固体的输运性质

庞海

2010. 09. 09

Contents

0.1 引言

固体输运性质一般指固体在外场下的载流性质——例如导电，导热，Hall效应等都属于输运性质。

这些性质与载流子本身及其所处的环境有关，因此研究输运性质一方面有很强的实际意义驱动，另一方面对于了解物质结构与物性也是十分必要的。

这次讨论班就对输运理论的传统部分进行一个综述。

我们把视线集中在导热和导电的问题上。以下谈到的输运二字除了特别指出以外，均指导电导热。

本综述大致分成几个部分：

（1）基于非平衡热力学的唯象理论。

（2）基于平衡态统计力学的自由电子模型——经典Drude模型和量子Sommerfeld模型。

（3）基于非平衡统计力学的Boltzman方程——包括各种近似下的解。

宏观的正常输运（没有外磁场）问题已经在上世纪80年代发展的较为成熟。

现代的发展趋势基本上有几个方面：

（1）低维，微尺度：这两方面的研究都带着强烈的实用主义色彩，因为芯片和记录介质都是这样的系统

（2）低温：主要指超导体性质的研究

（3）强磁场：量子Hall效应

本文中不涉及这部分新鲜内容，而只关注固体的导电导热。

Chapter 1

唯象理论——输运现象的一般公式

纯唯象理论就是基于实验定律的理论，而不涉及微观机制，如热力学。是知其然不知其所以然的'前科学'。

唯象理论的优点：自洽、不易出错；

缺点：不能解释实验定律本身并给出新的预言

固体的输运性质也有一套漂亮的唯象理论，现在来简要叙述其最重要的结果。

固体输运性质主要由内部的流决定！

唯象输运理论的出发点：三个基本传导定律和热力学定律：

（1）在导体中，外加电场会导致一个电流（假设整个导体处在热平衡）

在导电固体中，电场通常足够的弱，因此流和外场应满足Ohm's 定律

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = -\sigma \nabla \varphi \tag{1.1}$$

其中σ是电导张量。电流是电势梯度（电场强度）的线性响应。

（2）单一的温度梯度会导致热流（无外电场和密度差情况）

对于温度梯度，同样的有：对温度扰动的响应——热流强度——正比于推动力——温度梯度，Fourier传热公式：

$$\mathbf{j}_Q = -\lambda \nabla T \tag{1.2}$$

这里λ是热导系数张量。

（3）密度不均匀会导致扩散。同样如果粒子分布不均匀，密度梯度会导致一个粒子流动（菲克第一定律）

$$\mathbf{j}_n = -D \nabla n \tag{1.3}$$

其中D是扩散系数张量。

上面的三个定律实质上在假设：流的强度正比于势的梯度。

以上三个定律都是线性响应，在弛豫过程中线性响应是比较好的近似，也与实验结果有较高精度的符合。

Remark 1 *弛（放松）豫（安乐）过程（relaxation process）：在均匀且恒定的外部条件制约下，当热力学系统对平衡态稍有偏离时，分子间的相互作用会使之向平衡态趋近。这样的过程成为弛豫。由于热力学是多参数系统，因此对平衡态可以由不同形式的偏离，但是可以分为两类，一类是对分布的偏离：如速度分布偏离Maxwell分布等，这类分布可以很快的回复；另一类是，宏观量分布的不均匀（存在梯度），这类回复的比较慢，且不同参数的弛豫时间不尽相同。因此在唯象参数的引入上要多加斟酌。*

例如在后面我们会看到，将弛豫时间解释为粒子的平均碰撞时间是不合适的。当然唯象理论是不能给出任何支持或者反对的见解的。

事实上，当σ, λ, D是外场的函数的时候（通常是在外场梯度很大的时候，例如温度随空间变化变得很快，如声子散射的U过程就是非线性过程），就会出现复杂的非线性响应。在所有传导理论中都是如此——只有弱场才能取线性近似。

在此只以（1.1）、（1.2）、（1.3）为前提讨论问题。

从经典物理的知识知道：

电场也会导致一个热流（导体导电会发热）。

一个温度梯度也会产生一个电流（因为载流子包含电子）（温差电）

化学势随空间分布的时候，也会同时产生电流和热流。

这说明这些流的产生机制并不独立。

正常输运理论的一大成就就是给出这些流以及传导系数之间的关系。

事实上，从自由电子近似的结果就可以看到，这些与传导相关的系数都有简单的联系。

下面将利用热力学给出这些系数的关系。

1.1 局部熵产生率，流和驱动力

首先定义几个通量

热流密度（热通量）：单位时间通过单位截面的热流矢量$\mathbf{j}_Q$

类似的可以定义熵通量$\mathbf{j}_S$，电通量（电流密度）$\mathbf{j}$；和粒子通量$\mathbf{j}_n$，这些通量都是逐点定义的。他们都是矢量。

下面考虑一个在电场下的真实固体：内部既有热流又有电流。

根据热力学第一定律，对于可逆过程（这里假设了局部可逆）应该有

$$\delta Q \equiv T dS$$

因此流密度有如下关系：

$$\mathbf{j}_Q = T\mathbf{j}_S \tag{1.4}$$

电流与粒子流的关系是显然成立的

$$\mathbf{j} = -e\mathbf{j}_n \tag{1.5}$$

如果忽略形变（对固体$dV = 0$是比较好的近似），那么还有下面的关系

$$\begin{aligned} TdS &= dE - \mu dN \\ \Rightarrow T\mathbf{j}_S &= \mathbf{j}_E - \mu \mathbf{j}_n \end{aligned} \tag{1.6}$$

至此共有5个未知数，三个方程，至少还需要两个方程将其确定。

另外，粒子密度和流应该满足连续性方程（粒子数守恒）

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_n = 0 \tag{1.7}$$

另一个类似的对能量密度w和能流$\mathbf{j}_E$（功能原理）

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_E = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \tag{1.8}$$

