第二章　体材料中的输运问题

2.1　物质里的电磁场

2.2　电、磁介质

2.3　晶体对电磁场的响应

2.4　能带结构对电磁响应的影响

2.5　分布函数和 Boltzmann 方程

2.6　驰豫时间近似

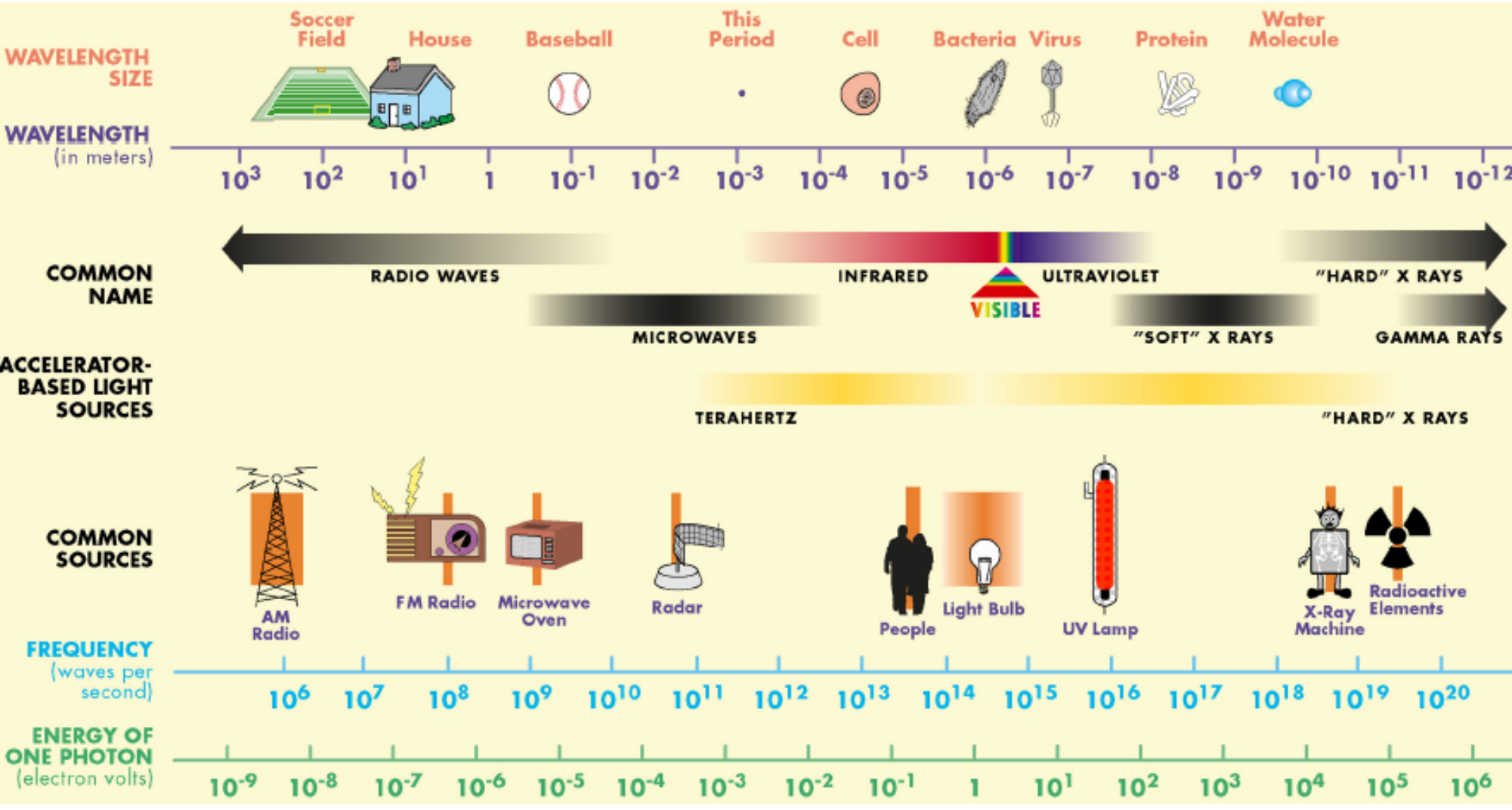
2.7　热导率

2.8　热电效应

2.9　散射机制

2.10　Boltzmann 方程的局限性

不同电磁波


WAVELENGTH SIZE
Soccer Field
House
Baseball
This Period
Cell
Bacteria
Virus
Protein
Water Molecule
WAVELENGTH (in meters)
10^3 10^2 10^1 1 10^-1 10^-2 10^-3 10^-4 10^-5 10^-6 10^-7 10^-8 10^-9 10^-10 10^-11 10^-12
COMMON NAME
RADIO WAVES
INFRARED
ULTRAVIOLET
"HARD" X RAYS
VISIBLE
MICROWAVES
"SOFT" X RAYS
GAMMA RAYS
ACCELERATOR-BASED LIGHT SOURCES
TERAHERTZ
"HARD" X RAYS
COMMON SOURCES
AM Radio
FM Radio
Microwave Oven
Radar
People
Light Bulb
UV Lamp
X-Ray Machine
Radioactive Elements
FREQUENCY (waves per second)
10^6 10^7 10^8 10^9 10^10 10^11 10^12 10^13 10^14 10^15 10^16 10^17 10^18 10^19 10^20
ENERGY OF ONE PHOTON (electron volts)
10^-9 10^-8 10^-7 10^-6 10^-5 10^-4 10^-3 10^-2 10^-1 1 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6

固体里的电磁波

	Wavelength	Frequency (THz)	Wave number (cm^{-1})	Energy
FIR	25–1000 µm	0.1–10	10–400	0.5–50 meV
MIR	2.5–25 µm	10–120	400–4000	50–500 meV
NIR	0.8–2.5 µm	120–400	4×10^3–12×10^3	0.5–1.6 eV
Visible	400–800 nm	400–800	12×10^3–24×10^3	1.6–3 eV
UV	10–400 nm	800–32 000	24×10^3–10^6	3–120 eV

Sólyom, "Fundamentals of the Physics of Solids" **2**, Table 25.1

- 电磁波可以用经典 Maxwell 方程描述
- 输运问题主要关心低频范围（< GHz）里固体对电磁场响应，电磁波波长接近无穷大，在原胞内电磁场几乎不变。
- 固体可以当成电、磁介质看待
  ☞ 从微观出发得到响应系数
- 不同波长 / 能量的光学响应机制非常不同

物质里的电磁场

"*The dielectric function of condensed systems*", Keldysh, Kirzhnitz and Maradudin (eds), Elsevier (1989). Chap 1

- 电磁场或者电磁势由 Maxwell 方程组

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \qquad \boldsymbol{E} = -\nabla\varphi - \partial_t \boldsymbol{A}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} + \partial_t \boldsymbol{B} = 0 \qquad \boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \rho/\varepsilon_0 \qquad -\nabla^2\varphi - \partial_t(\nabla \cdot \boldsymbol{A}) = \rho/\varepsilon_0$$

$$\nabla \times \boldsymbol{B} - \frac{1}{c^2}\partial_t \boldsymbol{E} = \mu_0 \boldsymbol{J} \qquad \begin{array}{l}(-\nabla^2 \boldsymbol{A} + \frac{1}{c^2}\partial_t^2 \boldsymbol{A}) \\ +\nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{A} + \frac{1}{c^2}\partial_t \varphi)\end{array} = \mu_0 \boldsymbol{J}$$

- 一旦确定了总电荷密度 ρ 和电流密度 $\boldsymbol{J}$，我们就可以确定电磁势能 $\varphi, \boldsymbol{A}$ 以及电磁场 $\boldsymbol{E}, \boldsymbol{B}$。
- 电荷、电流密度受到电磁场的影响，但独立于 Maxwell 方程，由外界条件以及物质性质决定。

物质里的电磁场

电荷、电流密度可以用点电荷集合的性质表示出来

$m_i, q_i, \boldsymbol{r}_i(t), \boldsymbol{v}_i(t) = \dot{\boldsymbol{r}}_i(t) = \boldsymbol{p}_i(t)/m_i$

$$\rho(\boldsymbol{r},t) = \rho_{ext} + \rho_{int} = \rho_{ext}(\boldsymbol{r},t) + \sum_i q_i \delta[\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i(t)]$$

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{J}_{ext} + \boldsymbol{J}_{int} = \boldsymbol{J}_{ext}(\boldsymbol{r},t) + \sum_i q_i \boldsymbol{v}_i(t) \delta[\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i(t)]$$

ρ_{ext}，$\boldsymbol{J}_{ext}$ 决定外加电磁势/场 $(\varphi_{ext}, \boldsymbol{A}_{ext})$，$(\boldsymbol{E}_{ext}, \boldsymbol{B}_{ext})$。

点电荷的运动由 Hamilton 方程或者 Schödinger 方程决定

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \frac{[\boldsymbol{p}_i - q_i \boldsymbol{A}(r_i,t)]^2}{2m_i} + q_i \varphi(\boldsymbol{r}_i,t) \right\}$$

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i = \partial_{\boldsymbol{p}_i} \mathcal{H} \qquad \dot{\boldsymbol{p}}_i = -\partial_{\boldsymbol{r}_i} \mathcal{H}$$

$i = 1, 2, \cdots, N \sim 10^{23}$，不可能真正求解，必须简化。

物质里的电磁场

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) \sim \sum_i \frac{q_i[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i(t)]}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i(t)|^3}$$

$\boldsymbol{r}$ 非常靠近 $\boldsymbol{r}_i$ 时电场非常大，变化剧烈；但是稍微远离 $\boldsymbol{r}_i$，不同电荷产生的电场互相抵消，总体变化平缓。我们感兴趣的是微观大尺度（$l \gg$Å）的性质，可视为这些微观量在空间、时间上的平均（coarse graining）

$$\overline{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{\Delta V \Delta t}\int \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',t')\, d\boldsymbol{r}'\, dt'$$

$$\overline{\rho}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{\Delta V \Delta t}\int \rho(\boldsymbol{r}',t')\, d\boldsymbol{r}'\, dt' \qquad \cdots$$

平均后这些物理量 $(\bar{\rho}, \bar{\boldsymbol{J}}, \bar{\varphi}, \bar{\boldsymbol{A}}, \bar{\boldsymbol{E}}, \bar{\boldsymbol{B}})$ 都变得光滑平缓，平均量仍满足 Maxwell 方程。为简化记号，我们把平均符合去掉，仍然写成 $(\rho, \boldsymbol{J}, \varphi, \boldsymbol{A}, \boldsymbol{E}, \boldsymbol{B})$，但要记住我们面对的是宏观的平均量。

电、磁介质的响应

$$\overline{\rho}(\boldsymbol{r},t)=\left\langle\sum_i q_i\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\right\rangle \qquad \overline{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{r},t)=\left\langle\sum_i q_i\boldsymbol{r}_i\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\right\rangle$$

$$\overline{\boldsymbol{J}}=\left\langle\sum_i q_i\boldsymbol{v}_i\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\right\rangle=\left\langle\sum_i q_i\dot{\boldsymbol{r}}_i\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\right\rangle$$

$$\overline{\boldsymbol{M}}=\frac{1}{2}\left\langle\sum_i q_i\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{v}_i\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\right\rangle=\frac{1}{2}\left\langle\sum_i \frac{q_i}{m_i}\boldsymbol{l}_i\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\right\rangle$$

