# 凝聚态物理讲义

## 能带、输运、磁性与超导

中文版

许东辉课程资料
重庆大学物理学院

2026 年 11 月修订

# 前言

凝聚态物理研究大量相互作用粒子在晶体和其他凝聚态体系中形成的集体行为。周期势决定电子的能带与波函数，相互作用产生磁序和超导序，而外场响应将这些微观结构转化为可测量的电学、热学和光学性质。能谱、对称性、统计与响应由此构成理解材料的共同语言。

经典 Drude 模型以自由电子和碰撞描述导电，建立电导率、霍尔系数与弛豫时间的联系。Sommerfeld 理论将经典统计替换为费米统计，解释电子热容及低温热输运，并保留抛物线能带下的 Drude 电导形式。两种理论的比较说明了经典动力学与量子统计各自的作用，也揭示了自由电子近似在真实晶体中的局限。

能带理论进一步引入晶格周期势，从平移对称性和 Bloch 定理出发，通过近自由电子与紧束缚方法建立可计算的模型。波函数的几何性质引出 Berry 相、Chern 数与拓扑边界态。石墨烯、SSH 链、Chern 绝缘体和时间反演对称拓扑绝缘体提供了从模型构造、解析求解到数值计算的具体实例。

在能带描述的基础上，半经典波包和 Boltzmann 方程处理轨道运动、散射及热电响应；Landau 量子化、Kubo 公式与 Landauer 理论则处理量子振荡、带间跃迁和相干器件。实验曲线所提供的约束也各不相同：振荡频率确定费米面的极值截面，温度阻尼给出回旋质量，热电势对散射的能量依赖敏感。将这些观测量放在同一模型中比较，有助于辨别理论的有效范围。

磁性与超导体现了相互作用电子形成有序态的两条重要途径。交换模型和 Hubbard 平均场说明磁矩与电子能谱如何自洽耦合，自旋群则刻画磁序对电子结构的对称性约束。Cooper 配对、BCS 与 Bogoliubov–de Gennes 理论描述超导的微观机制，London 和 Ginzburg–Landau 理论连接其电磁响应、涡旋与临界场。非常规配对和拓扑超导进一步表明，序参量的对称性和准粒子波函数的拓扑同样决定低能物理。

## 符号与单位

电子电荷为 $-e$ 且 $e>0$；除明确说明的晶格单位或无量纲单位外，采用 SI。Berry 联络定义为 $\mathbf{A}=i\langle u|\nabla_k u\rangle$，曲率为 $\mathbf{\Omega}=\nabla_k\times\mathbf{A}$，二维占据带的 Chern 数为 $C=(2\pi)^{-1}\int\Omega_z\,\mathrm{d}^2k$。电导张量采用 $j_i=\sigma_{ij}E_j$，填满二维能带的内禀霍尔电导因而为 $\sigma_{xy}=-Ce^2/h$。文献中的相反联络定义或霍尔指标顺序可能改变符号，比较时须保持约定一致。

能带或通道标签是否包含自旋简并在相应模型中说明。$\mu$ 表示化学势，$\mu_{\mathrm{tr}}$ 或 $u$ 表示正的迁移率；输运、谱线、节点布居差和相干寿命分别记为 $\tau_{\mathrm{tr}},\tau_q,\tau_v,\tau_\phi$。超导部分的 $\omega_D$ 表示配对能量截断，$\nu_0$ 表示每自旋态密度。

# 目录

**前言** **i**

**I 自由电子与输运基础** **1**

**1 从电子气到可测量的输运系数** **2**

1.1 电路量与材料输运系数 . . . . . 2
1.2 碰撞统计与 Drude 方程 . . . . . 2
1.3 磁场中的电导率与电阻率张量 . . . . . 3
1.4 交流响应与光学谱权重 . . . . . 3
1.5 经典热输运近似的局限 . . . . . 4
1.6 Sommerfeld 展开和参与热响应的电子 . . . . . 4
1.7 费米统计下的直流电导 . . . . . 4
1.8 习题与解题要点 . . . . . 6

**II 能带与拓扑** **7**

**2 能带理论基础与应用** **8**

2.1 晶格与倒格子 . . . . . 8
2.2 Bloch 定理与中心方程 . . . . . 8
2.3 近自由电子与 Bragg 能隙 . . . . . 9
2.4 原子轨道线性组合与非正交基 . . . . . 10
2.5 Wannier 函数与二次量子化 . . . . . 10
2.6 正方晶格能带与态密度 . . . . . 11
2.7 能带基础习题与解答要点 . . . . . 11
2.8 石墨烯与低维能带 . . . . . 11

**3 拓扑能带理论与应用** **16**

3.1 Landau 能级与态计数 . . . . . 16
3.2 从 Kubo 求和到 Berry 曲率 . . . . . 16
3.3 两能带几何的解析工具 . . . . . 17
3.4 Haldane 模型的质量与相图 . . . . . 17
3.5 QWZ 模型和离散 Chern 数 . . . . . 18
3.6 边界谱与电导的实际意义 . . . . . 18

3.7 Chern 能带习题 . . . . . 19
3.8 时间反演与晶体对称性保护的拓扑能带 . . . . . 20

**III 半经典与量子输运 24**

**4 周期能带中的运动和量子几何 25**
4.1 从 Bloch 本征态到局域波包 . . . . . 25
4.2 Bloch 振荡与散射 . . . . . 26
4.3 位置算符、Berry 联络与反常速度 . . . . . 26
4.4 轨道磁矩与相空间态密度修正 . . . . . 27
4.5 习题与解题要点 . . . . . 27

