6.1　晶体中电子的运动特征：

一．**Bloch** 电子的准经典描述

二．波包与电子速度

三．电子的准动量

四．电子的加速度和有效质量

见黄昆书**5.1**节**p237**

在我们给出了电子在晶体周期势场中运动的本征态和本征能量之后，就可以开始研究晶体中电子运动的具体问题了，由于周期势场的作用，晶体中的电子的本征能量和本征函数都已不同于自由电子，因而在外场中的行为也完全不同于自由电子，我们称之为 **Bloch** 电子。首先分析一下它和自由电子的区别及其一般特征。

一．Bloch 电子的准经典描述：

当外加场（电场、磁场等）施加到晶体上时，晶体中的电子不只是感受到外场的作用，而且还同时感受着晶体周期场的作用。通常情况下，外场要比晶体周期势场弱得多。因为晶体周期场强度一般相当于 10^8 V/cm。而外电场是难以达到这个强度的。因此，晶体中的电子在外场中的运动必须在周期场本征态的基础上进行讨论。采用的方法有两种：

- **求解含外场的单电子波动方程。**
- **或者是在一定条件下，把晶体中电子在外场中的运动当作准经典粒子来处理。**

注解：例如氢原子的基态能（电离能）为 13.6 eV

含外场的波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})+V\right]\psi=E\psi$$

通常情况下求解含外场的波动方程，但只能近似求解。

另一种方法是在：

外场较弱且恒定。

不考虑电子在不同能带间的跃迁。

不考虑电子的衍射、干涉及碰撞。

等条件下把晶体中电子在外场中的运动当作准经典粒子来处理。这种方法图像清晰，运算简单，我们乐于采用。

经典粒子同时具有确定的能量和动量，但服从量子力学运动规律的微观粒子是不可能的，如果一个量子态的经典描述近似成立，则在量子力学中这个态就要用一个“波包”来代表，所谓波包是指该粒子（例如电子）空间分布在 r_0 附近的△r 范围内，动量取值在 $\hbar k_0$ 附近的 $\hbar\Delta k$ 范围内，$\Delta r\Delta k$ 满足测不准关系。把波包中心 r_0 看作该粒子的位置，把 $\hbar k_0$ 看作该粒子的动量。

晶体中的电子，可以用其本征函数 Bloch波组成波包，从而当作准经典粒子来处理。

二．波包与电子速度：

在晶体中，电子的准经典运动可以用 Bloch 函数组成的波包描述。由于波包中含有能量不同的本征态，因此，必须用含时间因子的Bloch 函数。

首先考虑于一维情况。设波包由以 k_0为中心，在 Δk 的范围内的波函数组成，并**假设 Δk 很小，可近似认为**

$$u_k(x) \approx u_{k_0}(x)$$ 不随 k 而变。

对于一确定的 k，含时间的Bloch函数为

$$\psi_k(x,t) = e^{i(kx-\omega t)} u_k(x) \qquad \omega(k) = E(k)/\hbar$$

把与 k_0 相邻近的各 k' 状态叠加起来就可以组成与量子态 k_0 相对应的波包：

波包 $$\Psi(x,t)=\int_{k_0-\frac{\Delta k}{2}}^{k_0+\frac{\Delta k}{2}} e^{i(kx-\omega t)}u_k(x)\mathrm{d}k \qquad u_k(x)\approx u_{k_0}(x)$$

$$\approx u_{k_0}(x)\int_{k_0-\frac{\Delta k}{2}}^{k_0+\frac{\Delta k}{2}} e^{i(kx-\omega t)}\mathrm{d}k$$

令 $$k=k_0+\xi \qquad \omega(k)\approx\omega_0+\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}\xi$$

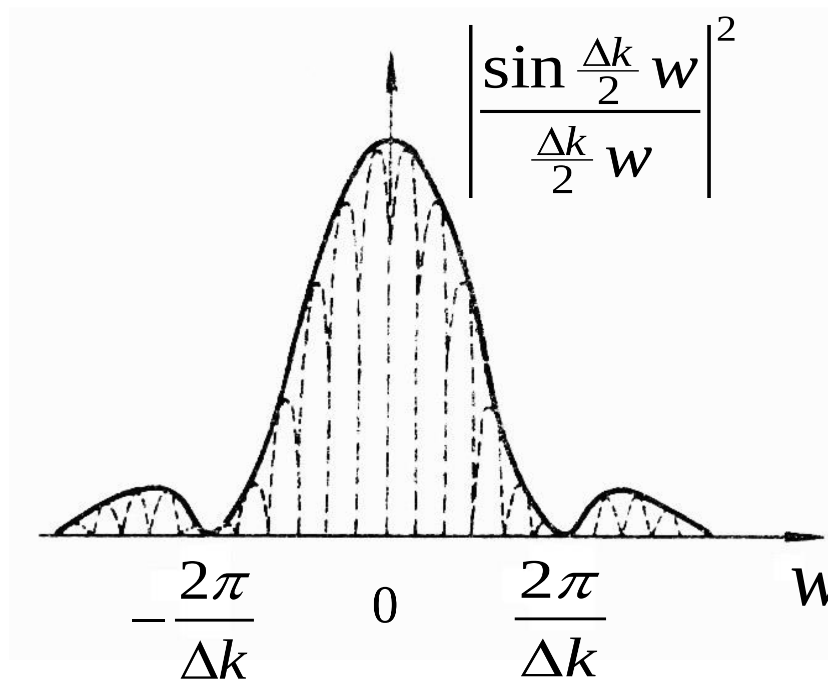
$$\Psi(x,t)=u_{k_0}(x)e^{i(k_0x-\omega_0t)}\int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}}\exp\left\{i\left[x-\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}t\right]\xi\right\}\mathrm{d}\xi$$