假设 $f(\boldsymbol{r}')$ 是某种权重（例如在原胞里为常数，原胞外为零），函数的平均值为

$$\overline{F}(\boldsymbol{r},t)=\int f(\boldsymbol{r}')F(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t)d\boldsymbol{r}'$$

卷积

那么在 $\boldsymbol{R}_l$ 原胞里附近，

$$\overline{\rho}(\boldsymbol{r},t)=\sum_{i\in\Omega_l} q_i f(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{r}_i)=\sum_{i\in\Omega_l} q_i[f(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)-q_i\boldsymbol{r}_i\cdot\nabla f(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)+\cdots$$

$$=\rho_l f(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)-\boldsymbol{p}_l\cdot\nabla f(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)+\cdots$$

$$=\langle\rho_l\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)\rangle-\nabla\cdot\langle\boldsymbol{p}_l\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)\rangle+\cdots$$

$$=\rho_f(\boldsymbol{r},t)-\nabla\cdot\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$$

ρ_l，$\boldsymbol{p}_l$ 为第 l 个原胞里的电荷以及电偶极矩。ρ_f 一般看成是自由电荷贡献，$\boldsymbol{P}$ 为束缚电荷贡献。

宏观 Maxwell 方程

$$\rho = \rho_{ext} + \rho_{int} = \rho_{ext} + \rho_f - \nabla \cdot \boldsymbol{P}$$

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_{ext} + \boldsymbol{J}_{int} = \boldsymbol{J}_{ext} + \boldsymbol{J}_f + \boldsymbol{J}_p + \boldsymbol{J}_M = \boldsymbol{J}_{ext} + \boldsymbol{J}_f + \partial_t \boldsymbol{P} + \nabla \times \boldsymbol{M}$$

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot \boldsymbol{E} = \rho = \rho_{ext} + \rho_f - \nabla \cdot \boldsymbol{P} \Rightarrow \nabla \cdot (\varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}) = \rho_{ext} + \rho_f$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \rho_{ext} + \rho_f \qquad \boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \boldsymbol{B} - \varepsilon_0 \partial_t \boldsymbol{E} = \boldsymbol{J}_{ext} + \boldsymbol{J}_f + \partial_t \boldsymbol{P} + \nabla \times \boldsymbol{M} \Rightarrow$$

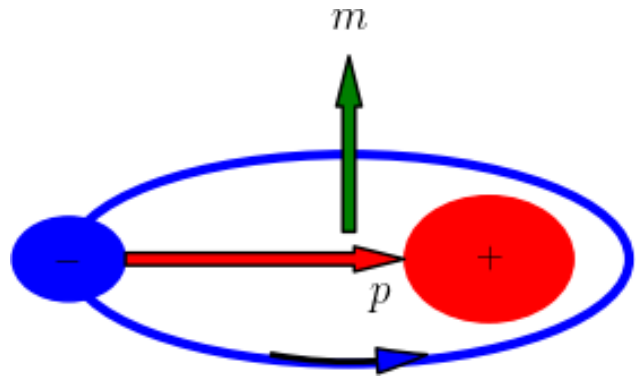
$$\nabla \times \boldsymbol{H} - \partial_t \boldsymbol{D} = \boldsymbol{J}_{ext} + \boldsymbol{J}_f \qquad \boldsymbol{H} = \boldsymbol{B}/\mu_0 - \boldsymbol{M}$$

$$\boldsymbol{E} = -\nabla \varphi - \partial_t \boldsymbol{A}$$

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$$

- ☞ 决定电荷运动的仍然是电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁感应强度 $\boldsymbol{B}$，
  $\boldsymbol{F} = q(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})$，或者电磁势 φ，$\boldsymbol{A}$；
  而不是电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 和磁场强度 $\boldsymbol{H}$。
- ☞ 把内部电荷 / 电荷划分为“自由”和“极化”两部分贡献，但划分方案并不是唯一确定，还有物理上的考虑。

晶体对电磁场的响应



- 晶体里的带电粒子可以分成：
  内层电子 + 原子核组成的离子实；
  “自由移动”的外层电子/巡游电子
- 内层电子环绕原子核运动 ☞ 电流 $\boldsymbol{J}_M$ ☞ 磁矩 $\boldsymbol{M}$
  量子力学图像：轨道角动量 + 自旋角动量 ☞ $\boldsymbol{M}$

$$\boldsymbol{J}_M = \nabla \times \boldsymbol{M}$$

- 离子实在平衡位置振动：$\boldsymbol{P}_{ion}$，$\boldsymbol{J}_{ion} = \partial_t \boldsymbol{P}_{ion}$
- 内层电子相对原子核运动 ☞ 轨道变形 ☞ 电偶极矩 $\boldsymbol{P}_{core}$

$$\rho_{core} = -\nabla \cdot \boldsymbol{P}_{core} \qquad \boldsymbol{J}_{core} = \partial_t \boldsymbol{P}_{core}$$

  ☞ 内层电子只在原子核附近运动，考虑 $\boldsymbol{P}_{core}$ 更为直观
- 对直流/低频交流电场，巡游电子可以远离初始位置
  ☞ 一般考虑电流 $\boldsymbol{J}_{cond}$ 更直观，极化 $\boldsymbol{P}_{cond}$ 不太常用。

$$\boldsymbol{J}_{cond} = \sigma_{cond} \boldsymbol{E}$$

- 对高频交流电场，巡游电子也是在初始位置来回运动
  ☞ 和内层电子的区别不大，$\boldsymbol{J}_{cond}$ 和 $\boldsymbol{P}_{cond}$ 都可用。

晶体中的电磁响应

- 晶体里不同部分对电磁响应不同，可以分开来考虑
- 一般情况下磁性由内层电子决定
  例外 · · ·
- 离子实整体移动主要影响（远）红外的光学性质
  可用声子图像来考虑
- 内层电子相对原子核运动主要影响（可见光）光学性质
- 巡游电子对直流 / 低频输运性质贡献最大

导体中的电磁响应

$$\rho_{int} = -\nabla \cdot (\boldsymbol{P}_{ion} + \boldsymbol{P}_{core}) + \rho_{cond}$$

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot \boldsymbol{E} = \rho_{ext} + \rho_{int} = \rho_{ext} - \nabla \cdot \boldsymbol{P}_{ion+core} + \rho_{cond}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D}_{ion+core} = \rho_{ext} + \rho_{cond} \qquad \text{☞} \boldsymbol{D}_{ion+core} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}_{ion+core}$$

$$\boldsymbol{J}_{int} = \boldsymbol{J}_M \boxed{= \nabla \times \boldsymbol{M}} + \boldsymbol{J}_{ion+core} \boxed{= \partial_t \boldsymbol{P}_{ion+core}} + \boldsymbol{J}_{cond}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{B} - \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t \boldsymbol{E} = \mu_0 \boldsymbol{J} = \mu_0 (\boldsymbol{J}_{ext} + \nabla \times \boldsymbol{M} + \partial_t \boldsymbol{P}_{ion+core} + \boldsymbol{J}_{cond})$$

$$\nabla \times (\boldsymbol{B}/\mu_0 - \boldsymbol{M}) - \partial_t (\varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}_{ion+core}) = \boldsymbol{J}_{ext} + \boldsymbol{J}_{cond}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} - \partial_t \boldsymbol{D}_{ion+core} = \boldsymbol{J}_{ext} + \boldsymbol{J}_{cond} \qquad \text{☞} \boldsymbol{B} = \mu_0 (\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M})$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \qquad\qquad \boldsymbol{E} = -\nabla \varphi - \partial_t \boldsymbol{A}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} + \partial_t \boldsymbol{B} = 0 \qquad\qquad \boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$$

介质对电磁场的线性响应

在有非零的（总）电磁场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$，$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)$ 时，对没有自发极化、磁化的体系，考虑线性响应

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t)=\int d\boldsymbol{r}'\,dt'\;\chi^{(m)}(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t')\;\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}',t')$$

$$=\int d\boldsymbol{r}'\,dt'\;\chi^{(m)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\;\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}',t')\qquad \text{平移不变的系统}$$

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)=\int d\boldsymbol{r}'\,dt'\;\varepsilon_0\chi^{(e)}(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t')\;\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',t')$$

$$=\int d\boldsymbol{r}'\,dt'\;\varepsilon_0\chi^{(e)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\;\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',t')\qquad \text{平移不变的系统}$$

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},t)=\int d\boldsymbol{r}'\,dt'\;\sigma(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t')\;\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',t')$$

$$=\int d\boldsymbol{r}'\,dt'\;\sigma(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\;\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',t')\qquad \text{平移不变的系统}$$

☞ 响应系数是对总的电磁场 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 而言，
而不是针对外加电磁场 $\boldsymbol{E}_{ext}$，$\boldsymbol{H}_{ext}$。　　$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_{ext}/\varepsilon_r\cdots$

介质对电磁场的线性响应

$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q},\omega)\,e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}$，$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{H}(\boldsymbol{q},\omega)\,e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}$，
在平移不变的系统（例如晶体）里

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{q},\omega)=\chi^{(m)}(\boldsymbol{q},\omega)\;\boldsymbol{H}(\boldsymbol{q},\omega)$$
$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{q},\omega)=\varepsilon_0\chi^{(e)}(\boldsymbol{q},\omega)\;\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q},\omega)$$
$$\boldsymbol{J}_e(\boldsymbol{q},\omega)=\sigma(\boldsymbol{q},\omega)\;\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q},\omega)$$

电流和极化之间的关系

$$\boldsymbol{J}_e=\partial_t\boldsymbol{P}$$

不同响应系数之间的关系

$$\boldsymbol{J}=\sigma(\boldsymbol{q},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q},\omega)=-i\omega\varepsilon_0\chi(\boldsymbol{q},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q},\omega)$$

介质对电磁场的线性响应

$$\sigma(\boldsymbol{q},\omega) = -i\omega\varepsilon_0\chi^{(e)}(\boldsymbol{q},\omega)$$

$$\varepsilon_r(\boldsymbol{q},\omega) = 1+\chi^{(e)}(\boldsymbol{q},\omega) = 1+i\frac{\sigma(\boldsymbol{q},\omega)}{\varepsilon_0\omega}$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0\mu_r\boldsymbol{H}$$

$$\mu_r(\boldsymbol{q},\omega) = 1+\chi^{(m)}(\boldsymbol{q},\omega)$$

- 这些响应系数都是 $\boldsymbol{q},\omega$ 的函数。
- $\lambda = 2\pi/q \sim \omega/c \sim$ 10 nm-1000 μm $\gg l, a$（平均自由程，原子间距）