**5 Boltzmann 输运与热电响应 28**
5.1 Boltzmann 方程与碰撞积分 . . . . . 28
5.2 轨道历史积分与 Chambers 公式 . . . . . 28
5.3 热流与热电响应张量 . . . . . 29
5.4 补偿自旋通道的输运 . . . . . 30
5.5 反常霍尔效应的内禀与散射机制 . . . . . 30
5.6 Berry 曲率偶极与非线性霍尔效应 . . . . . 30
5.7 习题与数值计算 . . . . . 30
5.8 有限磁场的电输运和热电边界 . . . . . 32

**6 量子振荡与量子极限中的能带测量 34**
6.1 轨道弯曲、Landau 量子化与量子极限 . . . . . 34
6.2 抛物线能带的 Landau 能级及简并度 . . . . . 34
6.3 Onsager 量子化与费米面截面积 . . . . . 34
6.4 Lifshitz–Kosevich 热阻尼的推导 . . . . . 35
6.5 Dingle 因子与自旋零点 . . . . . 36
6.6 费米面形状与量子振荡的角度依赖 . . . . . 36
6.7 Landau 扇形图的相位与拓扑判据 . . . . . 36
6.8 石墨烯零 Landau 能级与量子霍尔序列 . . . . . 37
6.9 量子霍尔平台、局域化与接触 . . . . . 37
6.10 Weyl 量子极限的热电响应 . . . . . 37
6.11 习题与解题要点 . . . . . 39

**7 量子响应和有限器件中的输运 40**
7.1 量子相干与带间响应 . . . . . 40
7.2 密度矩阵线性响应与 Kubo 公式 . . . . . 40

7.3 零频内禀霍尔与能带几何的连接 . . . . . 41
7.4 自旋与轨道霍尔响应及其观测量 . . . . . 41
7.5 入射态通量与 Landauer 公式 . . . . . 41
7.6 有限紧束缚器件的 Green 函数算法 . . . . . 43
7.7 相干修正与弱局域的物理尺度 . . . . . 43
7.8 数值响应的解析极限与收敛性 . . . . . 44
7.9 习题与解题要点 . . . . . 44

**IV 磁性** **45**

**8 磁性理论基础与平均场** **46**
8.1 原子磁矩与金属磁化率 . . . . . 46
8.2 交换作用、平均场与自旋波 . . . . . 49
8.3 Hubbard 模型的磁性平均场 . . . . . 51
8.4 磁性半导体与量子阱的平均场应用 . . . . . 54

**9 磁序对称性与交错磁性** **58**
9.1 磁补偿与交错劈裂 . . . . . 58
9.2 磁空间群与自旋空间群 . . . . . 58
9.3 同动量简并的对称性条件 . . . . . 58
9.4 交错劈裂与自旋输运 . . . . . 59
9.5 自旋群分类与自旋轨道耦合 . . . . . 60
9.6 材料证据与低维磁序 . . . . . 61
9.7 对称性破缺与磁态稳定性 . . . . . 61
9.8 自旋纹理的拓扑 Hall 响应 . . . . . 62
9.9 CrSb 交错磁序的体量子振荡 . . . . . 63

**V 超导** **64**

**10 超导理论基础与应用** **65**
10.1 超导态的实验特征 . . . . . 65
10.2 Cooper 问题与束缚能 . . . . . 65
10.3 有效吸引相互作用 . . . . . 66
10.4 从变分波函数到平均场哈密顿量 . . . . . 66
10.5 Bogoliubov 变换与准粒子谱 . . . . . 67
10.6 有限温度能隙方程与粒子数方程 . . . . . 67
10.7 零温解与临界温度 . . . . . 68
10.8 自由能与热力学验证 . . . . . 69

10.9 态密度隧穿与相干峰 . . . . . 70
10.10 晶格能带中的吸引 Hubbard 模型 . . . . . 71
10.11 不均匀体系的 Bogoliubov–de Gennes 方法 . . . . . 71
10.12 微观超导理论习题与解答要点 . . . . . 72
10.13 超导电磁学与 Ginzburg–Landau 理论 . . . . . 72

**11 非常规配对与拓扑超导** **77**
11.1 反对称性与配对矩阵 . . . . . 77
11.2 配对核的本征值问题 . . . . . 77
11.3 节点准粒子与低温幂律 . . . . . 78
11.4 相位敏感证据与材料解释 . . . . . 78
11.5 BdG 波函数与拓扑分类 . . . . . 79
11.6 Kitaev 链从矩阵到边界零模 . . . . . 79
11.7 二维手性配对与 Majorana 边缘通道 . . . . . 80
11.8 从有效模型到可实现的异质结构 . . . . . 80
11.9 拓扑超导的实验判据 . . . . . 81
11.10 非常规与拓扑超导习题与解答要点 . . . . . 81

# Part I

# 自由电子与输运基础

# 第 1 章

# 从电子气到可测量的输运系数

电子输运将微观能谱和散射过程与电阻、霍尔电压、热导及热电势联系起来。Drude 模型描述外场驱动与动量弛豫的竞争，Sommerfeld 理论则引入费米统计，解释参与电流和热响应的电子所具有的不同权重。除明确指出外，电子电荷为 $-e$，$e>0$，采用 SI；$\mu$ 表示化学势，$\mu_{\mathrm{tr}}$ 表示正的迁移率。电流张量约定为 $j_i=\sigma_{ij}E_j$；在单一各向同性电子带的 Drude 模型中，实验霍尔系数 $E_y/(j_xB_z)$ 为负。