类似的熵密度和熵流

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_S = \dot{s} \tag{1.9}$$

其中右面是局部熵产生。

利用前面的关系，$\dot{s}$为

$$\begin{aligned} \dot{s} &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial w}{\partial t} - \mu\frac{\partial n}{\partial t}\right) + \frac{\operatorname{div} \mathbf{j}_Q}{T} \\ &= \frac{1}{T}\left(\mathbf{E}\cdot\mathbf{j} - \operatorname{div}\mathbf{j}_E + \mu \operatorname{div}\mathbf{j}_n + \operatorname{div}\mathbf{j}_Q - \mathbf{j}_Q \cdot \frac{\nabla T}{T}\right) \\ &= \frac{1}{T}\left(\left(\mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e}\right)\cdot\mathbf{j} - \frac{\nabla T}{T}\cdot\mathbf{j}_Q\right) && (1.10) \\ &\equiv \frac{1}{T}\left(\mathbf{X}_e\cdot\mathbf{j} - \mathbf{X}_Q\cdot\mathbf{j}_Q\right) && (1.11) \end{aligned}$$

流前面乘的因子就称作流的驱动力（driving force），这个叫法很合理，如果两边对一定体积和时间积分，方程左面就是热量产生，右面就是该力作用下的做的总功。

如果除了电流和热流以外还有其他流流经系统，相应的驱动流，驱动力与熵产生的关系定义为

$$\dot{s} = \frac{1}{T}\sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i \tag{1.12}$$

这个定律看上去比较直观，在一定温度下，局部的驱动力做功都转化为热量。或者说热产生率等于驱动力对流做功。

公式（1.10）说明了，电流的驱动力不仅仅是电场$\mathbf{E}$，而是组合$\mathbf{E}+\frac{\nabla\mu}{e}$，如果电场是负标势梯度，那么

$$\mathbf{X}_e = -\nabla\left(\varphi - \frac{\mu}{e}\right) \tag{1.13}$$

即，驱动力不仅是静电势的梯度，而是静电化学势的梯度。换句话说，驱动电流的力除了静电力还有温度梯度和密度梯度。

同样，热流的驱动力不是$-\nabla T$，而是

$$\mathbf{X}_Q = -\frac{\nabla T}{T} \tag{1.14}$$

1.2 Onsager 关系

在实际材料中，绝大多数的固体输运现象中，流正比于驱动力（因为流是由几个驱动力驱动而成的，一般固体还没有各向异性到产生双折射效应的地步）

$$\mathbf{j}_i = \sum_j L_{ij}\mathbf{X}_j \tag{1.15}$$

根据不可逆热力学，线性近似下满足如下倒易关系

$$L_{ij}^{\alpha\beta} = L_{ij}^{\beta\alpha} \tag{1.16}$$

这个关系是'短时微观的时间反演不变性'（或者说存在局域平衡的存在性）的直接结论。这个结论的证明并不直接。

可以理解成在一个不可逆演化过程中，如果每个微小时间内都是可逆的那么就有这个关系成立

这个关系实际上是说：如果在体系中同时有几个流存在，并相互影响，那么$\mathbf{j}_a$流的驱动力X_a对$\mathbf{j}_b$流的影响恰好等于$\mathbf{j}_b$流驱动力X_b对$\mathbf{j}_a$流的影响。

有点像是作用力与反作用力的关系。

这是一个很不显然并且比较强烈的关系，也有书将其称为热力学第四定律

Onsager 也因此工作得到1968 年的Noble Prize。

关于这个关系的证明可以参见Reichl或者Pathria的统计物理书。

例：如果仅有热梯度和电场存在，那么只考虑电流和热流

$$\mathbf{j} = L_{11}\left(\mathbf{E}+\frac{\nabla\mu}{e}\right) + L_{12}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) \tag{1.17}$$

$$\mathbf{j}_Q = L_{21}\left(\mathbf{E}+\frac{\nabla\mu}{e}\right) + L_{22}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) \tag{1.18}$$

$$\Rightarrow L_{12} = L_{21} \tag{1.19}$$

通过Onsager倒易关系还可以得到一个直接而简单的结论：热导和电导系数都必须是对称张量。

另外根据热力学第二定律，L必须是正定的，以确保过程的不可逆性。

至此不可逆热力学最重要的关系和结论已经给出了。

Chapter 2

自由电子模型概述

下面通过统计力学的方法给出唯象系数的本质。

统计力学的任务就是要定义取平均值的严格的方法，通过这种方法从微观描述过渡到宏观描述，从而建立微观力学与宏观热力学之间的联系。

在统计之前必须建立一个微观机制——确定研究对象

固体理论研究对象基本上可以分成晶格（动力学）和电子两部分。

前者主要研究物质结构及其对称性和晶格振动。

后者本质上研究电子在复杂周期性势场和外场中的运动。这个更为重要。

2.1 自由电子近似

假设参与导电的只有电子，那么应该为多电子体系建立模型

第一层简化：把多体问题转化为单体。

单电子近似：假设其他电子和晶格的影响看做是所研究电子周为的有效的外场。也就是说还是将多体问题简化成单体问题研究，这种研究看似粗糙但曾取得了很大成功，单电子近似能解决的问题是很多的，如果在某种外场下，电子对外场的响应是一致的时候，单电子近似是非常好的近似。事实上固体的绝大部分理论都建立在单电子近似上。

单电子近似是短程相互作用的一个很好近似。

与其说单电子近似是某个具体近似，不如说是在处理相互作用时候的一种手段——假设电子在一个不动的背景场下运动（类似BO近似）。

单电子近似的实质：假设电子与背景的作用<<背景本身的惯性——多体和短程相互作用比较合理。

如用单电子近似处理电子偶素就不好，处理长程力就不好。只有在真正涉及多体问题的时候单电子近似才会失效。比如相变（短程作用变长程作用），再比如计算N个电子的基态偶素体系问题等等。

在单电子近似的基础之上，做的第二层简化

自由电子近似：假设金属中参与传导的电子都是自由电子——无相互作用并且不被晶格势场束缚。

这是一个及其神奇的近似，说它神奇是因为一个看上去就不正确的模型最终居然给出了许多正确的结论，这是令人费解的。因为简单估算就能够知道：

室温下电子的平均热波长：$\lambda = 40\,\mathrm{A}$

金属中的平均粒子间距：$d < 1\,\mathrm{A}$（用水的密度估计）

库仑相互作用强度：$2.304 \times 10^{-8} N = 10^{11}\,\mathrm{eV}\,/m$，如果乘以原子尺度，这个能量大致是$10\,\mathrm{eV}$，这太强了。