  $q = 2\pi/\lambda \ll \pi/a \sim 0$
- 经常忽略掉对 q 的依赖，$\sigma(q,\omega) \simeq \sigma(q=0,\omega)$ $\cdots$

  $\sigma(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',\omega) \sim \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$：局域响应

  例外，$\lambda \sim l$ 时：反常趋肤效应、超导非局域响应
- 任务：通过实验、理论方法求得这些响应系数。

晶体电磁响应的能带描述

- 离子实 ☞ 声子
- 内层电子 ☞ 满带 ⇒ 主要由吸收或者释放光子导致电子在不同能带之间的跃迁决定
- 外层/巡游电子 ☞ 未满带：导带或者价带 ⇒ 主要由导带或者价带电子在外场驱动下准动量的改变决定

不同响应系数之间的关系

- 电流 I，电压 V，电阻 R，电导 G

$$V = RI \qquad I = GV \qquad G = R^{-1}$$

- ☞ R，G 是描述器件整体的性质，通常和器件结构、形状有关。
- 体材料扩散导电
  导体截面 A，长度 L，电场 E，电流密度 J，电阻率 ρ，电导率 σ

$$I = JA \qquad V = EL$$

$$E = \rho J \qquad J = \sigma E \qquad \sigma = \rho^{-1}$$

$$R = \rho L/A$$

- ☞ ρ，σ 描述材料单位体积的行为，和器件结构、形状无关。

Drude 模型

研究输运性质的最早模型是 Drude 模型：自由/巡游电子对电导的贡献 $\sigma_{cond}(\omega)$

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -e\boldsymbol{E}(t) - m\boldsymbol{v}/\tau$$

☞晶体中用有效质量代替电子质量

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}\, e^{-i\omega t} \qquad \boldsymbol{v}(t) = \boldsymbol{v}_d e^{-i\omega t}$$

$$-im\omega\boldsymbol{v}_d = -e\boldsymbol{E} - m\boldsymbol{v}_d/\tau$$

$$\boldsymbol{v}_d = \frac{-e\boldsymbol{E}\,\tau}{m(1-i\omega\tau)}$$

$$\boldsymbol{J} = n(-e)\boldsymbol{v}_d = \frac{ne^2\tau}{m(1-i\omega\tau)}\boldsymbol{E}$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau} \qquad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2} + i\frac{\sigma_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

Drude 模型把所有电子看成是完全相同的，过于粗糙

$\Rightarrow$ 分布函数 + Boltzmann 方程

分布函数

Refs: 冯端，Chap 8；“Solid State Properties”, Chap 7

处于平衡时，电子的分布遵从 Fermi - Dirac 统计，$f(\mathbf{k}) = 1/[e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1]$，其中 $\varepsilon = \varepsilon_n(\boldsymbol{k})$，$\mu \simeq \varepsilon_F$。在有外场（如电场、磁场或温度梯度场）存在时，电子的平衡分布被破坏，在散射比较弱的情况下，类似于气体分子运动论，我们可以用由坐标 $\boldsymbol{r}$ 和波矢 $\boldsymbol{k}$ 组成的单粒子相空间中的半经典分布函数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ 来描述电子的运动。

分布函数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ 的物理意义是，在 t 时刻，电子的位置处在 $\boldsymbol{r}$–$\boldsymbol{r}+\Delta\boldsymbol{r}$ 的体积元内，波矢处在 $\boldsymbol{k}$–$\boldsymbol{k}+\Delta\boldsymbol{k}$ 范围内单位体积的电子数，$\Delta n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t) = f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\Delta\boldsymbol{R}\Delta\boldsymbol{k}$。也就是说，$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ 是在单粒子相空间中的粒子数密度。

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t) = \langle \sum_{i=1}^{N} \delta[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i(t)]\delta[\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_i(t)] \rangle$$

$$= \mathrm{Tr}\{\sum_{i=1}^{N} \delta[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i(t)]\delta[\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_i(t)]\rho(\{\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{k}_i\},t)\}$$

分布函数

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)=\mathrm{Tr}\{\sum_{i=1}^{N}\delta[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i(t)]\delta[\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_i(t)]\rho(\{\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{k}_i\},t)\}$$

$$=N\mathrm{Tr}\{\delta[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1(t)]\delta[\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_1(t)]\rho(\{\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{k}_i\},t)\}$$

$$n(\boldsymbol{r},t)=\sum_{\boldsymbol{k}}f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)=\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$$

$$\boldsymbol{J}=\sum_{\boldsymbol{k}}(-e)\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)=-e\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$$

$$U(\boldsymbol{r},t)=\sum_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_n(\boldsymbol{k})f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\qquad\boldsymbol{J}_U=\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})\varepsilon_n(\boldsymbol{k})f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$$

$$dQ=TdS=dU-\mu dN=d\sum_{\boldsymbol{k}}[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})-\mu]f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$$

$$\boldsymbol{J}_Q=\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})-\mu]f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$$

分布函数的改变

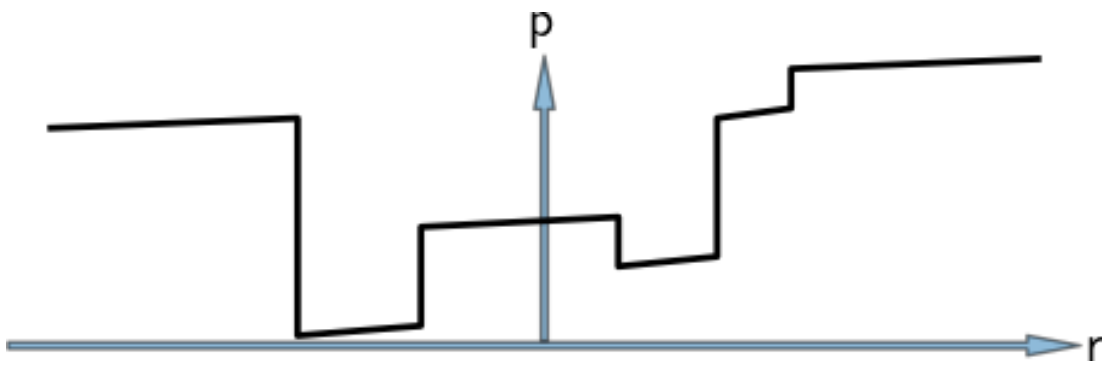
- 漂移运动：粒子受到外场作用下的运动状态相对平缓的改变

  $\boldsymbol{r} \Rightarrow \boldsymbol{r} + \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\Delta t$，$\boldsymbol{k} \Rightarrow \boldsymbol{k} + \boldsymbol{F}\Delta t/\hbar$

- 碰撞：粒子受到其它粒子的碰撞导致运动状态的剧烈改变

  短程作用 $\Delta l \sim 1\text{Å}$，碰撞持续时间 $\Delta t \sim \text{Å}/v(\boldsymbol{k}) \sim 10^{-15}\text{s}$。可以看成是瞬时完成，在碰撞前后粒子空间位置基本不变，但是动量（波矢）有较大的变化。

  $\boldsymbol{r} \Rightarrow \boldsymbol{r}$，$\boldsymbol{k} \Rightarrow \boldsymbol{k}'$



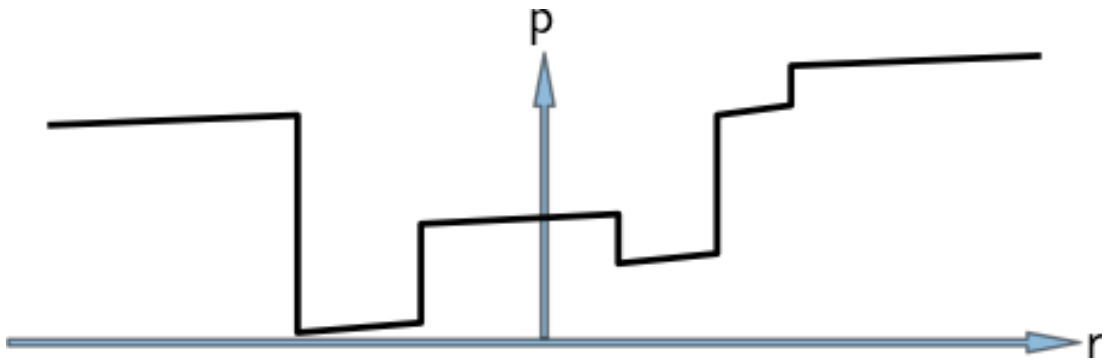
Boltzmann 方程

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = \frac{\partial f_n}{\partial t}\bigg|_{drift} + \frac{\partial f_n}{\partial t}\bigg|_{scatt}$$

漂移项描述粒子从边界进出一个相空间体积元导致的粒子数密度变化，可以直接从流守恒得到：

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_n}{\partial t}\bigg|_{drift} &= -\nabla_{\boldsymbol{r}} \cdot (\dot{\boldsymbol{r}} f_n) - \nabla_{\boldsymbol{k}} \cdot (\dot{\boldsymbol{k}} f_n) \\ &= -\dot{\boldsymbol{r}} \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}} f_n - \dot{\boldsymbol{k}} \cdot \nabla_{\boldsymbol{k}} f_n - f_n [\nabla_{\boldsymbol{r}} \cdot \dot{\boldsymbol{r}} + \nabla_{\boldsymbol{k}} \cdot \dot{\boldsymbol{k}}]\end{aligned}$$

$$\dot{\boldsymbol{r}} = \frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = \dot{\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t) \qquad \dot{\boldsymbol{k}} = \frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = \dot{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$$



漂移项的推导

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)=d\boldsymbol{r}/dt=\dot{\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\qquad \boldsymbol{a}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)=d\boldsymbol{k}/dt=\dot{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$$

$$\Delta n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t+\Delta t)-\Delta n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)=\frac{\partial f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)}{\partial t}\Delta x\Delta y\Delta z\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z\Delta t$$

$$\begin{aligned}
&=[-f_n(x+\Delta x/2,y,z,\boldsymbol{k},t)v_x(x+\Delta x/2,y,z,\boldsymbol{k},t)\\
&\quad+f_n(x-\Delta x/2,y,z,\boldsymbol{k},t)v_x(x-\Delta x/2,y,z,\boldsymbol{k},t)]\Delta y\Delta z\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z\Delta t\\
&+[-f_n(x,y+\Delta y/2,z,\boldsymbol{k},t)v_y(x,y+\Delta y/2,z,\boldsymbol{k},t)\\
&\quad+f_n(x,y-\Delta y/2,z,\boldsymbol{k},t)v_y(x,y-\Delta y/2,z,\boldsymbol{k},t)]\Delta x\Delta z\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z\Delta t+\cdots\\
&+[-f_n(\boldsymbol{r},k_x+\frac{\Delta k_x}{2},k_y,k_z,t)a_x(\boldsymbol{r},k_x+\frac{\Delta k_x}{2},k_y,k_z,t)\\
&\quad+f_n(\boldsymbol{r},k_x-\frac{\Delta k_x}{2},k_y,k_z,t)a_x(\boldsymbol{r},k_x-\frac{\Delta k_x}{2},k_y,k_z,t)]\Delta x\Delta y\Delta z\Delta k_y\Delta k_z\Delta\\
&+\{k_y,k_z\}\\
&=[-(f_n+\Delta x\partial_x f_n/2)(v_x+\Delta x\partial_x v_x/2)\\
&\quad+(f_n-\Delta x\partial_x f_n/2)(v_x-\Delta x\partial_x v_x/2)]\Delta y\Delta z\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z\Delta t+\{y,z\}\\
&+[-(f_n+\Delta k_x\partial_{k_x} f_n/2)(a_x+\Delta k_x\partial_{k_x} v_x/2)\\
&\quad+(f_n-\Delta k_x\partial_{k_x} f_n/2)(a_x-\Delta k_x\partial_{k_x} a_x/2)]\Delta x\Delta y\Delta z\Delta k_y\Delta k_z\Delta t+\{k_y,k_z\}
\end{aligned}$$