## 1.1 电路量与材料输运系数

均匀长条样品长度 $L$、截面积 $A$，若电流密度与电场均匀，则 $I=jA$、$V=EL$。由 $j=\sigma E$ 得到 $R=\rho L/A$。这里 $R$ 依赖几何，$\rho=1/\sigma$ 才是各向同性材料参数。二维样品用面电流密度与片电导，$G=\sigma_{2D}W/L$；片电导以西门子为单位；换算为三维电导率需要有物理依据的有效厚度。四端电压测量能够减弱接触电阻影响，但非均匀电流、探针位置和电流喷射仍可能改变读数。

## 1.2 碰撞统计与 Drude 方程

设在 $\mathrm{d}t$ 内发生使平均动量丧失记忆的碰撞概率为 $\mathrm{d}t/\tau$。未碰撞电子获得外力冲量，碰撞后的平均漂移动量取零。忽略 $\mathrm{d}t^2$ 项后，两群电子的加权平均给出

$$\langle \mathbf{p}(t+\mathrm{d}t)\rangle = (1-\mathrm{d}t/\tau)[\langle \mathbf{p}(t)\rangle + \mathbf{F}\mathrm{d}t], \tag{1.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = -e(\mathbf{E}+\mathbf{v}\times\mathbf{B}) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}, \qquad \mathbf{j}=-ne\mathbf{v}. \tag{1.2}$$

这里的 $\tau$ 是电流弛豫时间，并不意味着每一次微观散射都会完全随机化动量。前向散射可明显展宽谱线却只缓慢衰减电流，这一区别源于碰撞积分中不同的角度权重。零磁场稳态得到 $\mathbf{v}_d=-e\tau\mathbf{E}/m$ 和 $\sigma_0=ne^2\tau/m$。平均漂移速度通常远小于电子的费米速度，两者不能混用来估计平均自由程。

### 1.2.1 计算例 T1 铜的电阻率与微观参数

取参数 $n=8.5\times10^{28}\,\mathrm{m^{-3}}$、$\rho=1.7\times10^{-8}\,\Omega\mathrm{m}$、$m=m_e$、$T=300\,\mathrm{K}$。先由电阻率推断 $\tau$，再用量子态计数确定速度：

$$\tau = \frac{m_e}{n e^2 \rho} = 2.456 \times 10^{-14}\,\mathrm{s}, \qquad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 1.360 \times 10^{10}\,\mathrm{m^{-1}}, \tag{1.3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} = 7.049\,\mathrm{eV}, \qquad T_F = E_F/k_B = 8.180 \times 10^{4}\,\mathrm{K}, \tag{1.4}$$

$$v_F = \hbar k_F / m_e = 1.575 \times 10^{6}\,\mathrm{m\,s^{-1}}, \qquad \ell = v_F \tau = 38.67\,\mathrm{nm}. \tag{1.5}$$

若 $j = 10^6\,\mathrm{A\,m^{-2}}$，则 $|v_d| = j/(ne) = 7.34 \times 10^{-5}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$，比 $v_F$ 小十个数量级。取 $L = 1\,\mathrm{m}$、$A = 1\,\mathrm{mm}^2$，$R = 0.017\,\Omega$。这些可观测量由同一组密度、质量和散射参数决定。真实铜的费米面不是自由电子球，所以这一结果是自由电子近似下的估算；电阻率单独只能约束 $n\tau/m$，不能独立测出三个参数。

## 1.3　磁场中的电导率与电阻率张量

令 $\mathbf{B} = B\hat{z}$、$\omega_c = eB/m$。稳态 Drude 方程是两个耦合线性方程。求逆得到

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c\tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c\tau \\ \omega_c\tau & 1 \end{pmatrix}, \tag{1.6}$$

$$\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\sigma}^{-1} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c\tau \\ -\omega_c\tau & 1 \end{pmatrix}. \tag{1.7}$$

于是 $\rho_{xx} = m/(ne^2\tau)$ 与磁场无关，$\rho_{yx} = -B/(ne)$。这是各向同性单带、常数 $\tau$ 模型的精确结果。虽然 $\sigma_{xx}$ 随磁场下降，霍尔电场会重新定向电流，因此 $1/\sigma_{xx}$ 不等于开路横向条件下测量的纵向电阻率。铜参数给 $R_H = -7.34 \times 10^{-11}\,\mathrm{m^3\,C^{-1}}$，但实际材料的霍尔系数还检验费米面和散射结构。

## 1.4　交流响应与光学谱权重

采用 $e^{-i\omega t}$。式(1.2)在 $B = 0$ 给

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau/m}{1 - i\omega\tau}, \qquad \mathrm{Re}\,\sigma = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \mathrm{Im}\,\sigma = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{1.8}$$

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}, \qquad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}, \tag{1.9}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{Re}\,\sigma(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{\pi n e^2}{2m}. \tag{1.10}$$