这样的体系怎么能假设是自由的呢？

（1）库仑相互作用：如果假设离子实和电子是混在一起的等离子体汤，他们之间有库伦相互作用，但整体呈电中性。在假设下解一个电子在周围环境中的静电势方程

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0} \tag{2.1}$$

利用整体中性条件，以及平均场近似等均匀性条件等可以解出

$$\varphi \propto \frac{e^{-\frac{r}{r_0}}}{r} \tag{2.2}$$

这是著名的Debye屏蔽效应，即单个电子周围的等效电势分布式汤川势，这完全是库伦屏蔽的结果。从这个角度看，电子与晶格以及电子之间的库仑作用确实可以看作是可有可无的。

（2）电子能自由运动（好像不被散射）的原因由后来的能带理论解释——就是说电子是在一个周期性势场中运动就会有能带结构，未满带（导带）上的电子可以自由移动，几乎不与离子实发生经典散射，其实这完全是一种量子效应。

自由电子近似的实质：Bloch电子和库伦屏蔽。从这两点看自由电子近似确实把最正确的信息提炼了出来。

自由电子模型简史：

1897	J.J. Thomson 发现电子之后马上就有传导电子（conducting electron）的概念：电子在金属中自由移动
19世纪末	Boltzman发展了经典统计力学，
1900	P. Drude（德鲁特）基于经典统计给出电子气体的一套动力学描述（Drude模型）
1905	H.A.Lorentz发展并完善Drude的模型（Lorentz-Drude模型）
1926	Fermi-Dirac统计
1928	A.Sommerfeld 基于FD统计给出了一套新的量子统计描述

2.2 Drude-Lorentz模型

这是经典自由电子模型：假设金属中的电子是无相互作用的经典粒子。用Boltzmann统计的办法处理

在简单金属的传输描述上，Drude经典模型和Somerfeld量子力学模型这两种自由电子模型曾经在解释简单金属导电和导热理论中取得过辉煌的成就。

（1）电导，热导，温差电，电流磁效应（Hall效应）等问题的解释

（2）（Great triumph）热导、电导之间的联系——Wiedmann-Franz定律（不带唯象参数）

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T \tag{2.3}$$

这是一个可以直接验证的定律，早期的实验与之符合的很好。后来发现，只有在低温符合的比较好，在大范围内，并没有此线性关系。

困难：

（1）电子对热容贡献在Drude模型下应该与晶格振动是同一量级的，但实际上电子对热容没有什么贡献，经典理论解释为电子没有热运动。（被FD统计改正）

（2）长期不能解释电子具有很长的自由程（按照经典分析，电子的自由程等于几百个原子间距）。（能带论修正）

（3）其他困难（唯象参数）：Drude理论有两个基本参数：参与输运的电子密度n_e和弛豫时间τ，这两个参数都是唯象的，它们要通过其他方法测定。对于IA金属（Li...）和贵金属IB（Cu,Ag,Au）,假设每个原子仅贡献一个自由电子是合理的，由此假设进行的实验与理论对n_e的预言符合的很好。但是多价原子——尤其是过渡金属和稀土金属或者是半导体，这种分析方法失去了意义

如果说n_e还有望有一个理论描述的话，那么如果不知道碰撞的机制，弛豫时间τ是完全不能理论描述的。而τ在描述电阻随温度变化上是基本的，但是各种机制却不能够给出电阻随温度变化的复杂过程——如在低温电阻与温度无关，在室温电阻随温度线性增加，在中间过程会有一个T^5的变化规律。

总之，存在没有微观机制的唯象参数使得理论不完整。

2.3 Sommerfeld模型及其不足

Sommerfeld对Drude模型进行了两方面的改正

（1）必须考虑电子的量子本质：包括电子运动的描述应该用量子力学，以及电子应该满足FD统计。

（2）电子与离子实，电子电子的相互作用需要更精确的描述

前者基本解决了电子热容这类基本矛盾，并同时符合唯象定律，尤其是同样给出了热导和电导之间的关系

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T \tag{2.4}$$

Wiedmann-Franz定律有一次被得到，不过系数变了。这个定律的系数在某些情况下与实验相当的吻合。

后者给了唯象参数τ一个微观机制，将弛豫时间τ和散射总截面建立了一个简单联系。

通过这两方面的修正，自由电子模型已经可以作为一个完整并且大方向正确的

困难：（1）模型的预言仅对简单金属符合的比较好

（2）由模型算出的DOS与实际相差好几个数量级。

（3）给出的电导和热导随温度变化规律仅在一小段温度区间上成立。（图、公式）

这些困难实际上也正是Drude模型的第二个困难，该困难被后来的固体能带理论解决——电子不能看成是自由电子，而是Bloch电子——在周期性势场中的电子，于是在运动过程中，存在弹性散射，电声散射，声声散射。

Chapter 3

Boltzmann方程

我们要处理的对象：参与固体传导的粒子——主要包括电子和一些准粒子，如声子。

我们期望给出类似欧姆定律的宏观传输定律。

一个精确的传导理论需要处理多体问题，尤其在非有序的系统中，这样做是十分必要的。

然而在固体物理中，我们常常处理平均自由程远大于de Broglie波长的电子，因此在仅仅讨论传导电子的时候，那些电子可以准经典的考虑——每个电子的运动方程都已知。因此与电子晶格相互作用（电子和晶格振动，与杂质相互作用）相比，电子之间的相互作用可以忽略不计。因此，做单电子近似是可以的。

我们首先想到用统计方法来处理非平衡的问题。

3.1 建立方程之前

这一节谈谈如何合理的描述金属中处在非平衡态的粒子。

统计力学的任务就是要定义取平均值的严格的方法，通过这种方法从微观描述过渡到宏观描述，从而建立微观力学与宏观热力学之间的联系。

统计物理的核心问题——获得状态空间密度分布ρ——有了它就可以对全部态空间积分得到物理量平均值。

我们描述N个粒子的状态怎么描述？

如果是满足经典运动方程的经典粒子，用$6N$维相空间描述$(q_1, q_2, \ldots q_N; p_1, p_2, \ldots p_N; t)$，不考虑其中的相互作用，则$p_i, q_i$满足正则方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \tag{3.1}$$