漂移项的推导

$$\frac{\partial f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)}{\partial t}\Delta x\Delta y\Delta z\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z\Delta t$$

$$= [-v_x\partial_x f_n - f_n\partial_x v_x]\Delta x\Delta y\Delta z\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z\Delta t + \{y,z\}$$

$$+ [-a_x\partial_{k_x} f_n - f_n\partial_{k_x} a_x]\Delta x\Delta y\Delta z\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z\Delta t + \{k_y,k_z\}$$

$$= -\{\dot{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}} f_n + \dot{\boldsymbol{k}}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_n + f_n[\nabla_{\boldsymbol{r}}\cdot\dot{\boldsymbol{r}} + \nabla_{\boldsymbol{k}}\cdot\dot{\boldsymbol{k}}]\}\Delta\boldsymbol{r}\,\Delta\boldsymbol{k}\,\Delta t$$

$$\left.\frac{\partial f_n}{\partial t}\right|_{drift} = -\dot{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}} f_n - \dot{\boldsymbol{k}}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_n$$

从边界进出相空间体积元导致的粒子数改变

$$- f_n[\nabla_{\boldsymbol{r}}\cdot\dot{\boldsymbol{r}} + \nabla_{\boldsymbol{k}}\cdot\dot{\boldsymbol{k}}]$$

相空间体积元体积随时间改变导致密度变化

漂移项

$$\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) \qquad \boldsymbol{\Omega}_n(\boldsymbol{k}) = \nabla_{\boldsymbol{k}} \times \mathcal{A}_n(\boldsymbol{k})$$

$$\mathcal{A}_n(\boldsymbol{k}) = \langle u_{\boldsymbol{k}} | i\nabla_{\boldsymbol{k}} | u_{n\boldsymbol{k}} \rangle$$

$$\dot{\boldsymbol{k}} = \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} = -\frac{e}{\hbar}[\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \dot{\boldsymbol{r}} \times \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)]$$

$$\dot{\boldsymbol{r}} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) - \dot{\boldsymbol{k}} \times \boldsymbol{\Omega}_n(\boldsymbol{k})$$

If $\mathcal{A}_n = 0$

$$\nabla_{\boldsymbol{r}} \cdot \dot{\boldsymbol{r}} + \nabla_{\boldsymbol{k}} \cdot \dot{\boldsymbol{k}} = -\frac{e}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}} \cdot [\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)]$$

$$= -\frac{e}{\hbar}[\nabla_{\boldsymbol{k}} \times \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})] \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = -\frac{e}{\hbar}[\nabla_{\boldsymbol{k}} \times \nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_n(\boldsymbol{k})] \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = 0$$

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

☞ 有外场时，即使系统处于平衡态，漂移项也不为零
$\Rightarrow$ 漂移项驱动系统偏离平衡态

$\mathcal{A}_n \neq 0$ 时的漂移项

"*Boltzmann equation approach to anomalous transport in a Weyl metal*", Kim *et. al.*, PRB **89**, 195137 (2014)

$$\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) \qquad \boldsymbol{\Omega}_n(\boldsymbol{k}) = \nabla_{\boldsymbol{k}} \times \mathcal{A}_n(\boldsymbol{k})$$

$$\dot{\boldsymbol{k}} = \boldsymbol{F} = -\frac{e}{\hbar}[\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \dot{\boldsymbol{r}} \times \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)]$$

$$\dot{\boldsymbol{r}} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) - \dot{\boldsymbol{k}} \times \boldsymbol{\Omega}_n(\boldsymbol{k})$$

$$\dot{\boldsymbol{r}} - \frac{e}{\hbar}(\dot{\boldsymbol{r}} \times \boldsymbol{B}) \times \boldsymbol{\Omega}_n = \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) + \frac{e}{\hbar}\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{\Omega}_n$$

$$\dot{\boldsymbol{k}} - \frac{e}{\hbar}(\dot{\boldsymbol{k}} \times \boldsymbol{B}) \times \boldsymbol{\Omega}_n = -\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar} - \frac{e}{\hbar}\boldsymbol{v}_n \times \boldsymbol{B}$$

☞ $\dot{\boldsymbol{r}}, \dot{\boldsymbol{k}}$ 中都包含 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{\Omega}_n \Longrightarrow \nabla_{\boldsymbol{k}} \cdot \dot{\boldsymbol{k}}$ 中会包含 $\nabla_{\boldsymbol{k}} \cdot \boldsymbol{\Omega}_n(\boldsymbol{k})$

$$\nabla_{\boldsymbol{k}} \cdot \boldsymbol{\Omega}_n = \nabla_{\boldsymbol{k}} \cdot [\nabla_{\boldsymbol{k}} \times \mathcal{A}_n(\boldsymbol{k})] \propto \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0)$$ ☞Weyl Semimetal

$$\partial_t f|_{drift} \propto \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{B}\ f\ \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0) + \cdots$$

☞ 在正常的 Boltzmann 方程的基础上额外增加了"源"或"漏"。

碰撞项

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{scatt} = \sum_{\boldsymbol{k}'}\Big\{P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[1-f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)]f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}',t) - P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})[1-f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}',t)]f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\Big\}$$

$$= \int d\boldsymbol{k}'\Big\{P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[1-f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)]f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}',t) - P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})[1-f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}',t)]f_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\Big\}$$

$P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$ 是粒子从 $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}')$ 到 $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$ 的跃迁几率。第一项是从处于 $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}')$ 的态经过碰撞后变为 $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$ 的几率；第一项是从处于 $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$ 的态经过碰撞后变为 $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}')$ 的几率。这里考虑了 Pauli 不相容原理。

平衡态时的散射项

没有外场驱动只有散射项时

- 系统处于非平衡态会自动恢复平衡态
  $\Rightarrow$ 散射使得系统恢复平衡
- 达到平衡态之后，不会自动偏离平衡态
  $\Rightarrow$ 平衡时，散射项不改变分布函数

$$f_n^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t) = f_0[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})] = \frac{1}{e^{[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})-\mu]/k_BT}+1}$$

$$\left.\frac{\partial f_n}{\partial t}\right|_{scatt} = 0 \quad \Leftarrow \quad \text{细致平衡}$$

$$P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[1-f_n^{(0)}(\boldsymbol{k}')]f_n^{(0)}(\boldsymbol{k}) = P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})[1-f_n^{(0)}(\boldsymbol{k})]f_n^{(0)}(\boldsymbol{k}')$$

$$P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')e^{[\varepsilon_n(\boldsymbol{k}')-\mu]/k_BT} = P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})e^{[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})-\mu]/k_BT}$$

$$P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}') = P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})e^{[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})-\varepsilon_n(\boldsymbol{k}')]/k_BT}$$

$$P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}') = P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) \quad \Leftarrow \quad \text{弹性散射：}\ \varepsilon_n(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_n(\boldsymbol{k}')$$

Chapman-Enskog 展开

- 漂移项：外场驱动使得系统偏离平衡态，线性，$\propto \lambda$
- 碰撞项：恢复平衡，非线性

$$f_n = f_n^{(0)} + f_n^{(1)} \boxed{\propto \lambda} + f_n^{(2)} \boxed{\propto \lambda^2} + f_n^{(3)} \boxed{\propto \lambda^3} + \cdots$$

$$\left.\frac{\partial f_n}{\partial t}\right|_{drift} = \hat{D}[f_n] = \hat{D}[f_n^{(0)}] \boxed{\propto \lambda} + \hat{D}[f_n^{(1)}] \boxed{\propto \lambda^2} + \hat{D}[f_n^{(2)}] \boxed{\propto \lambda^3} + \cdots$$

$$\left.\frac{\partial f_n}{\partial t}\right|_{scatt} = \hat{S}[f_n] = \hat{S}_0[f_n^{(0)}] \quad \boxed{\propto \lambda^0 = 0} + \hat{S}_1[f_n^{(0)}, f_n^{(1)}] \boxed{\propto \lambda^1}$$

$$+ \hat{S}_2[f_n^{(0)}, f_n^{(1)}, f_n^{(2)}] \boxed{\propto \lambda^2} + \hat{S}_3[f_n^{(0)}, f_n^{(1)}, f_n^{(2)}, f_n^{(3)}] \boxed{\propto \lambda^3} + \cdots$$

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

$$\frac{\partial f_n^{(1)}}{\partial t} = \hat{D}[f_n^{(0)}] + \hat{S}_1[f_n^{(0)}, f_n^{(1)}] \qquad \boxed{\propto \lambda^1}$$

$$\frac{\partial f_n^{(2)}}{\partial t} = \hat{D}[f_n^{(1)}] + \hat{S}_2[f_n^{(0)}, f_n^{(1)}, f_n^{(2)}] \qquad \boxed{\propto \lambda^2}$$

$\cdots$

弛豫时间近似

碰撞项是 Boltzmann 方程中最复杂的因素，因此常常需要采用不同的近似才能解出方程。考虑到碰撞项是使得系统恢复到平衡态，因此一个最简单、应用最广泛的近似是弛豫时间近似。

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

其中 $f_n^{(0)}$ 是平衡时的 Fermi-Dirac 分布函数；$\tau_n(\boldsymbol{k})$ 是弛豫时间，依赖于电子的波矢 / （准）动量。

$\tau_n(\boldsymbol{k})$ 的物理意义可以从下面这个模型理解。假设从 $t = 0$ 时刻开始撤除外场，那么系统在碰撞项作用下回复平衡态，在弛豫时间近似下，

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

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

弛豫时间近似

因此弛豫时间近似就是假设碰撞促使对平衡分布的偏差是以指数的形式消失，分布函数大体上在 $\tau_n(\boldsymbol{k})$ 时间内回复到平衡状态。

散射越强、越频繁，回复平衡越快，弛豫时间越短。因此弛豫时间可以大体上看成是发生两次散射的平均间隔。

直流电导率

我们先考虑最简单的直流电导率。驱动项是空间均匀的电场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{E}$，$\dot{\boldsymbol{k}}=\boldsymbol{F}/\hbar=-e\boldsymbol{E}/\hbar$。假设分布函数也是空间均匀的，$\nabla_{\boldsymbol{r}} f_n=0$。在驰豫时间近似下，Boltzmann 方程简化为