$$=u_{k_0}(x)e^{i(k_0x-\omega_0t)}\cdot\frac{2\sin\left\{\frac{\Delta k}{2}\left[x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k_0}t\right]\right\}}{x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k_0}t}$$

为分析波包的运动，只需分析$|\Psi|^2$，即几率分布即可。

$$\left|\Psi(x,t)\right|^2=\left|u_{k_0}(x)\right|^2\left\{\frac{\sin\frac{\Delta k}{2}\left[x-\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}t\right]}{\frac{\Delta k}{2}\left[x-\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}t\right]}\right\}^2(\Delta k)^2$$

令 $w=x-\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}t$



波函数集中在尺度为$\frac{2\pi}{\Delta k}$的范围内，

波包中心为：$w=0$。

有 $x=\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}t=\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}t$ $E(k)=\hbar\omega(k)$

若将波包看成一个准粒子，则粒子的速度为

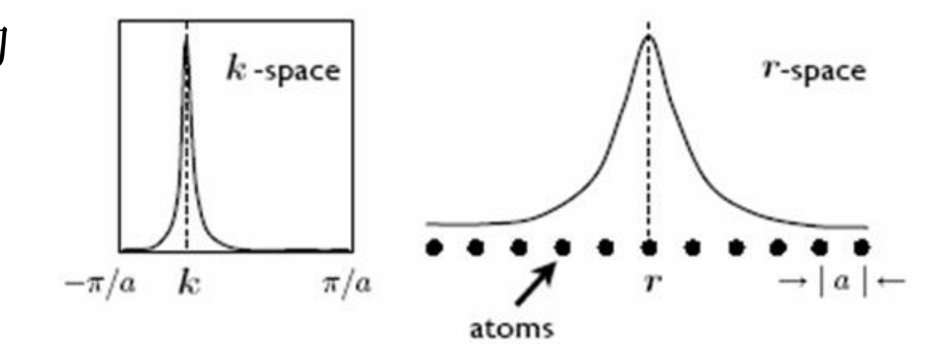
$$v(k_0)=\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}\right)_{k_0}$$

布里渊区的宽度：2π/a，而**假设 Δk 很小，一般要求**

$$\Delta k << \frac{2\pi}{a} \quad 即 \quad \frac{2\pi}{\Delta k} >> a$$

推广到三维情况，电子速度为

$$\boldsymbol{v}=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}E$$



注意，这里给出了把 Bloch 波当作准经典粒子处理的条件。由于Bloch 波有色散，一个稳定的波包所包含的波矢范围△k应是一个很小的量。Bloch 波有独立物理意义的波矢被限制在第一布里渊区内，$\Delta k << \frac{2\pi}{a}$ 因为测不准关系

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \hbar \Delta k_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \therefore \Delta x >> a$$

这表明，**如果波包的大小比原胞尺寸大得多，晶体中电子的运动就可以用波包的运动规律来描述。对于输运现象，只有当电子平均自由程远大于原胞尺寸的情况下，才可以把晶体中的电子当作准经典粒子，波包移动的速度（群速度）等于处于波包中心处粒子所具有的平均速度。**

附录：更简明的说明：

量子力学告诉我们，晶体中处于 ψ_{k_0} 状态的电子，在经典近似下，其平均速度相当于以 k_0 为中心的波包速度，而波包的传播速度是群速度： $v_g = \dfrac{\partial \omega(k)}{\partial k}$

量子力学中的德布罗意关系： $E = \hbar\omega$

所以电子的平均速度：

$$\bar{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(k)}{\partial k}$$

考虑到不同能带的电子，晶体中电子速度的一般表述：

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

这个公式表达了一个非常重要的事实，那就是：

晶体中电子的平均速度只与能量和波矢有关，对时间和空间而言，它是常数，因此平均速度将永远保持不变而不衰减。也就是说可以一直流动下去而不衰减。这意味着：电子不会被静止的原子所散射，严格周期性的晶体电阻率为零。