统计力学的基本假设：等几率假设——一个孤立系统在能量曲面上的微观态具有相同的概率。

对于非孤立系几率当然不同，因此引入一个与能量有关的权重函数$\rho(q_\nu, p_\nu)$，表示一个宏观系统到达相空间点(q_ν, p_ν)的概率密度

（或者宏观体系在相空间点(q_ν, p_ν)的密度——未归一化——$\rho(q_\nu, p_\nu)\, dq_\nu dp_\nu$就表示某个相体积元内的系统数——这个数正比于一个宏观体系在该点附近体积元内的微观状态数）。

对于微正则系综，孤立系，这个密度是一个常数$\rho = 1/\Omega$（或者不归一化$\rho(q_\nu, p_\nu) = c$）。对于正则系综，体系不孤立，相当于从一个大系统中取出一个小系统来研究，相空间密度为归一化Boltzmann因子

$$\rho(q_\nu, p_\nu) = \frac{e^{-\beta E(q_\nu, p_\nu)}}{\int \rho(q_\nu, p_\nu)\, dq_\nu dp_\nu} \tag{3.2}$$

处理全同粒子的近似：

（1）平衡态的量子体系应该用$\mathbf{k}$空间粒子数密度描述。与上面相比，对分立的$\mathbf{k}$值求和相当于对的$d\mathbf{p}$积分。

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{kT}} \pm 1} \tag{3.3}$$

（2）如果处理经典相互作用较强的粒子在高温低密下的性质。则可以用如下密度近似

$$\rho(\mathbf{k})=\frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} \tag{3.4}$$

（3）在处理激发态全同粒子的时候，还可以这样做（经典近自由）

$$f(\mathbf{p},\mathbf{r})=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r})-\mu}{kT}}\pm 1} \tag{3.5}$$

这取的是高频近似——粒子本身的运动是近经典的，可以用经典的哈密顿量代替能谱。与有效质量近似比较接近——后者假设金属中的载流粒子都是按照牛顿运动方程响应外场作用。

描述金属中的粒子：采用的是量子流体假设。

即假设金属中的电子或者声子都是连续体，并且构成连续体的微观粒子可以看成是满足一定交换对称性的粒子。

例如，将电子或者声子用一个相空间粒子数密度$f(\mathbf{k},\mathbf{r})$来描述。

如果$\mathbf{k}$空间是平权的，那么这个相空间密度就变成空间密度，就回到了流体力学。

假设$\mathbf{k}$空间也有一定的分布，比如说满足Fermi统计分布类型，或者稍有偏差——在外场不是太强的情况下，这个描述总是合理的。

例如描述Fermi子流体时，一个常取的相空间分布是

$$f(\mathbf{k},\mathbf{r})=\frac{1}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu(\mathbf{r}))/kT(\mathbf{r})}+1} \tag{3.6}$$

此处的近似相当微妙：

首先，它并没有取热力学极限近似，ε_k成连续谱型。

其次，也没有取经典近似——仍满足量子统计。

实际上，这个描述所取的近似是将多电子系统在一个外场背景下的复杂运动用两个热力学量随空间的变化来代替。因此看上去并没有取什么近似，但实际上，采用相空间描述就是一种半经典近似，用连续外场近似倒是自然的。

也有人这样评价这个近似：在非平衡状态下，体系的热力学量是随空间和时间演化的，此时已经不能对体系的分布有一个整体的描述，因此有必要引入一个逐点的描述：假设某个尺度下具有统计数目个粒子，在这一拟微观尺度下，体系可以近似的看成是平衡态，但是宏观整体上远离平衡。

从这一点上看，这个描述采用的近似似乎是弱场近似条件。

在热平衡状态下，电子由FD统计描述，声子由BE统计描述。在半经典近似下，非平衡态可以由非平衡分布函数描述，我们先给出决定非平衡分布的方程Boltzmann方程，然后取近似进行求解。

正如上面提到的——统计的核心问题就是求态空间的密度分布。

因此Boltzman方程就是试图建立一个密度分布满足的方程。

3.2 非平衡分布函数

考虑一个相空间点$(\mathbf{r},\mathbf{k})$，这个点表示某个坐标点$\mathbf{r}$处的电子处于波矢（动量）$\mathbf{k}$，（平衡态电子分布可以由FD分布函数描述

$$f_0(\mathbf{k})=\frac{1}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)/kT}+1} \tag{3.7}$$

表示处在全空间处在量子态$\mathbf{k}$的粒子数密度），那么非平衡相空间粒子数密度分布可以泛泛写成$f(\mathbf{k},\mathbf{r},t)$，不一定是Fermi型，因为有可能外场会造成分布函数的微小变动。

Remark 2 *这样近似的合理性：因为平衡态下，在体积$V,\mathbf{k}\to\mathbf{k}+d\mathbf{k}$内的电子数为（这一步取了热力学极限近似，抹掉了相互作用细节和边界信息）*

$$dN(\mathbf{k})=2Vf_0(\mathbf{k})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tag{3.8}$$

局部的看，在相体积元$\mathbf{r}\to\mathbf{r}+d\mathbf{r},\mathbf{k}\to\mathbf{k}+d\mathbf{k}$内的电子数为

$$dN\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)=2f\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)\frac{d\mathbf{k}d\mathbf{r}}{\left(2\pi\right)^{3}} \tag{3.9}$$

物理量的统计平均值

$$\langle Q\rangle=2\int Q\left(\mathbf{k},\mathbf{r}\right)f\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)\frac{d\mathbf{k}d\mathbf{r}}{\left(2\pi\right)^{3}} \tag{3.10}$$

注意到这完全就是流体力学的方法拓展到相空间。

物理量随空间的分布，如电流密度分布

$$\mathbf{j}\left(\mathbf{r},t\right)=-2e\int\mathbf{v}_{\mathbf{k}}f\left(\mathbf{k},\mathbf{r}\right)\frac{d\mathbf{k}}{\left(2\pi\right)^{3}}$$