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

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

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

$f_n^{(1)}\propto E$，$f_n^{(2)}\propto E^2\cdots$，

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

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

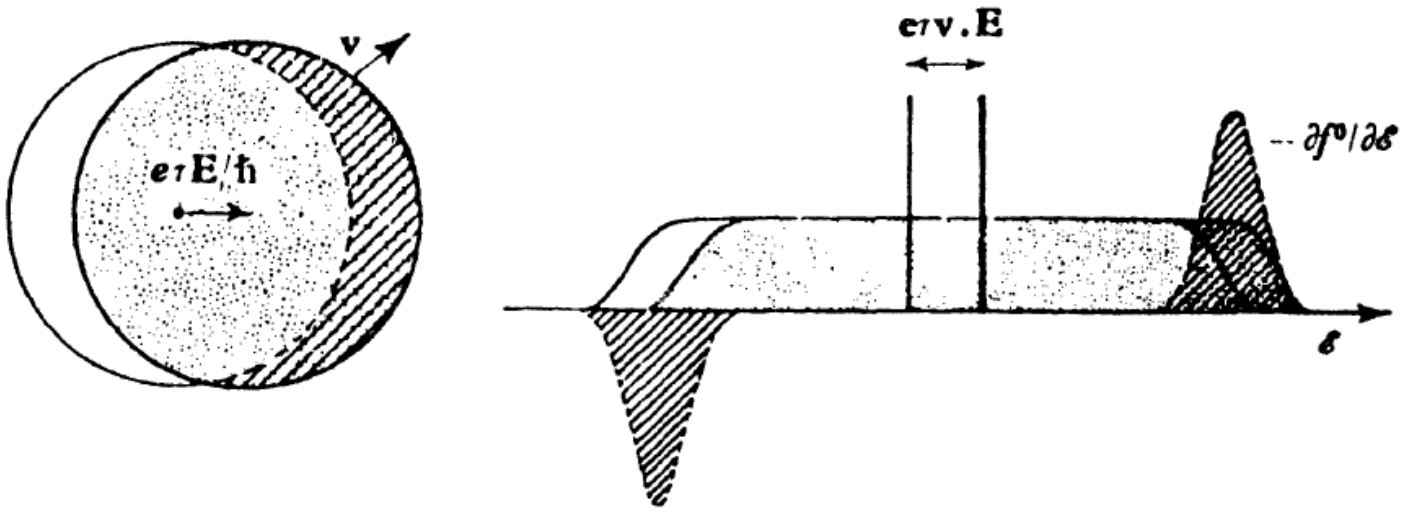
$$\cdots$$

直流电导率：分布函数

在线性输运区间，只需要考虑电场的一阶项

$$
\begin{aligned}
f_n^{(1)} &= \frac{e\tau_n(\boldsymbol{k})}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_n^{(0)} \\
&= \frac{e\tau_n(\boldsymbol{k})}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_n(\boldsymbol{k})\frac{\partial f_0[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})]}{\partial\varepsilon} \\
&= e\tau_n(\boldsymbol{k})\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})\frac{\partial f_0[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})]}{\partial\varepsilon}
\end{aligned}
$$

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



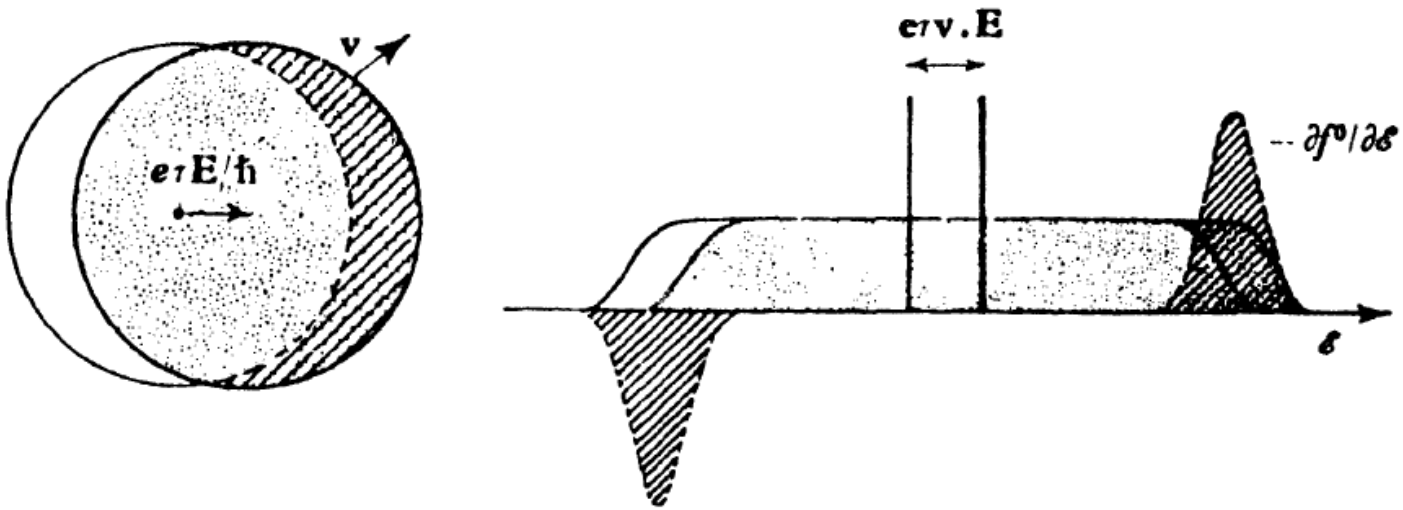
直流电导率：分布函数

在线性输运区间，只需要考虑电场的一阶项

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

位移 Fermi 分布，$\boldsymbol{k} \Longrightarrow \boldsymbol{k} + e\boldsymbol{E}\tau_n(\boldsymbol{k})/\hbar$

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



直流电导率：分布函数

直流电导

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

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

$$\overleftrightarrow{\sigma}_n = -e^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \tau_n(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$$

$$= -e^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \tau_n(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) \frac{\partial f_0[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})]}{\partial \varepsilon}$$

$$= \int d\varepsilon\, e^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\boldsymbol{k})] \tau_n(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) \frac{-\partial f_0[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})]}{\partial \varepsilon}$$

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

直流电导率：分布函数

直流电导

$$\overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon) = e^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \tau_n(\boldsymbol{k})\, \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})\, \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\boldsymbol{k})]$$

$$= e^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_n(\boldsymbol{k})\, \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})\, \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\boldsymbol{k})] \cdots$$

$$\Rightarrow \int \oint_{\varepsilon_n(\boldsymbol{k})=\varepsilon} \frac{dS_{\boldsymbol{k}} dk_\perp}{(2\pi)^3}$$

$$= e^2 \oint_{\varepsilon_n(\boldsymbol{k})=\varepsilon} \frac{dS_{\boldsymbol{k}}}{(2\pi)^3} \frac{\tau_n(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})}{|\nabla_{\boldsymbol{k}} \varepsilon_n(\boldsymbol{k})|}$$

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

各向同性时：

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

各向同性材料

在各向同性的带顶或者带底中，$\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) = \hbar\boldsymbol{k}/m^*$

$$\overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon) = \frac{e^2}{3} g(\varepsilon_F) v_F^2 \tau_n(\varepsilon_F)$$

$$= \frac{ne^2\tau_F}{m^*}$$

$$= ne\mu$$

和 Drude 模型结果相同，只是用有效质量取代电子质量

$\mu = e\tau_F/m^*$，迁移率。

强弱简并情况

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

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

  - ☞ 可以用 Fermi 面上态密度判断导电性
  - ☞ Fermi 面越大，导电性越好
- 半导体半导体中，弱简并极限：

$$f_0\simeq e^{-(\varepsilon-\mu)/k_BT}$$

$$-\partial f_0/\partial\varepsilon=\frac{f_0}{k_BT}$$

$$\overleftrightarrow{\sigma}_n=\int\overleftrightarrow{\sigma}(\varepsilon)e^{-(\varepsilon-\mu)/k_BT}d\frac{\varepsilon}{k_BT}$$

扩散和热导率

同时存在电场、浓度（化学势）梯度和温度梯度时：局部平衡

$$f_n^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) = \frac{1}{e^{[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})-\mu(\boldsymbol{r})]/k_BT(\boldsymbol{r})}+1}$$

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

保留到 $\nabla_{\boldsymbol{r}}\mu$，$\nabla_{\boldsymbol{r}}T$ 和 $\boldsymbol{E}$ 的一次方项，稳定时

$$0 = -\boldsymbol{v}_n\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}} f_n^{(0)} - \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_n^{(0)} - \frac{f_n^{(1)}}{\tau_n}$$

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

扩散

只有浓度梯度和外电场时

$$f_n^{(1)} = e\tau_n \boldsymbol{v}_n \cdot \tilde{\boldsymbol{E}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \Leftarrow \tilde{\boldsymbol{E}} = \boldsymbol{E} + \nabla_{\boldsymbol{r}} \mu / e$$

$$\boldsymbol{J} = \overleftrightarrow{\sigma}_n \tilde{\boldsymbol{E}} = \overleftrightarrow{\sigma}_n [\nabla_{\boldsymbol{r}} (\mu/e) + \boldsymbol{E}] = \frac{1}{e} \overleftrightarrow{\sigma}_n \frac{\partial \mu}{\partial n} \nabla_{\boldsymbol{r}} n + \overleftrightarrow{\sigma}_n \boldsymbol{E}$$

$$= e \overleftrightarrow{D}_n \nabla_{\boldsymbol{r}} n + \overleftrightarrow{\sigma}_n \boldsymbol{E}$$

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

Einstein 关系

各向同性 $\sigma = ne\mu_{mobility}$,

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

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

扩散

☞ 强简并极限：$\mu \simeq \varepsilon_F \propto n^{2/3}$

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

☞ 弱简并极限：$\frac{\mu}{k_B T} = \ln \frac{N}{z}$

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

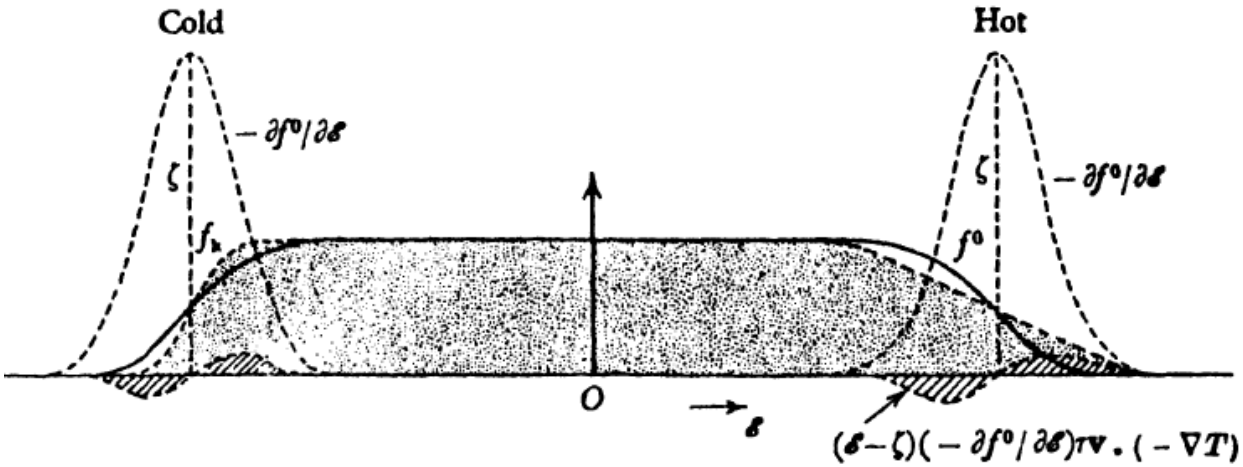
☞ 有多种载流子时

$$\boldsymbol{J} = eD_e \boldsymbol{\nabla_r} n_e + n_e e\mu_e - eD_h \boldsymbol{\nabla_r} n_h + n_h e\mu_h$$

