结——这个在现代的电子信息技术工业上，是一个基石的存在——信息时代的技术原点。

利用之前的结论，热平衡态时，导带电子与价带空穴的分布是：

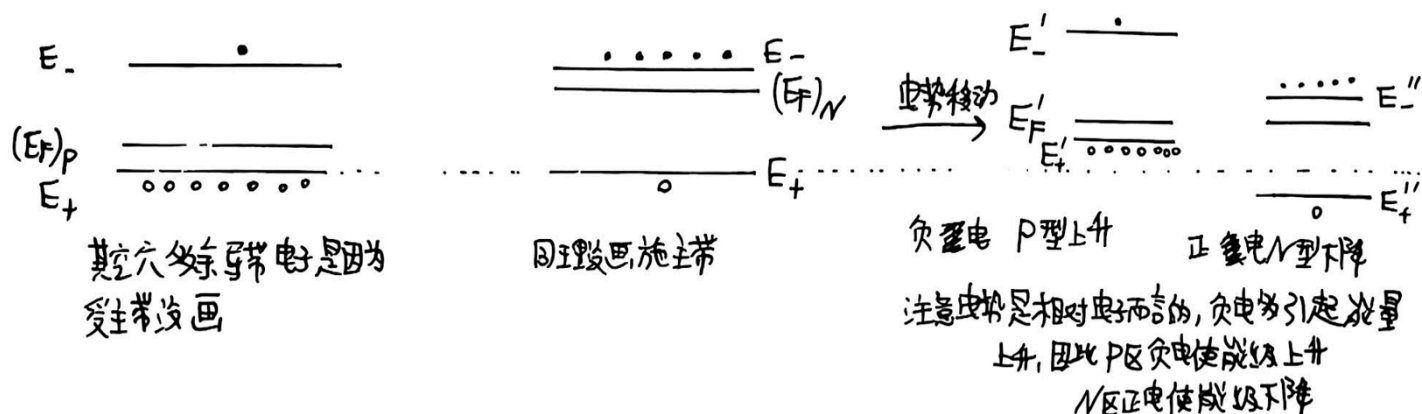
$$\begin{cases} n = N_- e^{-(E_- - E_F)/k_B T} \\ p = N_+ e^{-(E_F - E_+)/k_B T} \end{cases}$$

上述的各项参数是材料固有的性质， $E_F$ ， $N_-$ 、 $N_+$ 都是确定的。因此考虑两份一样的的材料，但是进行了少量的掺杂，使得其中一个成为 n 型半导体，室温下，n 型的 $N_-$ 导带会额外有一些电子(源于施主能级)，使得 $n > p$ ，同时其费米能级 $E_F$ 现在标记为 $(E_F)_N$ ，显然高于原始的 $E_F$

另一个我们进行少量的受主掺杂，使得其成为 p 型，其受主带接收 $N_+$ 提供的电子，使导带上 $n < p$ ，此时体系的其费米能级为 $(E_F)_P$ ，显然小于 $E_F$

将这两个材料肩并肩放在一块，在接触之前，上述的结论告诉我们 $(E_F)_N > E_F > (E_F)_P$ ，因此会使电子的流动产生电荷积累，因为 $E_F$ 反映的是体系失去一个或者获得一个电子的能量，故电子当然希望从 $(E_F)_N$ 处跑到 $(E_F)_P$ 处，但这样就会使 N 型半导体失去电子，使得其从原本的正常不带电的材料带上正电荷，类似地 P 型现在带负电，因此这种正负电荷就会产生势场，形成势差 $V_0$ ，使 $(E_F)_N$ 下移， $(E_F)_P$ 上移，直到二者平衡，当然了同样的，这时两个材料各自的导带和价带 $E_-$ 和 $E_+$ 也是一样的要进行平移，最终二者平移的距离要满足填平费米能差别的条件，即 $qV_0 = (E_F)_N - (E_F)_P$ 。

如图所示，这个过程可以如此表述



注意一下能级是相对电子而言的，带正电的N区是能级下降而不是上升。此外就是因为要满足 $qV_0 = (E_F)_N - (E_F)_P$ ，那么这个条件可以理解P区上升一半，即 $0.5qV_0$ ，N区一样，也下降一半 $0.5qV_0$