热流密度

$$\mathbf{j}_{Q}\left(\mathbf{r},t\right)=2\int\left(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu\right)\mathbf{v}_{\mathbf{k}}f\left(\mathbf{k},\mathbf{r}\right)\frac{d\mathbf{k}}{\left(2\pi\right)^{3}}$$

如果电子占据多个能带，则不同能带的电子应该分开考虑。当考虑相空间体积元中的n能带电子数分布$dN_{n}\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)$，那么这个能带的分布函数为

$$dN_{n}\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)=2f_{n}\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)\frac{d\mathbf{k}d\mathbf{r}}{\left(2\pi\right)^{3}} \tag{3.11}$$

由于满带电子不载流，所以这里面仅考虑不满的能带。在以下的处理中，我们假设只有一个能带，于是省略掉能带指标。单个能带对流的贡献是可加的，因此可以自然的推广到多能带。

对于体积元$\frac{d\mathbf{k}d\mathbf{r}}{(2\pi)^{3}}$内自旋朝上朝下数目不等的情况，应该分别考察，此时，自旋σ的相空间密度分布和粒子数的关系式

$$dN_{\sigma}\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)=f_{\sigma}\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)\frac{d\mathbf{k}d\mathbf{r}}{\left(2\pi\right)^{3}} \tag{3.12}$$

下面讨论也略去自旋指标除非在讨论自旋为主的相互作用的时候再写进来。

声子可以做同样的讨论，不过声子是Bosons，并且准粒子化学势为零，因此声子流体的'相空间'描述是

$$dN_{\lambda}\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)=g_{\lambda}\left(\mathbf{r},\mathbf{q},t\right)\frac{d\mathbf{q}d\mathbf{r}}{\left(2\pi\right)^{3}} \tag{3.13}$$

热平衡声子分布

$$g_{\lambda}^{0}\left(\mathbf{q}\right)=\frac{1}{e^{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{q})/kT}-1} \tag{3.14}$$

对于局域平衡声子分布为

$$g_{\lambda}^{0}\left(\mathbf{r},\mathbf{q},t\right)=\frac{1}{e^{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{q})/kT(\mathbf{r})}-1} \tag{3.15}$$

或者泛泛的写成$g_{\lambda}\left(\mathbf{r},\mathbf{q},t\right)$

当成量子流体的好处是显而易见的——使我们有一个出发点来研究外场作用下本来十分复杂的作用。

3.3 电子的Boltzmann方程

如果没有碰撞发生，系统在相空间中运动到

$$\mathbf{r}'=\mathbf{r}+\dot{\mathbf{r}}dt;\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\dot{\mathbf{k}}dt \tag{3.16}$$

的时候会保持粒子数守恒（系统数守恒，这个关系相当不明显）

$$f\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)d\mathbf{r}d\mathbf{k}=f\left(\mathbf{k}+\dot{\mathbf{k}}dt,\mathbf{r}+\dot{\mathbf{r}}dt,t+dt\right)d\mathbf{r}'d\mathbf{k}' \tag{3.17}$$

根据Liouville定理$d\mathbf{r}d\mathbf{k}=d\mathbf{r}'d\mathbf{k}'$，相空间体积在运动中保持不变。因此

$$f\left(\mathbf{k},\mathbf{r},t\right)=f\left(\mathbf{k}+\dot{\mathbf{k}}dt,\mathbf{r}+\dot{\mathbf{r}}dt,t+dt\right)$$

Remark 3 *Liouville定理：在正则变换下，相空间体积元不变，尤其是在运动（是一种正则变换——保最小作用量原理不变的变换）下，相空间体积元不变。另一种表述是：在正则变换下，相空间密度守恒。理解这两个定理：（1）相空间就像是不可压缩流体，总体积在运动下不变。（2）在正则运动下，相空间是无源的。*

对于微小时间差，展开到线性项

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \cdot \dot{\mathbf{k}} dt + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt = 0$$

$$\nabla_k f \cdot \dot{\mathbf{k}} + \nabla f \cdot \dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \tag{3.18}$$

这实际上就是相空间的连续性方程。或者将这个方程写为

$$\frac{df}{dt} \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_k f \cdot \dot{\mathbf{k}} + \nabla f \cdot \dot{\mathbf{r}} = 0 \tag{3.19}$$

这实际上就是相空间密度守恒——Liouville定理的另一种表述。换句话——正则运动下的相空间密度的变化规律是经典力学的Liouville定理保证。

对于稳态$\partial f/\partial t = 0$

$$\nabla_k f \cdot \dot{\mathbf{k}} + \nabla f \cdot \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{0} \tag{3.20}$$

这两项分别是Field induced motion

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{field} \equiv \nabla_k f \cdot \dot{\mathbf{k}} \tag{3.21}$$

这一项由外场决定，因为在半经典近似下（此处取了有效质量近似：假设在外场下，各处的运动方式是近经典的）

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = F = -e\left(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}\right) \tag{3.22}$$

扩散项

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diff} \equiv \nabla f \cdot \dot{\mathbf{r}} \tag{3.23}$$

因为

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_k = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \tag{3.24}$$

这一项由能带结构决定。

另一方面，当碰撞发生在时间段dt内，一些粒子会被散射出相空间，另一些被散射进来。于是

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} dt = f\left(\mathbf{k} + \dot{\mathbf{k}} dt, \mathbf{r} + \dot{\mathbf{r}} dt, t + dt\right) \tag{3.25}$$

因此得到单粒子相空间粒子数密度随时间演化的方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_k f \cdot \dot{\mathbf{k}} + \nabla f \cdot \dot{\mathbf{r}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \tag{3.26}$$

这就是Boltzmann方程。

方程左边是相空间密度的正常演化，右边是变化。

这个方程的散射项是手加的，并没有写出具体形式，而整个方程最有特征的（不同于流体的）信息实际上都包含在这项上。

对于稳态$\partial f/\partial t = 0$（实验测量一般都是稳态，因此单独讨论这种情况是有实际意义的），分布函数由如下方程决定

$$\frac{1}{\hbar}\nabla f \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} - \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}\right) \nabla_k f \cdot \dot{\mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \tag{3.27}$$