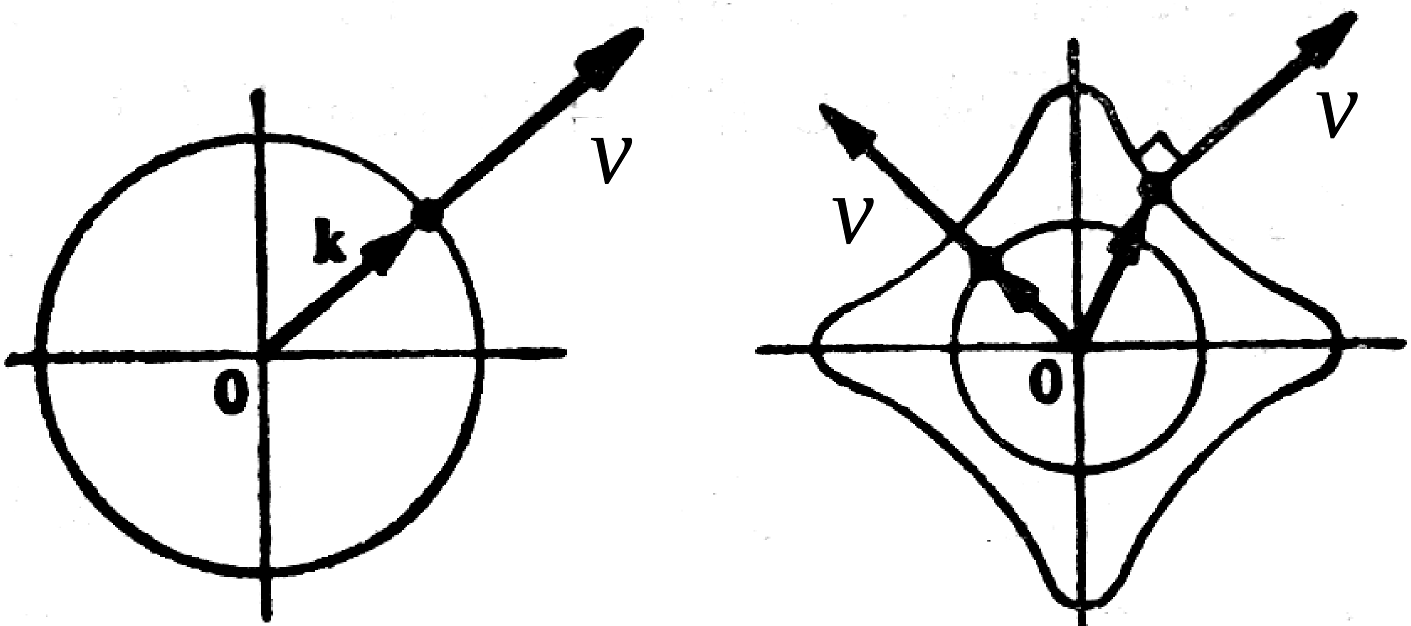
这一点和自由电子论中离子是作为散射中心对电子产生散射而影响电子的平均（漂移）速度的概念完全不同。

下一节还将仔细分析这种情况。

换句话说：若电子处于一个确定的状态 ψ_k 时，只要晶格的周期性不变，则永远处于这个态，因此，只要这种情况不变，则电子将以同样的速度在整个晶体中不断运动，而不被任何晶格所阻碍，即电子速度是一个常数，因为晶格对传播速度的影响，都已经通过能量 $E_n(k)$ 包括在内了。

当然，晶格对周期性的偏离会引起电子的散射，使它的速度发生变化，例如，电子在热振动的晶格中运动，会和声子多次碰撞，对电子的速度产生极大影响；此外，外加电场和磁场也会对电子运动速度带来变化，以后将陆续讨论到这些情况。

这个公式还表明：**电子速度的方向为 *k* 空间中能量梯度的方向，即垂直于等能面**。因此，电子的运动方向决定于等能面的形状，在**一般情况下**，在 ***k*** 空间中，等能面并不是球面，因此，***v* 的方向一般并不是 *k* 的方向。下图比较准确地反映了Bloch 电子的这一特点。**



(a)　(b)

（a）自由电子的速度.　（b）布洛赫电子的速度.

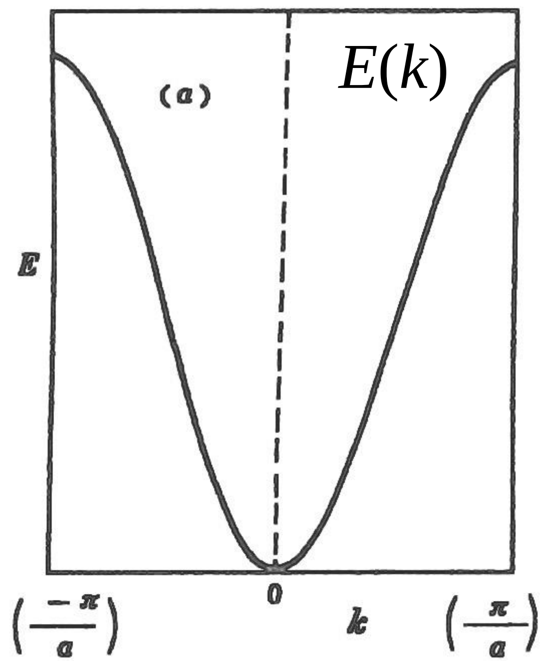
只有当等能面为球面，**或**在某些特殊方向上，**v** 才与 ***k*** 的方向相同。电子运动速度的大小与 k 的关系，以一维为例说明