散射改变峰宽与峰高，却不改变本模型内的总 Drude 谱权重。这使光学宽度与直流电阻的联合测量能够约束 $\tau$ 和 $n/m$。对 T1 参数，$\omega_p = 1.645 \times 10^{16}\,\mathrm{s^{-1}}$，$\hbar\omega_p \simeq 10.83\,\mathrm{eV}$，$1/(2\pi\tau) = 6.48\,\mathrm{THz}$。真实反射边还受背景介电常数、带间跃迁和有效质量影响，不能把这一裸等离子体能量直接等同于实际铜反射边。

## 1.5　经典热输运近似的局限

经典气体给 $C_V/V = 3nk_B/2$，而动理学给 $\kappa \sim C_V v^2\tau/3$。用 $v^2 = 3k_BT/m$，得到 $\kappa/(\sigma T) \sim (3/2)(k_B/e)^2$，量级接近实验容易造成误解：它同时使用了错误的热容和错误的热速度。更严格地，三维抛物线能带及 $\tau(\epsilon) \propto \epsilon^r$ 的谱电导满足 $\Sigma(\epsilon) \propto \epsilon^{r+3/2}$。Maxwell 分布使电流加权的平均能量为 $(r+5/2)k_BT$，方差为 $(r+5/2)(k_BT)^2$。在零电流热边界下，因此

$$S_{\mathrm{MB}} = -\frac{k_B}{e}\left(r+\frac{5}{2}-\frac{\mu}{k_BT}\right), \qquad L_{\mathrm{MB}} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \left(r+\frac{5}{2}\right)\left(\frac{k_B}{e}\right)^2. \tag{1.11}$$

这里要求积分在带底收敛。$r=0$ 时严格经典 Lorenz 数为 $5(k_B/e)^2/2$，与上面的粗略动理学系数不同。金属并不满足稀薄 Maxwell 极限；将该式用于 $T \ll T_F$ 本身就违背假设。电子热容和微伏每开尔文尺度的金属热电势需要费米占据。

## 1.6　Sommerfeld 展开和参与热响应的电子

三维自旋简并电子气满足 $N/V = 2\int_{k<k_F} \mathrm{d}^3k/(2\pi)^3$。态密度含两个自旋，$\nu(E_F) = 3n/(2E_F)$。对在 $\mu$ 附近光滑的函数 $\Phi$，将积分减去零温阶跃，令 $x = (\epsilon-\mu)/(k_BT)$，利用奇偶性得到

$$\int \Phi(\epsilon) f(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon = \int^{\mu} \Phi(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\Phi'(\mu) + O(T^4), \tag{1.12}$$

$$\mu(T) = E_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \cdots\right], \tag{1.13}$$

$$\frac{C_V}{V} = \frac{\pi^2}{3}k_B^2 T\nu(E_F) = \frac{\pi^2}{2}nk_B\frac{T}{T_F}. \tag{1.14}$$

固定粒子数时必须先解 $\mu(T)$ 再求能量的温度导数；把 $\mu$ 错误固定会得到不一致的热容。只有费米面附近约 $k_BT$ 能窗内的电子可改变占据，而典型速度仍为 $v_F$。T1 参数给 $C_V/V \simeq 2.12\times10^4\,\mathrm{J\,m^{-3}K^{-1}}$，经典值约 $1.76\times10^6$，差约 83 倍。这里是电子热容，室温总热容主要还有晶格贡献。

## 1.7　费米统计下的直流电导

电场使分布函数发生微小位移，$\delta f = -e\tau E_x v_x(-\partial f/\partial\epsilon)$。因此

$$\sigma_{xx} = e^2\tau\int \frac{\mathrm{d}^3k}{(2\pi)^3}\, g_s v_x^2\left(-\frac{\partial f}{\partial\epsilon}\right) \xrightarrow{T\to0} \frac{e^2\tau}{3}\nu(E_F)v_F^2 = \frac{ne^2\tau}{m}. \tag{1.15}$$

系数相同不说明 Drude 的经典分布正确。这里的电流来自整个费米海微小平移在边界产生的占据变化；$\nu(E_F)v_F^2/3 = n/m$ 只是抛物线能带的恒等式。对非抛物线、多带、各向异性材料，应保留原积分。

### 1.7.1　计算例 T2 同一铜模型的热导与热电势

在弹性散射和简并极限下，热矩的 Sommerfeld 展开给

$$L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2.443 \times 10^{-8}\,\mathrm{W\,\Omega\,K^{-2}}, \qquad S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}\left.\frac{\mathrm{d}\ln\Sigma}{\mathrm{d}\epsilon}\right|_{\mu}. \tag{1.16}$$

因此 $\kappa_e = L_0 T/\rho = 431\,\mathrm{W\,m^{-1}K^{-1}}$。若 $\tau$ 与能量无关，$\Sigma \propto \epsilon^{3/2}$，$S = -1.56\,\mu\mathrm{V/K}$；若平均自由程与能量无关，$\tau \propto \epsilon^{-1/2}$，则 $S = -1.04\,\mu\mathrm{V/K}$。数值量级接近金属，却仍不能解释实际铜在部分温区的正热电势，因为实际能带和散射能量依赖没有被描述。这种偏差表明，自由电子近似不足以确定真实材料的热电势符号。