下面进一步取近似：如果分布函数f的形式微微的偏离平衡态分布形式f_0，则可以近似的将不平衡分布近似的写成两项（分布对原有分布的偏离是另外一种弛豫过程与前面讨论的不是一个问题）

$$f = f_0 + f_1$$

这就是Boltzmann方程的线性近似，此近似下，方程变为

$$\frac{1}{\hbar}\nabla f_0 \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} - \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \mathbf{v_k} \times \mathbf{B}\right)\nabla_k f_0 \cdot \dot{\mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} - \frac{1}{\hbar}\nabla f_1 \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} + \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \mathbf{v_k} \times \mathbf{B}\right)\nabla_k f_1 \cdot \dot{\mathbf{k}} \tag{3.28}$$

方程的左边可以做线性近似，展开成

$$\nabla f_0 \cdot \mathbf{v_k} - \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \mathbf{v_k} \times \mathbf{B}\right) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 = -\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k}\right)\mathbf{v_k} \cdot \left[-e\left(\mathbf{E} + \frac{\nabla \mu}{e}\right) - \frac{\varepsilon_k - \mu}{T}\nabla T\right] \tag{3.29}$$

可见，显含磁场的那一项被消去了。取而代之的是$\mathbf{v}$，这个$\mathbf{v}$也当然与外场有关。这清晰的表明了磁场的作用：当考虑电子的运动的时候，不能将磁场看成是一个弱场微扰进行线性化处理。这与电场的情况有所不同：一般情况下，我们只考察电场的线性响应。由于f_1正比于外场，于是等式（3.28）右边正比于$\mathbf{E}$的那一项可以忽略。于是电子的Boltzmann方程

$$-\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k}\right)\mathbf{v_k} \cdot \left[-e\left(\mathbf{E} + \frac{\nabla \mu}{e}\right) - \frac{\varepsilon_k - \mu}{T}\nabla T\right] = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} - \frac{1}{\hbar}\nabla f_1 \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} + \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{v_k} \times \mathbf{B}\right)\nabla_{\mathbf{k}} f_1 \cdot \dot{\mathbf{k}} \tag{3.30}$$

一般来说我们研究的是在均匀外场下，温度梯度是常数，并且分布只考虑是波矢和能量的函数。

3.4 电子散射项——刚性晶格及缺陷散射

至此我们并没有考察碰撞项应该怎样表达，从这一节开始我们集中的研究不同的散射过程对应的碰撞项该怎样写出。主要分为刚性晶格散射和弹性晶格散射。

在一个刚性晶格背景下，碰撞项来自电子被其他电子散射以及被晶格缺陷散射。

假设被缺陷（杂质）散射的矩阵元已知，那么碰撞积分可以简单的写出。

我们标记在$\mathbf{k}$态的电子在dt时间被散射到$\mathbf{k}'$周围$d\mathbf{k}'$体积元内的几率为（跃迁几率）

$$W_{kk'}\frac{d\mathbf{k}' dt}{(2\pi)^3} \tag{3.31}$$

由于一个态为空的几率密度是

$$1 - f\left(\mathbf{k}'\right) \tag{3.32}$$

且$\mathbf{k}$态的出现是以一个权重函数$f\left(\mathbf{k}\right)$标记的，于是散射出去的几率是

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{out} = f\left(\mathbf{k}\right)\int W_{kk'}\left(1 - f\left(\mathbf{k}'\right)\right)\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \tag{3.33}$$

初始$\mathbf{k}$态是占据的，末态是被散射出去的几率密度变化率。（两个随机变量的联合概率密度将其中一个概率Trace掉就是另一个的概率密度分布）

出态为空末态被占据的散射项

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{in} = \left(1 - f\left(\mathbf{k}\right)\right)\int W_{kk'} f\left(\mathbf{k}'\right)\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \tag{3.34}$$

由于在散射的过程中自旋守恒，没有对自旋的求和，于是总的碰撞贡献是

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} = \int \left(\left(1 - f\left(\mathbf{k}\right)\right)W_{kk'} f\left(\mathbf{k}'\right) - f\left(\mathbf{k}\right)W_{kk'}\left(1 - f\left(\mathbf{k}'\right)\right)\right)\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \tag{3.35}$$

把这个带进Boltzmann方程，就得到一个微分积分方程。可见如果只考虑电子之间（或电子和杂质）的散射（电子晶格作用已经被能带论解决了），那么研究散射矩阵元就可以给出一个具体的分布满足的方程了。

至此我们发现，终于将求解非平衡分布的问题在原则上变成求解散射过程的问题了。

3.5 声子散射项及其Boltzmann方程

声子的问题较为复杂，因为声子粒子数不守恒，并且声子是Bose子，这使得全同粒子效应会使声子有相互吸引的倾向。

前提：扰动随时间和空间变化的很缓慢（晶格的低能激发），声子也可以采用半经典近似处理——可以像描述电子一般，引入相空间粒子数密度分布函数。如果不理会压电效应（Piezoelectric effect，是电磁场使得各向异性的极化震荡，比如在制作材料的时候，让材料在整体上有个电位不均等就会产生这种效应），外部电磁场不与声子相互作用。然而当存在温度梯度的时候，声子分布的平衡被打破，它也能载热流导热。于是对于偏振方向λ的分布函数的Boltzmann方程为

$$\frac{\partial g_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{q},t)}{\partial t}+\mathbf{c}_\lambda(\mathbf{q})\cdot\frac{\partial g_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{q},t)}{\partial \mathbf{r}}=\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} \tag{3.36}$$

其中$c_\lambda(\mathbf{q})$是偏振λ的声子的群速度。可以由色散关系给出

$$\mathbf{c}_\lambda(\mathbf{q})=\frac{\partial \omega_\lambda(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \tag{3.37}$$

对于稳态（stationary state），

$$\mathbf{c}_\lambda(\mathbf{q})\cdot\frac{\partial g_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{q},t)}{\partial \mathbf{r}}=\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}}$$

假设分布随空间变化是由温度梯度造成的则

$$\mathbf{c}_\lambda(\mathbf{q})\cdot\nabla T\frac{\partial g_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{q},t)}{\partial T}=\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} \tag{3.38}$$