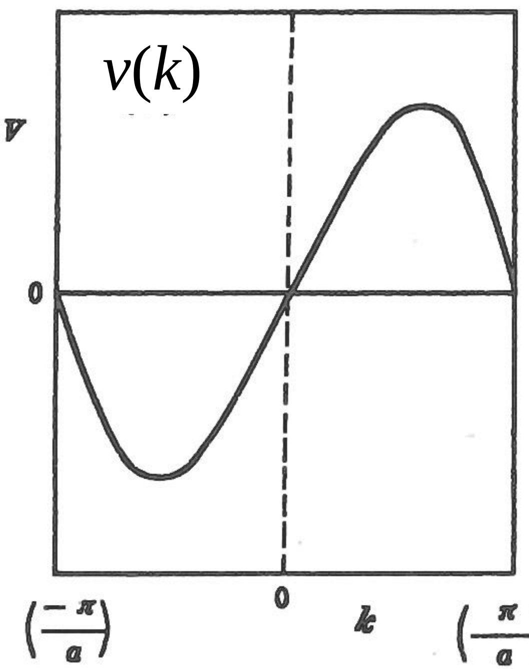
在能带底和能带顶，$E(k)$取极值，$\dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}=0$

因此，在能带底和能带顶，电子速度 $v=0$。

而在能带中的某处：$\dfrac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}=0$

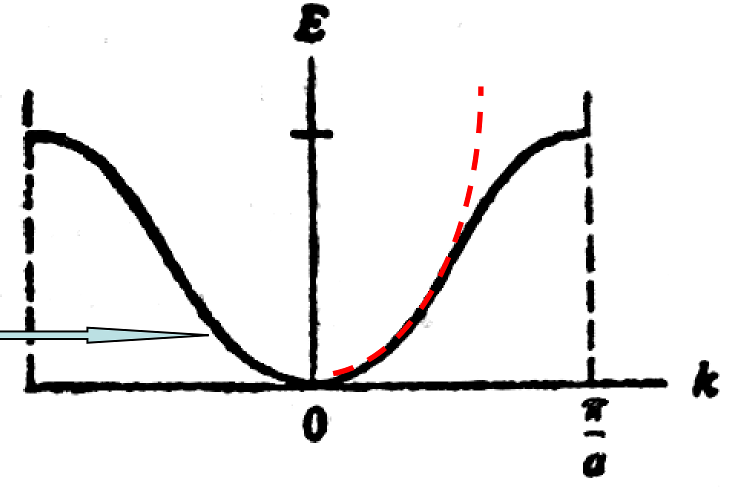
电子速度的数值最大，这种情况**与自由电子的速度总是随能量的增加而单调上升是完全不同的。**



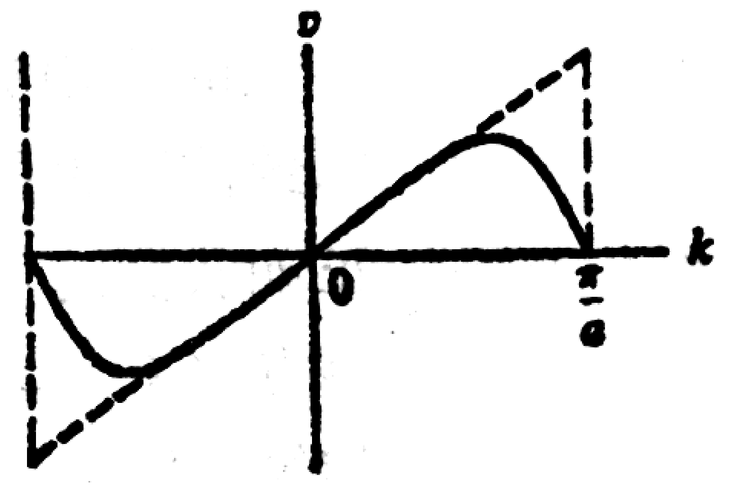


上页图取自黄昆书图 5-2，右图表示的更清楚，虚线表示自由电子的速度。

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m^*},v=\frac{\hbar}{m^*}k=ck$$