热导率：分布函数

只有温度梯度时 Boltzmann 方程的解

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



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

热导率

$$\boldsymbol{J} = \sum_{\boldsymbol{k}} (-e)\boldsymbol{v}_n f_n = e^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{v}_n \boldsymbol{v}_n \cdot \left[\tilde{\boldsymbol{E}} + \frac{\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) - \mu}{eT} \nabla_{\boldsymbol{r}} T\right]\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)$$

$$= \overleftrightarrow{\sigma}_n^{(0)} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}} + \overleftrightarrow{\sigma}_n^{(1)} \frac{\nabla_{\boldsymbol{r}} T}{eT} = \overleftrightarrow{L}_{11} \tilde{\boldsymbol{E}} + \overleftrightarrow{L}_{12} \frac{-\nabla_{\boldsymbol{r}} T}{T}$$

$$\boldsymbol{J}_Q = \sum_{\boldsymbol{k}} [\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) - \mu] \boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k}) f_n$$

$$= -\frac{\overleftrightarrow{\sigma}_n^{(1)}}{e} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}} - \frac{\overleftrightarrow{\sigma}_n^{(2)}}{e^2} \cdot \frac{\nabla_{\boldsymbol{r}} T}{T} = \overleftrightarrow{L}_{21} \tilde{\boldsymbol{E}} + \overleftrightarrow{L}_{22} \frac{-\nabla_{\boldsymbol{r}} T}{T}$$

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

Onsager 关系

$$\boldsymbol{J} = \overleftrightarrow{L}_{11}\boldsymbol{E} + \overleftrightarrow{L}_{12}\frac{-\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}T}{T}$$

$$\boldsymbol{J}_Q = \overleftrightarrow{L}_{21}\boldsymbol{E} + \overleftrightarrow{L}_{22}\frac{-\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}T}{T}$$

$$\overleftrightarrow{L}_{12} = \overleftrightarrow{L}_{21}$$

Onsager 关系

更加一般的结果：广义力 F_i，广义流 J_i，如果熵产生率 $\frac{d_i S}{dt} = \sum_i J_i F_i$，那么线性效应系数 $J_i = \sum_i L_{ij} F_j$ 有对称关系：$L_{ij} = L_{ji}$。$\Leftarrow$ 时间反演对称的结果。

例如：不同方向的电阻率 $\rho_{ij} = \rho_{ji}$。

Onsager-Casmir 关系：$L_{ij}(\boldsymbol{B}) = L_{ji}(-\boldsymbol{B})$。

$$\rho_{xx}(B) = \rho_{xx}(-B) = \rho_{xx}(0) + \Delta\rho\ B^2$$

$$\rho_{xy}(B) = \rho_{yx}(-B) = R_H B$$

热导率

强简并（金属或者低温下的非本征半导体），

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{k_B T} f_0(\varepsilon)[1 - f_0(\varepsilon) \simeq \delta(\varepsilon - \mu) \simeq \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$$

$$\overleftrightarrow{\sigma}^{(0)} \simeq \overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon_F) \quad = \overleftrightarrow{L}_{11}$$

$$\overleftrightarrow{\sigma}^{(1)} = \int d\varepsilon\ (\varepsilon - \mu)\, \sigma_n(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)$$

$$= \int d\varepsilon\ (\varepsilon - \mu)[\sigma_n(\mu) + \sigma_n'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \cdots]\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)$$

$$\simeq \overleftrightarrow{\sigma}_n'(\varepsilon_F)\frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} \quad = -e\overleftrightarrow{L}_{12} = -e\overleftrightarrow{L}_{21}$$

$$\overleftrightarrow{\sigma}^{(2)} = \int d\varepsilon\ (\varepsilon - \mu)^2\, \sigma_n(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)$$

$$\simeq \overleftrightarrow{\sigma}_n(\varepsilon_F)\frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} \quad = -e^2 T\overleftrightarrow{L}_{22}$$

热导率

只有外加电场，

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

纯热流 $\boldsymbol{J} = 0$，$\tilde{\boldsymbol{E}} = \overleftrightarrow{L}_{11}^{-1} \overleftrightarrow{L}_{12} \dfrac{\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} T}{T}$，

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

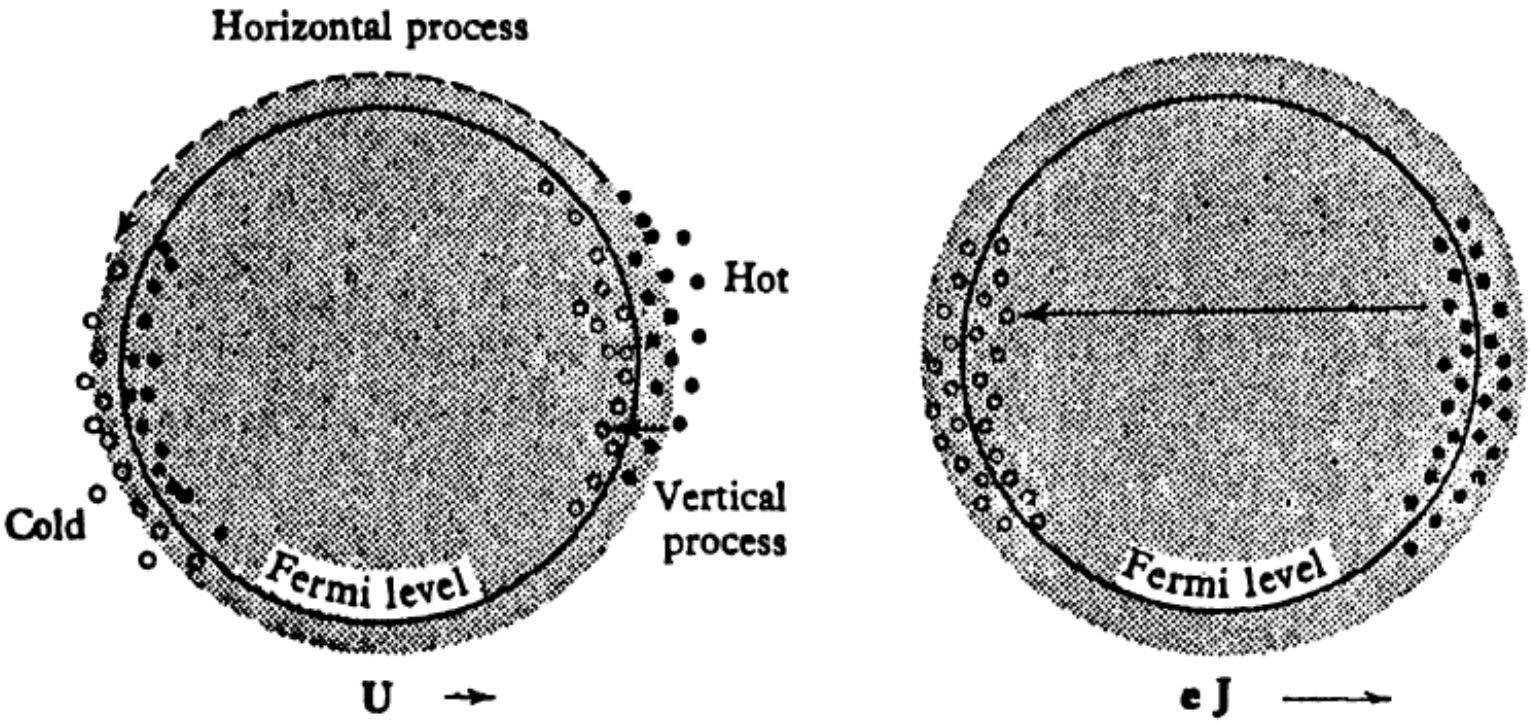
$$\overleftrightarrow{\kappa} = \frac{1}{T}[\overleftrightarrow{L}_{22}\boxed{\propto T} - \overleftrightarrow{L}_{21}\boxed{\propto T^2}\overleftrightarrow{L}_{11}^{-1}\overleftrightarrow{L}_{12}\boxed{\propto T^2}]$$

$$\simeq \overleftrightarrow{L}_{22} \simeq \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2} \overleftrightarrow{\sigma}_n$$

各向同性时，$\overleftrightarrow{\sigma} = \sigma \overleftrightarrow{I}$，$\overleftrightarrow{\kappa} = \kappa \overleftrightarrow{I}$，

- Wiedemann-Franz 定律：$L = \dfrac{\kappa}{T\sigma} = \dfrac{\pi^2}{3}\left(\dfrac{k_B}{e}\right)^2$　　Lorenz 系数
- 推导 Weidemann-Franz 定律时假设对电和热输运具有相同的驰豫时间。

弹性散射和非弹性散射



- 电荷输运：主要贡献是 $\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})$ 改变比较大的散射
  - ☞ 小角度的散射不重要
- 热输运：主要贡献是 $[\varepsilon_n(\boldsymbol{k})-\mu]\boldsymbol{v}_n(\boldsymbol{k})$ 改变比较大的散射
  - ☞ 小角度的非弹性散射可能起重要作用

☞ 当非弹性散射重要时（温度在 Θ_D 以下），Weidemann-Franz 定律不成立，Lorenz 系数会随温度改变而改变

热电效应

Zeebeck 效应：温差导致电场 / 电压差

$$\boldsymbol{J} = L_{11}\boldsymbol{E} + L_{12}\frac{-\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}T}{T}$$

$$\boldsymbol{J}_Q = L_{21}\boldsymbol{E} + L_{22}\frac{-\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}T}{T}$$

$$0 = \boldsymbol{J} \Rightarrow$$

$$\boldsymbol{E} = L_{11}^{-1}L_{12}\frac{-\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}T}{T} = \epsilon\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}T$$

$$V = \int \boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{r} = \epsilon\Delta T$$

ϵ 的意义：只有电场时

$$\boldsymbol{J} = L_{11}\boldsymbol{E}$$

$$\boldsymbol{J}_Q = -L_{21}\boldsymbol{E} = T\left[\frac{-L_{21}L_{11}^{-1}}{T}\right]L_{11}\boldsymbol{E} = T\epsilon\boldsymbol{J}$$

$$\boldsymbol{J}_Q = T\boldsymbol{J}_S \Rightarrow \boldsymbol{J}_S = \epsilon\boldsymbol{J}$$