在研究声子本身的过程中，其产生湮灭应该考虑其中。为了简单我们仅考虑三声子过程，忽略（umklapp）U过程（翻转散射，倒逆散射）。

Remark 4 *晶格振动分为两个过程，一种称为N过程，另一种成为U过程。在对导热的贡献上，N过程只是改变不同声子动量的大小，而不改变传播方向，U过程又称为倒逆过程，既改变大小又改变方向。U过程代表的是非弹性散射的过程，也只有考虑U过程才能对热阻有一个合理的解释。但是U过程的产生又是纯量子（波动）行为的体现，此时用相空间密度来描述体系似乎有点欠妥。*

用$W_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}$表示一个声子$\mathbf{q}$衰变为$\mathbf{q}'$和$\mathbf{q}''=\mathbf{q}-\mathbf{q}'$的跃迁几率。

同样的两个声子$\mathbf{q}'$和$\mathbf{q}''=\mathbf{q}-\mathbf{q}'$合并成一个声子$\mathbf{q}$应具有同样的跃迁几率

第一个过程使$\mathbf{q}$声增加，第二个过程使之减少，于是这两个过程都对碰撞项有贡献。

为了表达出实际的贡献，必须对q'求和。

由于声子的Bose本质，产生一个声子$\mathbf{q}$不必要求原来的态为空，而且产生的几率会随着已有粒子数而增加——因为受激辐射，因此会给出一个因子$1+g_\lambda(\mathbf{q})$

将所有四个过程考虑在内

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial g_\lambda}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}}=\int\frac{d\mathbf{q}'}{(2\pi)^3}\Big\{\Big[&\frac{1}{2}W_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}g_{\lambda'}(\mathbf{q}')\,g_{\lambda''}(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\,(1+g_\lambda(\mathbf{q}))\\&-g_\lambda(\mathbf{q})\,(1+g_{\lambda'}(\mathbf{q}\prime))\,(1+g_{\lambda''}(\mathbf{q}-\mathbf{q}'))]\\&+W_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}[g_{\lambda'}(\mathbf{q}')\,(1+g_{\lambda''}(\mathbf{q}-\mathbf{q}'))\,(1+g_\lambda(\mathbf{q}))\\&-g_\lambda(\mathbf{q})\,g_{\lambda''}(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\,(1+g_{\lambda'}(\mathbf{q}'))]\Big\}\end{aligned} \tag{3.39}$$

第一项前面的因子1/2是由于声子的不可分辨性造成的。由于$q'\to q-q'$是一样的，因此q'的积分算重了。

这四种过程的图解如下

3.6 电声散射的处理——声子与弹性晶格

由于电子声子之间存在相互作用（电子对弹性晶格的碰撞），我们首先来看散射过程对电子的贡献

Boltzmann方程的碰撞项中的电子分成4项贡献。

$\mathbf{k}' = \mathbf{k}+\mathbf{q}$电子发射一个声子$\mathbf{q}$后进入原来为空的$\mathbf{k}$态；

$\mathbf{k}' = \mathbf{k}+\mathbf{q}$电子吸收一个声子$-\mathbf{q}$后进入原来为空的$\mathbf{k}$态；

这两个过程都是in过程

$\mathbf{k}$电子发射一个声子$-\mathbf{q}$后变成$\mathbf{k}'$态

$\mathbf{k}$电子吸收一个声子$\mathbf{q}$后变成$\mathbf{k}'$态

这两个过程都是out过程

以第四个过程为例，跃迁矩阵元是

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{q},\lambda;\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle \mathbf{k}', n_\lambda(\mathbf{q})-1\left|H_{el\text{-}ph}\right|\mathbf{k}, n_\lambda(\mathbf{q})\rangle\right|^2 \delta\left(\varepsilon_{\mathbf{k}}+\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})+\varepsilon_{\mathbf{k}'}\right)\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}'} \tag{3.40}$$

这个散射是$\mathbf{k}$电子吸收一个偏振为λ的声子$\mathbf{q}$后变成$\mathbf{k}'$。其他几个过程的矩阵元都有类似的形式。由于电声作用发射一个声子和吸收一个声子的矩阵元是相同的，因此，除去能动量守恒项，所有过程都正比于

$$\begin{aligned} I_{\mathbf{k},\mathbf{q},\lambda} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle \mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{q}, n_\lambda(\mathbf{q})-1\left|H_{el\text{-}ph}\right|\mathbf{k}, n_\lambda(\mathbf{q})\rangle\right|^2 \qquad (3.41)\\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle \mathbf{k}'=\mathbf{k}-\mathbf{q}, n_\lambda(\mathbf{q})+1\left|H_{el\text{-}ph}\right|\mathbf{k}, n_\lambda(\mathbf{q})\rangle\right| \qquad (3.42)\end{aligned}$$

显然，对于这些过程，电子在初始状态必须是占据的，背散射到的态的初始态必须为空；另一方面，声子吸收过程的初始态必须是占据的，受激发射会导致一个$(1+g)$的因子出现，于是我们把各项散射结果依次相加为

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \sum_{k'q,\lambda} &\{W_{\mathbf{k}';\mathbf{k},\lambda,\mathbf{q}} f(\mathbf{k}')(1-f(\mathbf{k}))(1+g_\lambda(\mathbf{q}))\\ &+W_{\mathbf{k}',\lambda,-\mathbf{q};\mathbf{k}} f(\mathbf{k}')\, g_\lambda(-\mathbf{q})(1-f(\mathbf{k}))\\ &+W_{\mathbf{k};\mathbf{k}'\lambda,-\mathbf{q},} f(\mathbf{k})(1-f(\mathbf{k}'))(1+g_\lambda(-\mathbf{q}))\\ &+W_{\mathbf{k},\lambda,\mathbf{q};\mathbf{k}'} f(\mathbf{k})(1-f(\mathbf{k}'))\, g_\lambda(\mathbf{q})\}\end{aligned} \tag{3.43}$$