这种变化可用NFE模型来解释：在区心处，电子可以用平面波描写，因而速度成线性变化，但随着*k* 值的增加，自由波受晶格散射波的影响越来越大，散射波对入射波的消弱越来越明显，直到布里渊区边界，强的Bragg反射使散射波和入射波相等，所以波速度为零。这个结果和一切幅射波在有周期性的晶体中的传播是一样的。



$$v=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}$$

速度正比与能量曲线斜率

三. 电子的准动量 $\hbar k$ ：

在外场中，电子所受的力为$\boldsymbol{F}$，在 dt 时间内，外场对电子所做的功为 $\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}\,\mathrm{d}t$

根据功能原理，有

$$\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}\mathrm{d}t=\mathrm{d}E=\nabla_{\boldsymbol{k}}E\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

$$\left(\boldsymbol{F}-\hbar\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t}\right)\cdot\boldsymbol{v}=0 \qquad \boldsymbol{v}=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}E$$

在平行于 $\boldsymbol{v}$ 的方向上，$\hbar$dk/dt 和 $\boldsymbol{F}$ 的分量相等；当 $\boldsymbol{F}$ 与速度 $\boldsymbol{v}$ 垂直时，不能用功能原理来讨论电子能量状态的变化，但是我们仍可以证明在垂直于速度的方向上， $\hbar$dk/dt和外力F的分量也相等。

参见《固体物理学》（胡安、章维益）第164页

$$\therefore \boldsymbol{F} = \hbar \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t}$$

上式是电子在外场作用下运动状态变化的基本公式，

因为 $\hbar k$ 的性质像是Bloch电子的动量，所以在这个意义上，上式可以简单表述为：动量对时间的变化率等于力，即具有牛顿第二定律相似的形式，称之为加速度定理，是Bloch电子动力学方程之一。准动量不是 Bloch 电子严格意义上的动量，严格意义上的动量的变化率等于作用在电子上面所有力的和，而准动量的变化率只是外场力作用的结果，这里没有包括晶格势场作用力。

在外场存在的电子动力学问题中，晶体动量比真实动量更有用，因为在 $\boldsymbol{k}$ 空间中去领会运动要比真实空间更容易。

$\hbar k$ 是Bloch 电子准动量的另一种说明：

对于自由电子，k=p/$\hbar$ 就是电子的动量。

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi(\vec{r})=\frac{\hbar}{i}\nabla e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}=\hbar\vec{k}\psi(\vec{r})$$

对于晶体周期场中的电子用Bloch波描述，动量算符作用下：

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi_{nk}=\frac{\hbar}{i}\nabla(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{nk}(\vec{r}))$$

$$=\hbar\vec{k}\psi_{nk}+e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\frac{\hbar}{i}\nabla u_{nk}(\vec{r})$$

这表明 **Bloch波不是动量算符的本征函数**。 在晶体周期场中，$\hbar$k 是动量概念的扩展，称为准动量或电子晶格动量。

四. 电子的加速度和有效质量

晶体中电子运动的准经典模型为，外场用经典方式处理，晶体周期场用能带论的处理，电子位置用 Bloch 波包的中心位置代替。

准经典运动的基本关系式：

$$\frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t} = \vec{\upsilon}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(\vec{k})$$

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = \vec{F} = -e\left[\vec{E}(\vec{r},t) + \vec{\upsilon}_n(\vec{k})\times\vec{B}(\vec{r},t)\right]$$

相当于牛顿第二定律

. Interband transition can be neglected (not valid if there is electric or magnetic breakdown due to a strong field).
. E and B can be non-uniform in space, but they have to be much smoother than the lattice potential.
. E and B can be oscillating in time, but with the condition $\hbar\omega << E_g$

从电子运动的基本关系式可以直接导出在外力作用下电子的加速度。

1. 一维情况

$$a=\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{\hbar}\cdot\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}\right)=\frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}=\frac{F}{\hbar^2\Big/\left(\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}\right)}$$

引入电子的**有效质量**：

$$m^*=\frac{\hbar^2}{\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}}$$

由于周期场的作用，当把加速度在形式上写成仅由外力引起的形式时，外力与加速度之间的关系显然不是由电子的惯性质量所联系的，而必须引入一个有效质量的概念，它计入了周期场的影响。

引入有效质量后，电场作用下的电子就像一个自由电子那样运动，给我们处理问题带来极大方便。

$$F=-e\mathcal{E}=m^*\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}$$

有效质量反比于能带的曲率，曲率越大，有效质量越小，反之，有效质量越大。由于周期场中电子的能量 E(k) 与 k 的函数关系不是抛物线关系，因此，**电子的有效质量不是常数，*m**与 *k* 有关。**

在能带底， E(k)取极小值， $\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}>0$ 这时，$m^*>0$；

在能带顶， E(k)取极大值， $\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}<0$ 所以，$m^*<0$ 。

