

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 δ ，那么在经过一定的时间 Δt 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 δ ，下一个晶胞相位是 2δ ，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 β ：

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

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 $v(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ 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 ϵ 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 ϵ 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 ϵ 个“正空穴的价带”，以及更高能带上有 ξ 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” λ 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数个量的轨道填满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