。

此时观察，N 区导带电子比 P 区导带多，但能级越高能量越大，故电子要从 N 区走到 P 区，有个势垒，这个势垒，原本是不存在的，但是因为上述 P 上升和 N 下降，最终导致势垒现在就是热平衡时移动的总距离  $qV_0$ 。

而对于 P 区的价带空穴多于 N 区价带电子，注意空穴是越往下走能量越大，故也会有势垒，故也是  $qV_0$ 。

因此此时的 N 与 P 间通过  $qV_0$  达到一种平衡。尽管电子数量不同，但是反正有势垒，认为过不去，或者说认为过去的跟回来的数量一样

在达到新平衡时，我们可定量考察各个部分的电子比例，无论是 P 区还是 N 区，此时考察其导带电子数量  $n$  的自然要满足：

$$n = N_c \exp \left[ -\frac{(\text{导带与 } E_F \text{ 距离})}{k_B T} \right]$$

其导带底是各自对应的  $E_c$ ，但 N 区和 P 区的  $E_F$  在平衡时是同一高度，由此两边导带底  $E_c''$ ,  $E_c'$  之间的差就源于电势，差值是  $qV_0$ 。

因此两边的导带电子比值就会相差这个差值：

$$\frac{n_P^0}{n_N^0} = e^{-qV_0/k_B T}$$

这就是二者在导带的电子比值，上标 0 表示这是处于平衡时的。

类似的空穴也有：

$$\frac{p_N^0}{p_P^0} = e^{-qV_0/k_B T}$$

## PN 结外加电场

下面考虑外加电场的行为，加电场本质上也是改变两边的电势差。

我们把在 P 区通正极，N 区通负极，称正向电压，显然电压为  $V$  时，这会其带来电势  $eV$ ，这与之前 N 区和 P 区形成的势垒  $V_0$  是反向的，因为之前势垒是 N 区带正电，P 区带负电， $V_0$  是从  $N \rightarrow P$ ；现在加正向电压的  $V$  是从  $P \rightarrow N$ 。

那么此时，如果达到新的热平衡态，本质上就是 P 区的电子增加，N 区电子减少，在电压加的比较少的时候，我们认为之前的规律保持不变，现在去掉上标 0，电势部分取差：

$$\frac{n_P}{n_N} = e^{-q(V_0-V)/k_B T}$$

并且假设因为N区电子是大量的，认为其没有什么变化，即 $n_N \approx n_N^0$ ，这样就得到了

$$\frac{n_P}{n_N^0} = e^{-q(V_0-V)/k_B T}$$

跟之前平衡时的P区电子做一个对比，数量上就是

$$\frac{n_P}{n_P^0} = e^{qV/k_B T}$$

即添加的正向电压  $V$ ，使 $n_P$ 从之前 $n_P^0$ 的数量的情况下增多非常多倍数

但是此时体系，相较于之前的 $n_P^0$ ，这是一种非平衡态，其多余的部分就是：

$$\Delta n = n_P - n_P^0 = n_P^0 \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right)$$

作为P区的一部分，这部分的电子浓度显著高于远离PN结区域的浓度，因此这部分固然会往周围发生扩散运动，也会发生复合等，因此套用上一小节的讨论，这样的扩散流密度是(方向是P区往P远端区域，也就是N往P的方向的电子运动，对应到外电路就是P往N的电流)

$$n_P^0 \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right) \frac{D_n}{L_n}$$

乘上电荷就是扩散电流：

$$j_n = -q \frac{D_n}{L_n} n_P^0 \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right)$$

类似的对空穴也有在N区，要往N远端进行正电子的扩散，方向是P到N的电流：

$$j_p = -q \frac{D_p}{L_p} p_N^0 \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right)$$