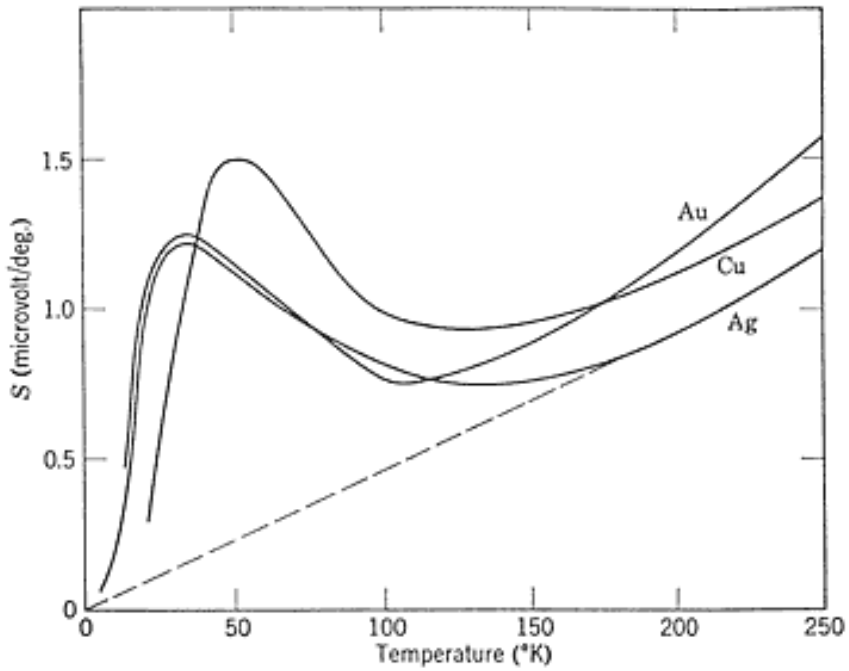
$\Rightarrow \epsilon$ 是单位电流携带的熵 $\Rightarrow$ 超导体没有热电效应

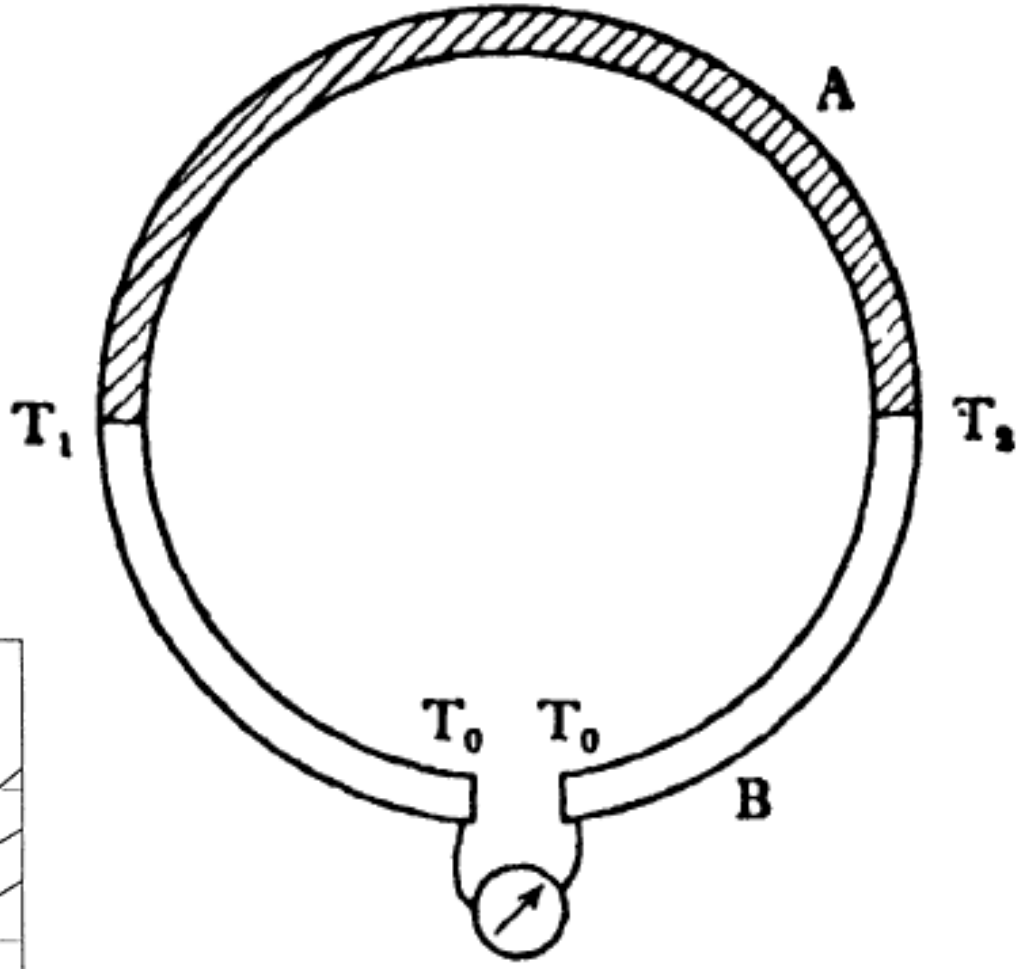
Seebeck 效应

- 热电偶温度计
- 发电
- Seebeck 系数

$$\epsilon = \frac{L_{11}^{-1} L_{12}}{T}$$

$$= \frac{-\pi^2 k_B T}{3e} \frac{\sigma'(\varepsilon_F)}{\sigma(\varepsilon_F)}$$





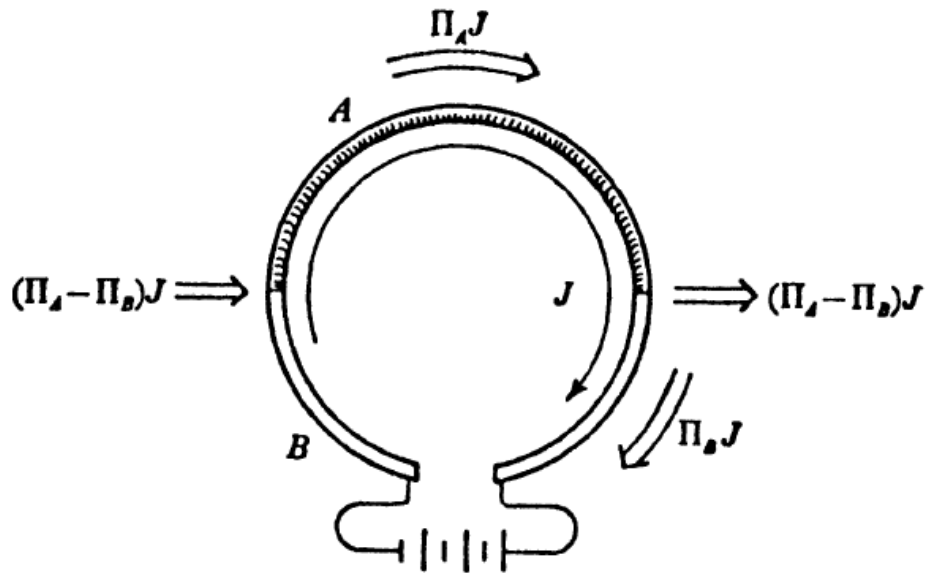
Seebeck 效应的测量
Ziman, Fig. 128

Peltier 效益

Peltier 效应：电流通过不同导体界面上产生的热

$$\boldsymbol{J}_Q = T\epsilon_A \boldsymbol{J} - T\epsilon_B \boldsymbol{J} = T(\epsilon_A - \epsilon_B)\boldsymbol{J} = \Pi_{AB}\boldsymbol{J}$$

☞ 可吸热或者放热；改变电流方向可以改变热流方向
☞ 集制冷、制热于一体



Peltier 效益
Ziman, Fig. 129

Matthiessen 定则

不同散射机制对电导贡献不同，当散射不是特别强的时候，不同散射之间没有关联，不同散射机制可以简单叠加。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{ph}} + \cdots$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{ne^2\tau} = \frac{m^*}{ne^2\tau_{imp}} + \frac{m^*}{ne^2\tau_{ph}}$$

$$= \rho_{imp} + \rho_{ph}$$

电离杂质导致的 ρ_{imp} 和温度变化关系不大；低温下（$T \ll \Theta_D$）声子导致 $\rho_{ph} \propto T^5$；高温下（$T \gg \Theta_D$）$\rho_{ph} \propto T$。

杂质散射

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{scatt} = \sum_{\boldsymbol{k}'}\Big\{P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[1-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)]f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}',t) - P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})[1-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}',t)]f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\Big\}$$

$$\mathcal{H}_I = \sum_{I=1}^{N_{imp}} u(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_I) = \sum_I \sum_q u(\boldsymbol{q}) e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_I)}$$

$$P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\psi_{n\boldsymbol{k}'}|\mathcal{H}_I|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle|^2\delta(\varepsilon_{n\boldsymbol{k}'}-\varepsilon_{n\boldsymbol{k}}) = P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$$

$$\simeq \frac{2N_{imp}\pi}{\hbar}u^2(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\delta(\varepsilon_{n\boldsymbol{k}'}-\varepsilon_{n\boldsymbol{k}})$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{scatt} = \sum_{\boldsymbol{k}'} P(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})[f(\boldsymbol{k}')-f(\boldsymbol{k})]$$

$$= \frac{2\pi N_{imp}}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{k}'} u^2(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})[f^{(1)}(\boldsymbol{k}')-f^{(1)}(\boldsymbol{k})]\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}'}-\varepsilon_{\boldsymbol{k}})$$

杂质电导

$$0 = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{drift} + \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{scatt}$$

$$= \frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f^{(0)} - \frac{2\pi N_{imp}}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{k}'} u^2(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})[f^{(1)}(\boldsymbol{k}) - f^{(1)}(\boldsymbol{k}')]\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}'} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}$$

各向同性 $\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f^{(0)} = e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}$,

假设 $f^{(1)}(\boldsymbol{k}) = e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\tau_{imp}(\varepsilon)\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}$,

$$\frac{\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}}{\tau_{imp}(\boldsymbol{k})} = \frac{2\pi N_{imp}}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{k}'} u^2(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\boldsymbol{E}\cdot(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'})\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}'} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}})$$

各向同性时

$$\frac{1}{\tau_{imp}(\varepsilon)} = \frac{2\pi N_{imp}}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{k}'} u^2(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})[1-\cos\theta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}]\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}'} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}})$$

☞ 输运的弛豫时间和粒子寿命不同，小角度散射不重要

杂质电导

各向同性时

$$\frac{1}{\tau_{imp}(\varepsilon)} = \frac{2\pi N_{imp}}{\hbar}\int \frac{k'^2 dk' d\Omega_{\boldsymbol{k}'}}{(2\pi)^3} u^2\left[k', \sqrt{2(1-\cos\theta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}})}\right] \times [1-\cos\theta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}]\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}'}-\varepsilon_{\boldsymbol{k}})$$

$$= \frac{2\pi N_{imp}}{\hbar}\int \frac{d\Omega}{(2\pi)^3}\frac{k^2}{|\partial\varepsilon/\partial k|}\Big|_{\varepsilon} u^2(\varepsilon,\theta)[1-\cos\theta]$$