电子热容与 Lorenz 系数对经典和简并电子图像给出互补的实验检验（图1.1）。

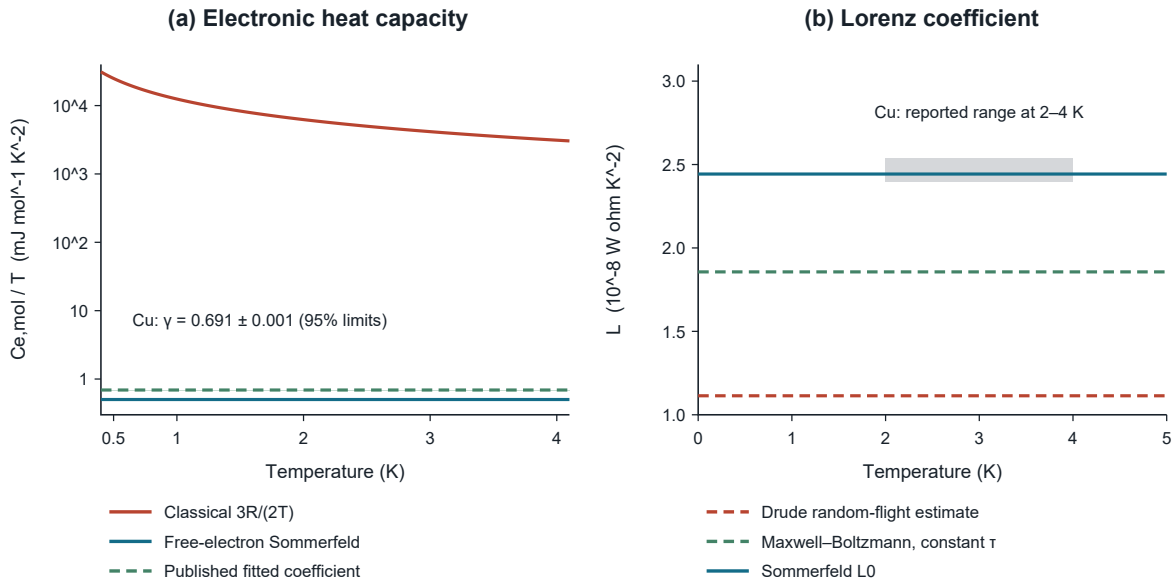


图 1.1: 铜的电子热容与 Lorenz 系数。(a) 经典与 Sommerfeld 理论的 $C_{e,\mathrm{mol}}/T$；绿色带表示实验拟合所得 $\gamma = 0.691 \pm 0.001\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}K^{-2}}$ 的 95% 统计限。(b) 理论 Lorenz 系数与高纯铜在 2–4 K 的报告区间 $(2.40\text{–}2.54) \times 10^{-8}\,\mathrm{W\,\Omega\,K^{-2}}$（灰框）。绿色带和灰框分别表示拟合参数与报告区间，均非逐温度的实测曲线。[53, 54]

低温拟合通过 $C_{\mathrm{mol}} = \gamma T + \beta T^3 + \cdots$ 分离电子与晶格贡献。经典模型中 $C_e/T \propto 1/T$ 的增长与实验明显不符；Sommerfeld 理论给出近似恒定的电子热容系数，而自由电子估算 $\gamma \simeq 0.502\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}K^{-2}}$ 与实验值的差异，反映真实能带态密度和重整化的作用。右图中 $L_0$ 落在文献报告区间内，支持低温近弹性散射条件下的 Wiedemann–Franz 关系。比较热导时仍需分离声子贡献，这一低温符合不意味着该关系对任意温度都成立。

铜的热电势进一步检验输运谱的能量依赖（图1.2）。

在 300 K，铜的测试值为 $+1.72\,\mu\mathrm{V/K}$，参考标度为 $+1.94\,\mu\mathrm{V/K}$，均与自由电子预测的符号相反。费米统计确定了 $k_B T/E_F$ 控制的小量级，而真实符号取决于 Mott 关系中的 $\partial_\epsilon \ln\Sigma$：能带速度、态密度和散射时间的能量依赖都可改变它，某些温区还受声子拖曳影响。Seebeck 系数与普通 Hall 系数采用不同的输运权重，因此正热电势不足以将铜判定为单一空穴导体。