在一个布里渊区内，电子的有效质量是变化的。

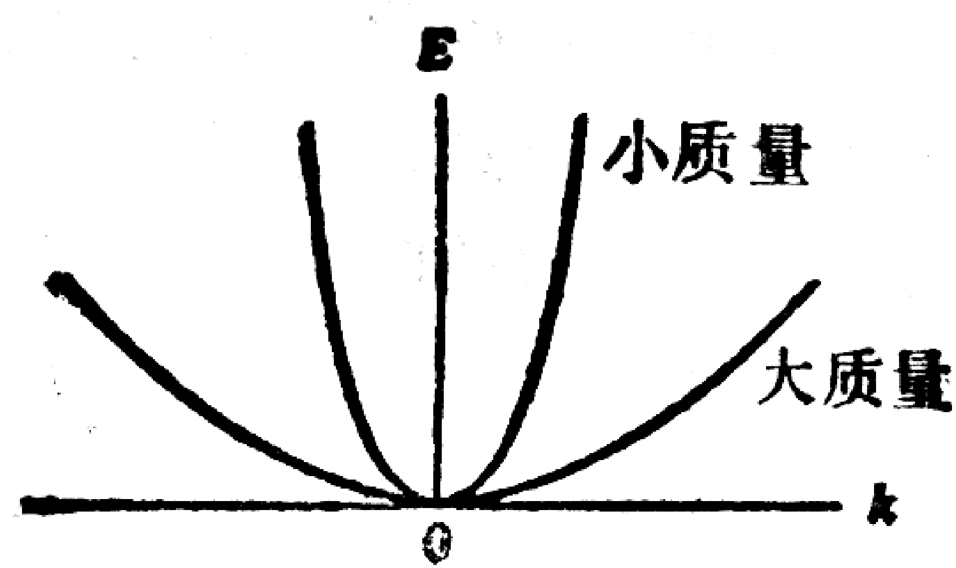
在特定情况下，当电子能量是 $\boldsymbol{k}$ 的二次函数时（比如在带底），即：

$$E = \alpha k^2 \qquad （\ \alpha \text{ 是常数}）$$

$$\because m^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha}$$

所以，我们可以把电子能量写成和自由电子相同的形式：

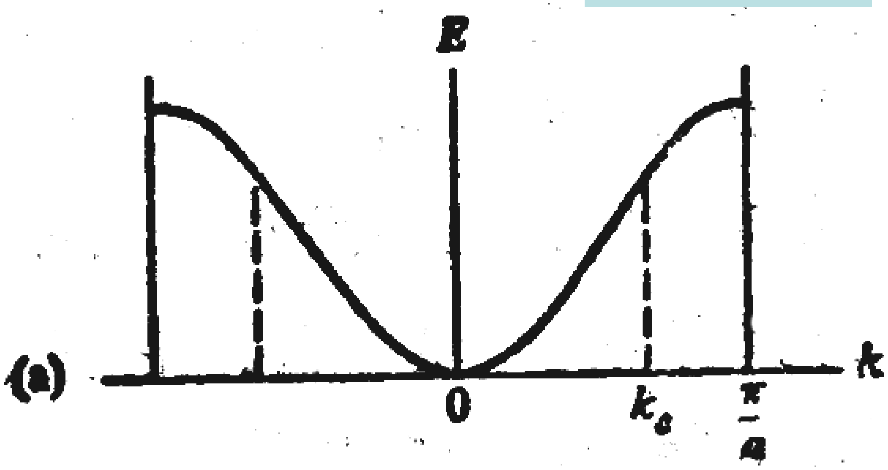
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