☞ 输运的弛豫时间和粒子寿命不同，小角度散射不重要

各项异性的情况

$$f^{(1)}(\boldsymbol{k}) = f(\varepsilon(\boldsymbol{k}),\theta_{\boldsymbol{k}},\phi_{\boldsymbol{k}}) = \sum_{lm} f^{(1)}_{lm}(\varepsilon)Y_{lm}(\theta_{\boldsymbol{k}},\phi_{\boldsymbol{k}})$$

计算复杂很多

声子散射

Bloch 的结果：假设声子处于平衡态

$$H_{ph} = \sum_l [v(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{u}_l) - v(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l)]$$

$$P(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}) = \sum_{\lambda \boldsymbol{q} \boldsymbol{G}} |M_{\boldsymbol{q}\lambda}|^2 \delta(\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q} + \boldsymbol{G})$$

$$\times [n_{\boldsymbol{q}\lambda} \delta(\varepsilon_{n\boldsymbol{k}'} - \varepsilon_{n\boldsymbol{k}} - \hbar\omega_{\lambda\boldsymbol{q}})$$

$$+ (n_{\boldsymbol{q}\lambda} + 1)\delta(\varepsilon_{n\boldsymbol{k}'} - \varepsilon_{n\boldsymbol{k}} + \hbar\omega_{\lambda\boldsymbol{q}})]$$

正常过程 $\boldsymbol{G} = 0$，用弹性散射近似：

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \propto \int n_{\boldsymbol{q}\lambda}(1 - \cos\theta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}}) \frac{d^3q}{(2\pi)^3}$$

$$\propto \int_0^\infty \frac{1}{e^{\hbar v_s q/k_B T} - 1}(1 - \cos\theta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}}) q^2 dq$$

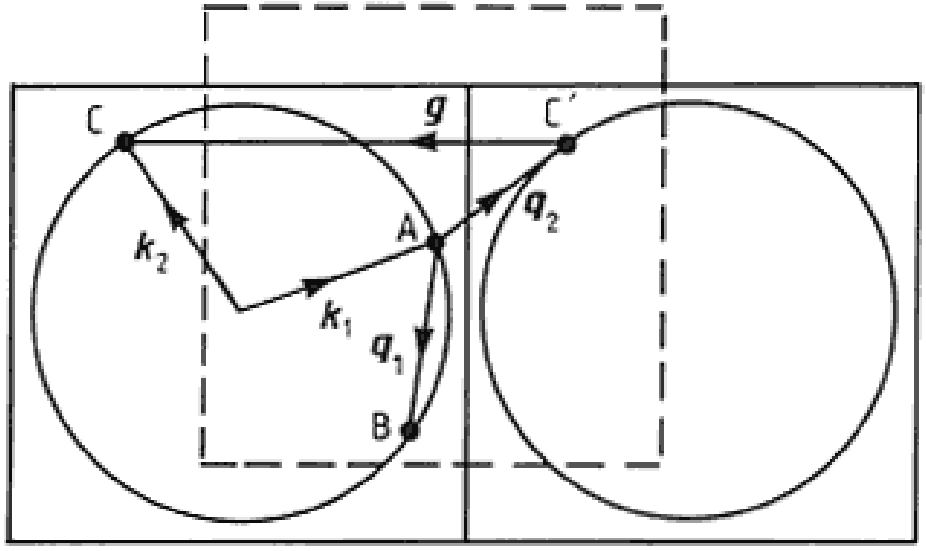
$$\propto \int_0^\infty \frac{1}{e^{\hbar v_s q/k_B T} - 1} \frac{q^2}{k_F^2} q^2 dq \propto \begin{cases} T^5 & T \ll \Theta_D \\ T & T \gg \Theta_D \end{cases}$$

声子散射：U-过程

Umklapp 过程 $\boldsymbol{G} \neq 0$

$$\boldsymbol{q}_m = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} - \boldsymbol{G}$$

$$\frac{1}{\tau_U} \propto n(\boldsymbol{q}_m) \propto e^{-\hbar\omega \boldsymbol{q}_m / k_B T}$$



Boltzmann 方程的局限性

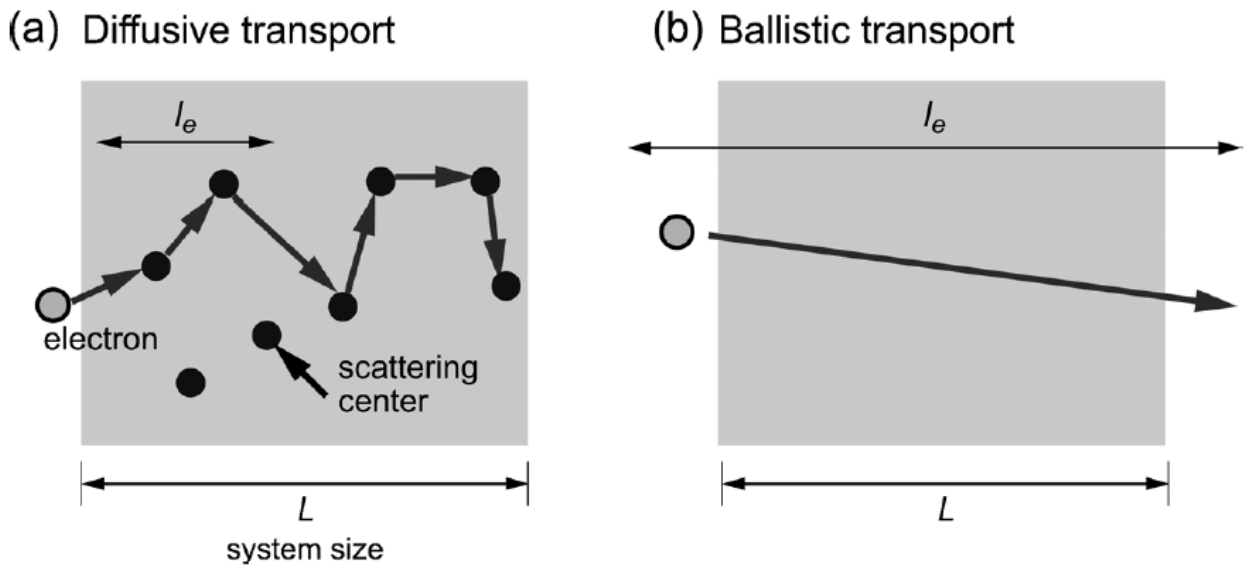
- 粒子性占主导，在扩散极限成立：$L \gg l$，l_w
  样品尺寸远大于平均自由程和相干长度

$$I = JAE = \sigma A \frac{U}{L} = \frac{UA}{\rho L} = \frac{U}{R} = GU$$

$$R = \frac{1}{G} = \frac{\rho L}{A} = \frac{L}{\sigma A}$$

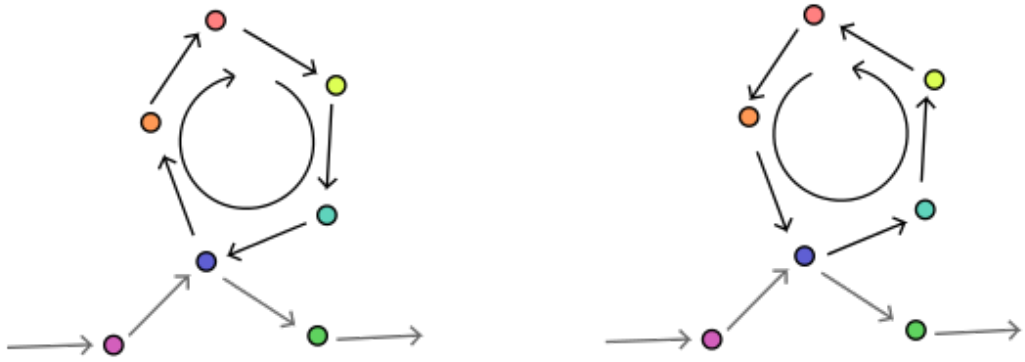
粒子经过多次散射通过样品，散射之间没有任何关联

☞ 散射次数 $\propto L$ ☞ $R \propto L$。



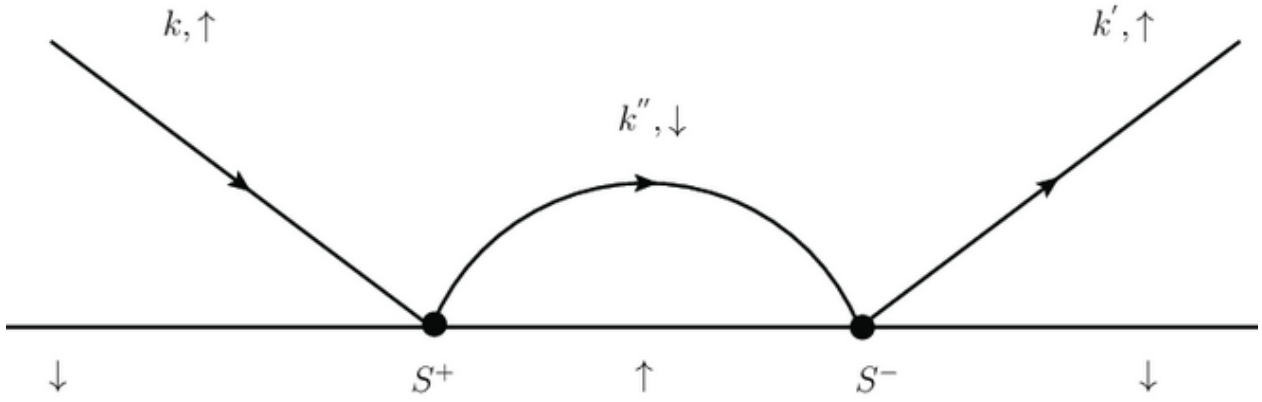
Boltzmann 方程的局限性

- 粒子性占主导，在扩散极限成立：$L \gg l$，l_w
  样品尺寸远大于平均自由程和相干长度
- 散射之间没有关联
  - 弱局域化 ☞ 不同杂质散射形成一个回路



Boltzmann 方程的局限性

- 粒子性占主导，在扩散极限成立：$L \gg l$，l_w
  样品尺寸远大于平均自由程和相干长度
- 散射之间没有关联
  - 弱局域化 ☞ 不同杂质散射形成一个回路
  - Kondo 效应 ☞ 磁性杂质的高阶散射的相干叠加



Boltzmann 方程的局限性

- 粒子性占主导，在扩散极限成立：$L \gg l$，l_w
  样品尺寸远大于平均自由程和相干长度
- 散射之间没有关联
  - 弱局域化 ☞ 不同杂质散射形成一个回路
  - Kondo 效应 ☞ 磁性杂质的高阶散射的相干叠加