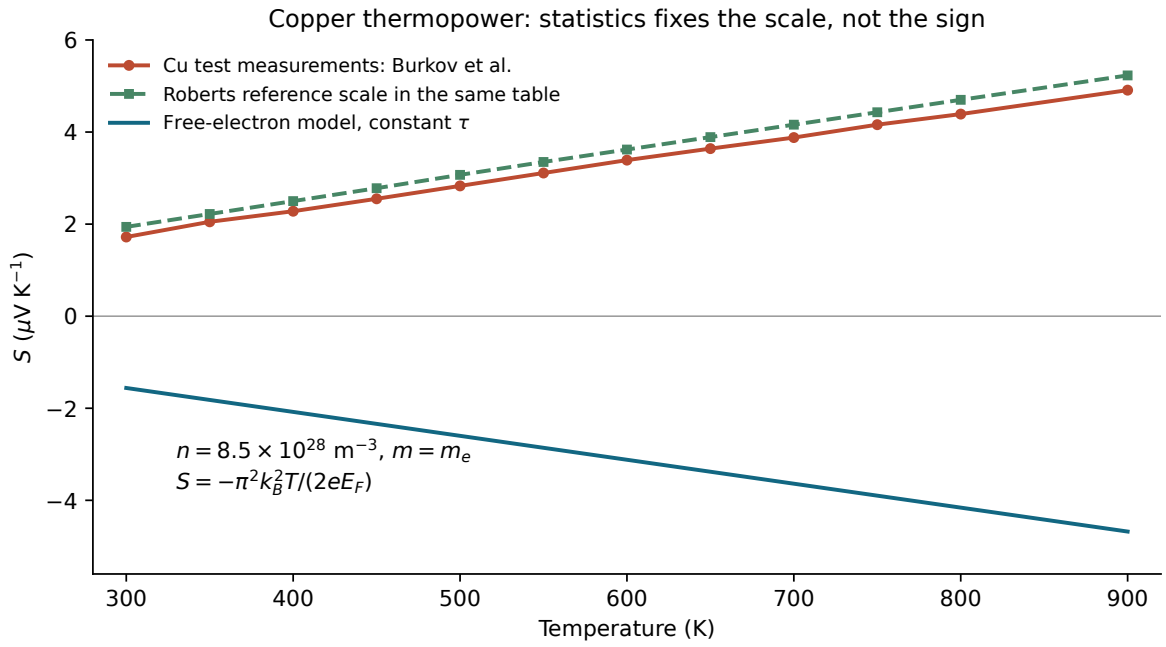


图 1.2: 铜的 Seebeck 系数。圆点为 Burkov 等表 2 中的铜测试值，方点为同表所列 Roberts 参考标度，连线用于引导视线。蓝线为 $n = 8.5 \times 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}$、$m = m_e$、常数 $\tau$ 下的自由电子预测 $S = -\pi^2 k_B^2 T/(2eE_F)$。实验与模型的量级接近，符号却相反。[55]

## 1.8　习题与解题要点

1. 电阻率增大一倍而密度和质量固定，哪些 T1 量改变？解答：$\tau$、$\ell$、$\sigma$ 各减半；$k_F, E_F, T_F, v_F$ 不变。若由升温导致，不能自动假设散射的能量依赖也不变。

2. 直接从 $\rho$ 矩阵检查电子霍尔符号，并验证 $\rho\sigma = I$。

3. 推导 $\int x^2[-f'(x)]\mathrm{d}x = \pi^2/3$，并说明为什么尖锐带边附近不能直接使用 Mott 公式。解答：展开要求 $\Sigma$ 在 $k_BT$ 能窗内光滑；带边、共振或小能隙应直接积分。

# Part II

# 能带与拓扑

# 第 2 章

# 能带理论基础与应用

Drude 模型以经典自由电子和弛豫时间描述导电，Sommerfeld 模型引入费米统计，解释了电子简并及低温热力学性质。然而，自由电子色散不能直接说明晶体中的带隙、各向异性和复杂费米面。引入晶格周期势后，平移对称性把实空间薛定谔方程转化为布里渊区内的本征值问题。能量本征值决定态密度、有效质量与费米面，本征态则决定跃迁矩阵元、边界响应及能带几何。Bloch 定理、近自由电子近似和紧束缚方法构成这一描述的基础；石墨烯、SSH 链和莫尔能带展示了它们在不同尺度上的应用。除特别说明，$e>0$、电子电荷为 $-e$，每条能带的态计数不默认包含自旋简并。

## 2.1 晶格与倒格子

晶格平移为 $\mathbf{R}=\sum_i n_i\mathbf{a}_i$，晶体是在每个平移等价的原胞上放置同一组基元。蜂窝结构有两个原子基元，因而不是单原子 Bravais 格子。对周期函数作 Fourier 展开时，允许波矢满足 $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}=1$，所以 $\mathbf{G}=\sum_i m_i\mathbf{b}_i$ 且 $\mathbf{a}_i\cdot\mathbf{b}_j=2\pi\delta_{ij}$。三维中

$$\mathbf{b}_1=2\pi\frac{\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1\cdot(\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3)},\tag{2.1}$$

另外两式循环置换。第一布里渊区是倒格子的 Wigner–Seitz 原胞，面积或体积分别为 $(2\pi)^d/v_c$。倒格子基矢可以重选，但必须同步改变坐标；高对称路径上的相同字母并不能保证不同文章使用同一坐标系。

### 2.1.1 例 B1 三角 Bravais 格子的倒空间

用碳碳键长 $a_0$ 定义 $\mathbf{a}_1=a_0(3,\sqrt{3})/2$、$\mathbf{a}_2=a_0(3,-\sqrt{3})/2$。直接点乘可验证

$$\mathbf{b}_1=\frac{2\pi}{3a_0}(1,\sqrt{3}),\quad \mathbf{b}_2=\frac{2\pi}{3a_0}(1,-\sqrt{3}),\quad v_c=\frac{3\sqrt{3}}{2}a_0^2.\tag{2.2}$$

取 $a_0=0.142\,\mathrm{nm}$，原胞面积为 $0.05239\,\mathrm{nm}^2$。这不是每个原子的面积；每原胞有两个碳原子。计算载流子面密度时应先确定是每原胞、每原子还是每单位面积的态数。本例用于核查石墨烯 DOS 的归一化，也说明为什么把键长 $0.142\,\mathrm{nm}$ 与晶格常数 $0.246\,\mathrm{nm}$ 混用会造成 $\sqrt{3}$ 倍错误。

## 2.2 Bloch 定理与中心方程

考虑单电子有效哈密顿量

$$H=\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+U(\mathbf{r}),\qquad U(\mathbf{r}+\mathbf{R})=U(\mathbf{r}).\tag{2.3}$$