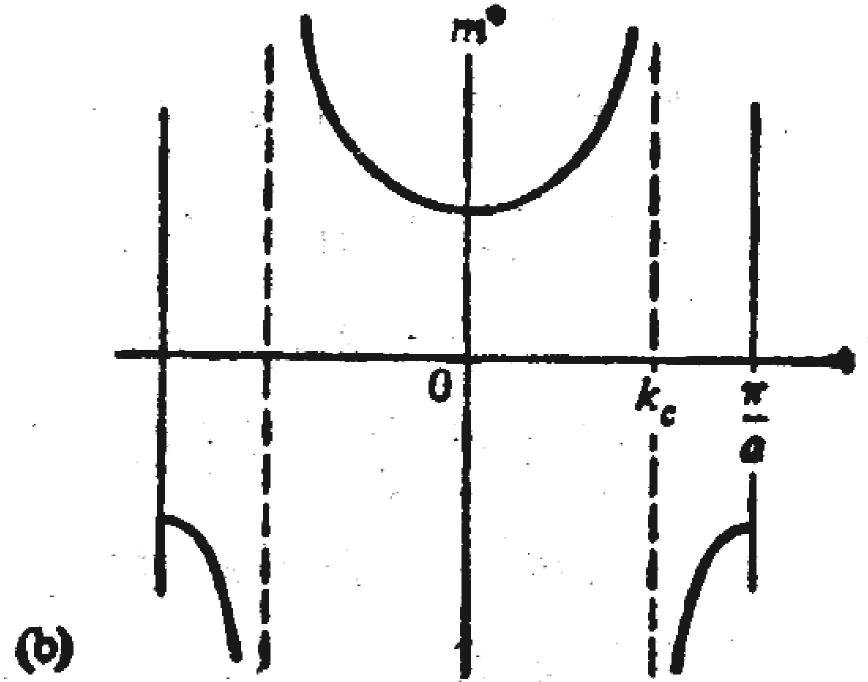


有效质量和能带曲率成反比示意图

下图给出**近自由电子近似**下能带结构和有效质量随 k 的变化。明显看出带底附近 m^*是大于零的常数，因为这里的能量是 k 的二次函数，但随着 k 的增大，能量波矢之间不再严格是二次函数，所以 m^* 不再是常数，而是 k 的函数，超过能量曲线拐点，**m^*变为负值。表明在 k 空间的这个区域，晶格对电子产生一个很大的阻力，以致压制住外力，并产生一个负的加速度。**

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\dfrac{d^2E}{dk^2}}$$





（a）能带结构。（b）有效质量m^*作为 k 的函数。

2. 三维情况：上面结果推广到三维，有：

$$\boldsymbol{a}=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}E\right)=\frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}\nabla_{\boldsymbol{k}}E$$

其分量形式为

$$a_{\alpha}=\frac{\mathrm{d}v_{\alpha}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}}\right)=\frac{1}{\hbar}\sum_{\beta=1}^{3}\frac{\mathrm{d}k_{\beta}}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{\partial}{\partial k_{\beta}}\left(\frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}}\right)$$

$$=\frac{1}{\hbar^{2}}\sum_{\beta=1}^{3}F_{\beta}\cdot\frac{\partial^{2}E}{\partial k_{\alpha}\partial k_{\beta}}\qquad \alpha=1,2,3$$

矩阵形式

$$\begin{pmatrix} \dot{v}_x \\ \dot{v}_y \\ \dot{v}_z \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$$

与牛顿定律 $\dot{\boldsymbol{v}} = \dfrac{1}{m}\boldsymbol{F}$ 相比可知，现在是用一个二阶张量代替了 $\dfrac{1}{m}$

$$\left[\frac{1}{m^*}\right]=\frac{1}{\hbar^2}\begin{bmatrix}\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}\end{bmatrix}$$

称为**倒有效质量张量**。由于微商可以交换顺序，倒有效质量张量是一个对称张量。同时，晶体的点群对称性也会使张量的独立分量减少，**对于各向同性晶体，它退化为一个标量。**

由于倒有效质量张量是对称张量，如将 k_x、k_y、k_z取为张量的主轴方向，就可将其对角化。

$$\left[\frac{1}{m^*}\right]=\frac{1}{\hbar^2}\begin{bmatrix}\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0\\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0\\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{m_x^*} & 0 & 0\\ 0 & \frac{1}{m_y^*} & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{m_z^*}\end{bmatrix}$$

这时有 $\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{m_x^*}F_x,\qquad \frac{\mathrm{d}v_y}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{m_y^*}F_y,\qquad \frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{m_z^*}F_z$

当能量可以表示为 $E_k=\left(\alpha_1 k_x^2+\alpha_2 k_y^2+\alpha_3 k_z^2\right)$ 时，有效质量只有3个分量： $m_{xx}^*=\frac{\hbar^2}{2\alpha_1},m_{yy}^*=\frac{\hbar^2}{2\alpha_2},m_{zz}^*=\frac{\hbar^2}{2\alpha_3},$

在这种情况下，电子质量是各向异性的，依赖于外力方向。相应于这种能量形式的电子对应于椭球等能面，例如半导体硅锗中常有此种形式。

小结：

引入有效质量使我们常常可以用类似自由电子的方法处理Bloch电子，**有效质量的作用在于它概括了晶体内部周期场作用（把这个作用用有效质量代替），使我们能够简单地由外场力确定电子的加速度。**

但必须注意到Bloch电子会表现出许多异乎寻常的性质，这些都和自由电子是不同的，**比如电子的加速度方向并不一定与外场力的方向一致，这是由有效质量张量的性质所决定的。**

电子有效质量常用电子比热数据计算得到：

$$\frac{\gamma_{\exp}}{\gamma_0} = \frac{m^*}{m}$$

其中γ_0为自由电子的比热系数，$\gamma_{\exp}$为实验值。

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

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$c_V = \gamma \cdot T = \frac{\pi^3}{3} k_B^2 N(E_F) \cdot T$$

对于有些材料，这个比值可以很大，100～1000倍，即电子的有效质量很大，称为**重费米子**，相应材料称为重费米子材料。这类材料对应于费米能级处非常高的态密度。这一点我们可以从自由电子气比热系数中看到**γ**∝$N(E_F)$

$$c_V = \gamma \cdot T = \frac{\pi^3}{3} k_B^2 N(E_F) \cdot T$$

例如，1975年发现化合物$CeAl_3$，其低温电子比热系数**γ**高达1620 mJ/mol·K 。通常把**γ**值大于400 mJ/mol·K 的材料称为重费米子系统。 （见黄昆书p286 ）