上述电流同向，直接相加得到总电流 $j = j_n + j_p$ ，为方便起见，额外定义一个值为反向饱和电流(名字含义见下一小节)：

$$j_0 = q \left( \frac{D_n}{L_n} n_P^0 + \frac{D_p}{L_p} p_N^0 \right)$$

那么此时的电流表示：

$$j = -j_0 \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right)$$



这个电流就是PN结在外加P到N的电压下，产生的P到N的电流，这当然是符合我们期望的——PN结正向电压产生正向电流。值得一提的是电源的作用，因为在上述的扩散过程中，P区的额外载流子(电子)是不断向远P区域扩散，这使得P区域电子浓度趋于恢复正常，如果说外加电压只加了一瞬间就停下，随着时间弛豫，额外的电子部分 $\Delta n$ 消耗完毕，N区空穴也是类似的消耗完毕，此时体系回到平衡状态下的PN结，也就是只有势差 $V_0$ 的状态，不发生扩散(或者说扩散正负抵消)，无扩散电流的状态。

体系能一直产生电流是因为电源持续不断地在维持电压，这种电压使得P区域电子浓度 $n_P$ 发生扩散后 $n_P - \delta$ 及时得到补充恢复到 $n_P$ ，因为这个值才是外加电压下的稳态浓度(电子希望从费米能级高的地方往低了走，外加的电压确实把N区能级抬高，P区降低，使得电子自发的从N往P运动)，其一边发生扩散消耗(还有湮灭)一边接受来自电压压力的从N区往P区运输过来的电子，由此整个电路的电子形成闭环，不断运动。

## 反向注入电压

反向时，上面各种过程不变，只是此时P区的电子从之前的变更多变成了变更少，我们只需要把 $e^{qV/k_B T} - 1$ 换成 $e^{qV_r/k_B T} - 1$ 即可，也就是

$$j_n = q \frac{D_n}{L_n} n_P^0 \left( 1 - e^{qV_r/k_B T} \right)$$

这里把括号外面的负号跟括号乘起来，使得括号内维持一个正数。一样的，此时的总电流的形式不变，此时我们还是要用到上面定义过的反向饱和电流

$$j = j_0 \left( 1 - e^{qV_r/k_B T} \right) \approx j_0$$

取约等号是因为外部电压只需要稍微加一点点就会导致指数项为0，因此实际上这个时候电流就是饱和的。因此我们说，反向PN结有饱和电流

注意此时非平衡载流子是负数 $\Delta n < 0$ ，因此我们跟之前的情况做一个对比，之前是P区电子多了(电压从N区搬运到P区)，发生向外的扩散，同时要发生原地的复合湮灭。现在是P区电子更少了(被电压抽走到N区了)，因此外部向内的扩散，以及现在是发生原地的产生过程。由此，我们的反向饱和电流的定义，为了突出本质，将里面的扩散长度 $L_n$ 代入其定义 $L_n = \sqrt{D\tau}$ ，得到

$$j_0 = q \left( \frac{D_n}{L_n} n_P^0 + \frac{D_p}{L_p} p_N^0 \right) = q \left( \frac{D_n}{\sqrt{D_n \tau_n}} n_P^0 + \frac{D_p}{\sqrt{D_p \tau_p}} p_N^0 \right) = q \left( \frac{L_n}{\tau_n} n_P^0 + \frac{L_p}{\tau_p} p_N^0 \right)$$

按照这个形式，我们更明显的看出来 $\frac{n_p^0}{\tau_n}, \frac{p_N^0}{\tau_p}$ ，在式子里这两项其实代表的是电子复合湮灭速率的取负，我们找一找之前的定义

“非平衡载流子通过复合回到平衡态，其数量随时间衰减的规律满足”：

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau}$$

那么回到这里，这里的这两项是取负的，就相当于产生效率，也就是说反向饱和电流，是取决于产生效率的。其中再乘以的扩散长度 $L_n, L_p$ 意思就是这样产生的电子(或者空穴)其运动的距离，那么综合来看反向饱和电流的来源是——自然产生的电子发生的扩散长度。

遗憾的是，在平衡态时，P区电子和N区空穴已经是小量，就算将这二者置于零，其对应的产生速率也是一个很小的数值，因此这注定了反向饱和电流是一个小量。这就导致了PN结在注入反向电压的时候，电流很快达到饱和，并且该饱和值是一个很小的值。

不过如果对于特殊的材料，其中P区电子和N区空穴并不是小量，那么这个饱和值就不小，不过这不变其饱和了的事实。

总之这就是PN结的内容了，后面的各自内容比较无趣，或者说难度可能更大，对应的领域更加特化，因此笔者就不想看了。就算看，估计也是第八章看看磁性的解释吧。