定义 $T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})=\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})$。$[H,T_{\mathbf{R}}]=0$，所有平移又彼此对易，故可以选取共同本征态。由 $T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}=T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}$ 及幺正性，本征值必须为 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$。于是

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\qquad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})=u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\tag{2.4}$$

$\mathbf{k}$ 与 $\mathbf{k}+\mathbf{G}$ 标记同一平移表示；对应本征函数可以通过规范选择联系起来，而不能对任意数值程序输出的相位要求逐点相等。

施加 Born–von Karman 边界条件 $\psi(\mathbf{r}+N_i\mathbf{a}_i)=\psi(\mathbf{r})$ 得到 $\mathbf{k}=\sum_i (m_i/N_i)\mathbf{b}_i$。若共有 $N=\prod_i N_i$ 个原胞，则每条非简并能带恰有 $N$ 个允许的 $\mathbf{k}$ 态。含两个自旋且自旋简并时，一条轨道能带可容纳 $2N$ 个电子。

将 $U=\sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ 和 $\psi=\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ 代入薛定谔方程，按平面波逐项比较得

$$\sum_{\mathbf{G}'}\left[\frac{\hbar^2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2}{2m}\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}+U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}\right]c_{\mathbf{G}'}=E c_{\mathbf{G}}. \tag{2.5}$$

这就是中心方程。数值实现时固定动能截断 $E_{\mathrm{cut}}$，保留满足 $\hbar^2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2/2m<E_{\mathrm{cut}}$ 的平面波。逐步提高截断直到目标能带变化小于容差；只画一条平滑曲线不能证明基组收敛。

### 2.2.1　晶格动量与机械动量

$\hbar\mathbf{k}$ 不是一般 Bloch 态的机械动量本征值，因为 $\mathbf{p}\psi=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(\hbar\mathbf{k}-i\hbar\nabla)u$。令

$$H_{\mathbf{k}}=e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}=\frac{(\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k})^2}{2m}+U, \tag{2.6}$$

Hellmann–Feynman 定理给出

$$\frac{\partial E_n}{\partial k_i}=\langle u_n|\partial_{k_i}H_{\mathbf{k}}|u_n\rangle=\hbar\langle v_i\rangle,\qquad (m_n^{-1})_{ij}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i\partial k_j}. \tag{2.7}$$

周期势本身已经包含在能带中，不应再把每次经过离子都当作一次 Drude 碰撞。电阻所需的动量松弛来自缺陷、声子及允许的相互作用过程。此处的有效质量是局部曲率质量；量子振荡中的回旋质量则由等能面积导数定义，两者只在特定色散中相等。

## 2.3　近自由电子与 Bragg 能隙

远离简并点，二阶微扰为 $\delta E_{\mathbf{k}}=\sum_{\mathbf{G}\neq 0}|U_{\mathbf{G}}|^2/(E^0_{\mathbf{k}}-E^0_{\mathbf{k}-\mathbf{G}})$。当分母接近零时这个公式失效，必须先在近简并子空间对角化。保留 $|\mathbf{k}\rangle$、$|\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle$ 得到

$$H_2=\begin{pmatrix}E^0_{\mathbf{k}} & U_{\mathbf{G}}\\ U^{*}_{\mathbf{G}} & E^0_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}\end{pmatrix},\quad E_{\pm}=\frac{E^0_{\mathbf{k}}+E^0_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{2}\pm\sqrt{\left(\frac{E^0_{\mathbf{k}}-E^0_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{2}\right)^2+|U_{\mathbf{G}}|^2}. \tag{2.8}$$

在 Bragg 面，两条未耦合能量相等，能隙为 $2|U_{\mathbf{G}}|$。相位 $\arg U_{\mathbf{G}}$ 改变驻波相对于离子位置的位相，但不改变两态近似中的能隙。

### 2.3.1　例 B2 一维能隙与负曲率质量

取 $a=0.4\,\mathrm{nm}$、$U_G=0.2\,\mathrm{eV}$、$G=2\pi/a$、$k=G/2+q$。以 $E_B=\hbar^2G^2/(8m)=2.350\,\mathrm{eV}$ 表示，

$$E_{\pm}(q)=E_B+\frac{\hbar^2q^2}{2m}\pm\sqrt{|U_G|^2+\left(\frac{\hbar^2Gq}{2m}\right)^2}. \tag{2.9}$$

$q=0$ 时能量为 $2.150$ 和 $2.550\,\mathrm{eV}$。展开根号得到

$$\frac{1}{m^*_{\pm}}=\frac{1}{m}\left(1\pm\frac{2E_B}{|U_G|}\right). \tag{2.10}$$

下带顶的 $m_-^*/m \simeq -0.0444$，上带底的 $m_+^*/m \simeq 0.0408$。负号表示带顶的曲率，不表示电子具有负的裸质量；在近满带中用正电荷空穴描述响应更方便。此结果要求 $|\hbar^2 G q/(2m)| \ll |U_G|$ 且其他平面波远离简并；把这个小质量外推到整个布里渊区没有依据。

## 2.4　原子轨道线性组合与非正交基

取局域轨道 $\phi_\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R})$，Bloch 和为 $|\phi_{\alpha\mathbf{k}}\rangle = N^{-1/2}\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|\phi_{\alpha\mathbf{R}}\rangle$。变分态 $|\psi\rangle=\sum_\alpha c_\alpha|\phi_{\alpha\mathbf{k}}\rangle$ 满足广义本征方程

$$H(\mathbf{k})c = E S(\mathbf{k})c, \quad H_{\alpha\beta}=\langle\phi_{\alpha\mathbf{k}}|H|\phi_{\beta\mathbf{k}}\rangle, \quad S_{\alpha\beta}=\langle\phi_{\alpha\mathbf{k}}|\phi_{\beta\mathbf{k}}\rangle. \tag{2.11}$$