例：求简单立方晶体 s 态电子的有效质量。

$$E(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1\left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\right)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \begin{cases} 2a^2 J_1 \cos k_\alpha a & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases} \qquad \alpha,\beta = 1,\ 2,\ 3$$

即 k_x , k_y, k_z为张量的主轴方向，由此可得

$$m_x^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}\left(\cos k_x a\right)^{-1}$$

$$m_y^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}\left(\cos k_y a\right)^{-1}$$

$$m_z^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}\left(\cos k_z a\right)^{-1}$$

这表明有效质量的三个主分量均与 J_1 成反比，若原子间距越大，J_1 越小，则有效质量就越大。

在能带底Γ点：$\boldsymbol{k} = (0, 0, 0)$，$m_x^* = m_y^* = m_z^* = m^* = \dfrac{\hbar^2}{2a^2 J_1} > 0$

这时有效质量张量退化为一个标量。

$$\left[m^*\right] = \begin{bmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_x^* & 0 \\ 0 & 0 & m_x^* \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} > 0$$

在能带顶R点：$\boldsymbol{k} = \left(\dfrac{\pi}{a}, \quad \dfrac{\pi}{a}, \quad \dfrac{\pi}{a}\right)$

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* = m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} < 0$$

这表明，在能带底和能带顶电子的有效质量是各向同性的，退化为一标量，这是立方对称的结果。

在X点：$\boldsymbol{k}=\left(\frac{\pi}{a},\quad 0,\quad 0\right)$

$$m_x^*=-\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}<0,\qquad m_y^*=m_z^*=\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}>0$$

有效质量是一个很重要的概念，它把晶体中电子准经典运动的加速度与外力联系起来。

- 有效质量中包含了周期场对电子的作用。在一般情况下，有效质量是一个张量，在特殊情况下也可以退化为标量。有效质量不仅可以取正，也可以取负。
- 在能带底附近，有效质量总是正的；而在能带顶附近，有效质量总是负的。这是因为在能带底和能带顶 $E(k)$分别取极小值和极大值，分别具有正的和负的二价微商。

补充：有效质量的再理解：

电子的运动应该同时受到晶格力 F_l 和外场力F,

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{m_0}\left(F+F_l\right)$$

但在实际中，F_l 是难以表示清楚的，因此可将公式

改写为：$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{m^*}F$$

通过引入有效质量 m^* 取代真实质量 m 而将未知的晶格力的作用考虑进来，**采用有效质量后，就可以仍采用我们已经非常熟悉的牛顿定律来描述晶体电子在外场中的行为**。但由于包含了晶格力作用的缘故，m^*不同于m，因此，晶体中运动的电子是一种“准粒子”，我们称之为Bloch电子。

上式可以改写为：

$$\frac{F\mathrm{d}t}{m^*}=\frac{F\mathrm{d}t}{m_0}+\frac{F_l\mathrm{d}t}{m_o}$$

显而易见，**当电子从外场获得的动量大于电子传递给晶格的动量时，有效质量 $m^*>0$**，反之，当电子从外场获得的动量小于电子传递给晶格的动量时，$m^*<0$，当电子从外场获得的动量全部传递给晶格时，$m^*\to\infty$。此时电子的**平均加速度为零**。从上式还可以看出：**电子加速度的方向为外场力和晶格力的合力方向，并不一定和外力方向一致。**

结语：

引入有效质量**m***和晶体动量 $\hbar k$ 的概念,是一种理论技巧，起码在形式上，使我们可以忽略晶格力，这是十分有用的，因为晶格力既不能事先知道，又不能像外力那样容易知道和控制。这对于我们处理外场作用下的电子动力学问题带来极大方便。

	自由电子	Bloch 电子
量子数	k (量子化取值无限制）	n , k （取值在第一布里渊区）
能量	$E=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	能量分为能级 $E_n(k)$ 一般没有简单形式，
波函数	为平面波 $\psi_k=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{ik\cdot r}$	为Bloch 波 $\psi_{n,k}=e^{ik\cdot r}u_{n,k}(r)$ $u_{n,k}(r)$ 没有确定的简单形式， $u_{n,k}(r)=u_{n,k}(r+R_n)$ 但和晶格具有同样的周期性

自由电子

$$v = \frac{\hbar k}{m}$$

Bloch 电子

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

习题

6.1 阎书4.1：设有一一维晶体的电子能带可写成：

$$\varepsilon(k) = (\hbar^2 / ma^2)[7/8 - \cos ka + (1/8)\cos 2ka],$$

其中a是晶格常数，试求：
（1）能带宽度；（2）电子在波矢k状态时的速度；（3）能带底部和顶部电子的有效质量。

6.2 阎书4.2：若已知 $\varepsilon(k) = Ak^2 + (k_x k_y + k_y k_z + k_z k_x),$

导出k=0点上的有效质量张量，并找出主轴方向。