同样的过程对于声子的Boltzmann方程也有贡献，因为在吸收和发射声子的过程中，声子的数目改变了

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial g_\lambda}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &\{W_{\mathbf{k}';\mathbf{k},\lambda,\mathbf{q}} f(\mathbf{k}')(1-f(\mathbf{k}))(1+g_\lambda(\mathbf{q}))\\ &+W_{\mathbf{k},\lambda,\mathbf{q};\mathbf{k}'} f(\mathbf{k})(1-f(\mathbf{k}'))\, g_\lambda(\mathbf{q})\}\end{aligned} \tag{3.44}$$

、

为了能够量化电声散射在传导中所扮演的角色，有必要求解电子和声子分布函数的Boltzmann方程组。

在热平衡下，in过程和out过程被抵消掉了，因为根据能量守恒

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})+\varepsilon_{\mathbf{k}} \tag{3.45}$$

可以推导如下公式

$$\frac{1}{z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}+1}\left(1-\frac{1}{z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}+1}\right)\left(1+\frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})}-1}\right) = \frac{z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}e^{-\beta\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})}}{\left(z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}+1\right)\left(z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}+1\right)\left(e^{-\beta\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})}-1\right)}$$

$$= \frac{z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}}{\left(z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}+1\right)\left(z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}+1\right)\left(e^{-\beta\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})}-1\right)}$$

$$\Rightarrow f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})(1-f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}))(1+g_0(\omega_\lambda(\mathbf{q}))) = f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})(1-f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}))\, g_0(\omega_\lambda(\mathbf{q}))$$

同样的，对于

$$\varepsilon_{\mathbf{k+q}} + \hbar\omega_\lambda(-\mathbf{q}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \tag{3.46}$$

$$\Rightarrow f_0(\varepsilon_{\mathbf{k+q}})\, g_0(\omega_\lambda(-\mathbf{q}))(1 - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})) = f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})(1 - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k+q}}))(1 + g_0(\omega_\lambda(-\mathbf{q}))) \tag{3.47}$$

这是单个过程的细致平衡原理，对于每个$\mathbf{k},\mathbf{q},\mathbf{k}'$这个平衡都能得到满足。说明不是平均值平衡。因此只有在外场扰动下，碰撞项积分才不为零。如果外场较弱，可以认为扰动只发生在Fermi面附近，非平衡分布可以写成

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) - kT\frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\chi(\mathbf{k}) \tag{3.48}$$

$$g_\lambda(\mathbf{q}) = g_\lambda^0(\mathbf{q}) - \frac{kT}{\hbar}\frac{\partial g_\lambda^0(\mathbf{q})}{\partial \omega_\lambda(\mathbf{q})}\phi_\lambda(\mathbf{q}) \tag{3.49}$$

利用f_0, g_0的具体形式有

$$kT\frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} = -f_0(\mathbf{k})(1 - f_0(\mathbf{k})) \tag{3.50}$$

$$\frac{kT}{\hbar}\frac{\partial g_\lambda^0(\mathbf{q})}{\partial \omega_\lambda(\mathbf{q})} = -g_\lambda^0(\mathbf{q})\left(1 + g_\lambda^0(\mathbf{q})\right) \tag{3.51}$$

于是有

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + f_0(\mathbf{k})(1 - f_0(\mathbf{k}))\chi(\mathbf{k}) \tag{3.52}$$

$$g_\lambda(\mathbf{q}) = g_\lambda^0(\mathbf{q}) + g_\lambda^0(\mathbf{q})\left(1 + g_\lambda^0(\mathbf{q})\right)\phi_\lambda(\mathbf{q}) \tag{3.53}$$

这是线性化，在线性化后（并根据声子能量是$\mathbf{k}$的偶函数），结果仍很复杂:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} = &\sum_{q,\lambda}\left\{I_{\mathbf{k},\mathbf{q},\lambda} f_0(\mathbf{k})(1 - f_0(\mathbf{k+q}))\, g_\lambda^0(\mathbf{q})\right.\\ &\times(\chi(\mathbf{k}) - \chi(\mathbf{k+q}) + \phi_\lambda(\mathbf{q}))\,\delta(\varepsilon_{\mathbf{k+q}} + \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q}) - \varepsilon_{\mathbf{k}})\\ &\sum_{k'q,\lambda}\left\{I_{\mathbf{k},\mathbf{q},\lambda} f_0(\mathbf{k})(1 - f_0(\mathbf{k+q}))\, g_\lambda^0(\mathbf{q})\right.\\ &\left.\times(\chi(\mathbf{k}) - \chi(\mathbf{k+q}) + \phi_\lambda(-\mathbf{q}))\,\delta(\varepsilon_{\mathbf{k+q}} - \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q}) - \varepsilon_{\mathbf{k}})\right\}\end{aligned} \tag{3.54}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial g_\lambda}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} = &-\sum_{\mathbf{k}}\left\{I_{\mathbf{k},\mathbf{q},\lambda} f_0(\mathbf{k})(1 - f_0(\mathbf{k+q}))\, g_\lambda^0(\mathbf{q})\right.\\ &\left.\times(\chi(\mathbf{k}) - \chi(\mathbf{k+q}) + \phi_\lambda(-\mathbf{q}))\,\delta(\varepsilon_{\mathbf{k+q}} + \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q}) - \varepsilon_{\mathbf{k}})\right\}\end{aligned} \tag{3.55}$$

所以一般我们只是先分别的研究电子和声子分布，并假设电声系统处在热平衡状态。

Bibliography

[1] 关于自由电子模型的详细推导和讨论，参见Jenő Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids （Volume II），Springer，2009——Chapter 16

[2] 关于Boltzmann方程及本次讨论后续内容，参见Jenő Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids （Volume II），Springer，2009——Chapter 24

[3] Onsager关系的一个非常清晰的证明，参见Reichl L.E., A modern course in statistical physics (2ed, Wiley, 1998), 10.D.1.节

[4] 非平衡热力学的唯象理论，参见王竹溪，《热力学》（第二版，北京大学出版社，2005）第10章的简单论述

[5] 金属导电导热的量子理论，参见综述文章J. Rammer and H. Smith, Quantum field-theoretical methods in transport theory of metal, Reviews of Modern Physics, Vol. 58, No. 2, 1986