

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 $\nabla_k E(\vec{R})$ 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 $\frac{dE}{dk} \frac{dk}{d\vec{k}}$

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， π, 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， Θ 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

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

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 θ 有关，可以令：

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

因此进一步代入化简为：

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

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 Θ 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：

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

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

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

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 $\vec{e} \cdot \vec{I}_{k'k}$ ，提到求和号前面，

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

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

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

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 \vec{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 Θ_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

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

其中, 我们把振动频率 ω_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

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

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 ∇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

$$\frac{1}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|} I_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \approx a \nabla V$$

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 2π , 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

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \frac{k_B T}{4\pi NM \hbar \bar{c}^2} \int \delta(E - E') J^2(E, \eta) (1 - \cos \eta) 2\pi \sin \eta d\eta \times \\ &\quad k'^2 \left(\frac{dE'}{dk'} \right)^{-1} dE \\ &= \frac{k_B T}{4\pi NM \hbar \bar{c}^2} k^2 \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1} \int J^2(E, \eta) (1 - \cos \eta) 2\pi \sin \eta d\eta \end{aligned}$$

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 τ 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。