归一化条件是 $c^\dagger S c = 1$。若 $S$ 正定，可令 $\widetilde{H}=S^{-1/2}HS^{-1/2}$ 转为普通厄米本征问题。若 $S$ 有接近零的本征值，通常意味着基组近线性相关，应先处理基组，不能把数值爆炸解释为物理能带。Slater–Koster 方法进一步用键方向和少数两中心积分组织轨道间矩阵元 [1]。

### 2.4.1　例 B3 非正交一维链

只有同轨道最近邻跃迁 $-t$ 与重叠 $s$ 时，

$$H(k)=\epsilon_0-2t\cos ka, \quad S(k)=1+2s\cos ka, \quad E(k)=\frac{\epsilon_0-2t\cos ka}{1+2s\cos ka}. \tag{2.12}$$

取 $\epsilon_0=0$、$t=1\,\mathrm{eV}$、$s=0.1$，得到 $E(0)=-1.6667\,\mathrm{eV}$、$E(\pi/2a)=0$、$E(\pi/a)=2.5\,\mathrm{eV}$。忽略重叠会给出对称的 $[-2,2]\,\mathrm{eV}$ 能带，既改变带宽也抹去电子空穴不对称。正定性要求 $|s|<1/2$。在带底展开得 $\hbar^2/(2m^*)=ta^2/(1+2s)^2$，显示重叠也改变输运质量。非正交计算的相容性要求能量、本征态的 $S$ 归一化与速度同时满足相应关系；仅比较带宽不足以检验基组处理。

## 2.5　Wannier 函数与二次量子化

对孤立的一组 Bloch 能带，可定义

$$|w_{\alpha\mathbf{R}}\rangle=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}n} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle U_{n\alpha}(\mathbf{k}). \tag{2.13}$$

$U(\mathbf{k})$ 是在选定能带子空间中的幺正矩阵；不同规范导致不同 Wannier 形状而不改变该子空间的能谱。正交 Bloch 态和幺正变换保证 $\langle w_{\alpha\mathbf{R}}|w_{\beta\mathbf{R}'}\rangle=\delta_{\alpha\beta}\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$。然而，正交不自动等于指数局域：非零 Chern 数的占据子空间不能在二维周期规范下构造一组光滑的、指数局域的正交 Wannier 函数。这是拓扑障碍，而不是软件收敛得不够好。

在正交基中，场算符展开 $\hat\psi(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{R}\alpha} w_{\alpha\mathbf{R}}(\mathbf{r})c_{\mathbf{R}\alpha}$，单粒子项变成

$$\hat H=\sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\alpha\beta} t_{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c^\dagger_{\mathbf{R}\alpha}c_{\mathbf{R}'\beta}, \tag{2.14}$$

$$c_{\mathbf{R}\alpha}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}c_{\mathbf{k}\alpha}, \qquad \hat H=\sum_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k}}H(\mathbf{k})c_{\mathbf{k}}. \tag{2.15}$$

每条无向键只计一次并加厄米共轭，或在有向键和中包含两个方向；两种写法不能混用，否则跃迁项多出因子 2。轨道位置是否放入 Fourier 相位也必须明确，这影响矩阵的周期规范和 Berry 连接的表达，但不改变物理结果。

## 2.6 正方晶格能带与态密度

正方晶格的最近邻紧束缚哈密顿量为 $H=-t\sum_{\langle ij\rangle\sigma}(c_i^\dagger c_j+\text{h.c.})$。沿每个晶格方向的正、反向跃迁给出

$$\epsilon(\mathbf{k})=-2t(\cos k_x a+\cos k_y a). \tag{2.16}$$

$\Gamma$ 点能量 $-4t$，$X=(\pi/a,0)$ 点为 0，$M=(\pi/a,\pi/a)$ 点为 $4t$，带宽 $8t$。带底 $\epsilon\simeq -4t+ta^2k^2$，因此 $m^*=\hbar^2/(2ta^2)$。取 $t=1\,\text{eV}$、$a=0.4\,\text{nm}$ 可得 $m^*=0.2381m_e$。

### 2.6.1 例 B4 费米面嵌套与 van Hove 峰

半填充且自旋简并时，每原胞电子数 $n_c=1$，$\mu=0$，费米线满足 $\cos k_x a+\cos k_y a=0$，构成连接四个 $X$ 点的菱形。其包围面积是布里渊区的一半，而不是整个布里渊区；乘以两个自旋后恰好得到一个电子每原胞。$\mathbf{Q}=(\pi/a,\pi/a)$ 使 $\epsilon(\mathbf{k}+\mathbf{Q})=-\epsilon(\mathbf{k})$，这说明费米面嵌套，为 Hubbard 反铁磁平均场提供重要背景，但嵌套本身不等于已经建立磁序。

在 $X$ 附近设 $k_x=\pi/a+q_x$、$k_y=q_y$，有 $\epsilon\simeq ta^2(q_y^2-q_x^2)$。双曲线等能轮廓给出对数态密度奇点。每原胞每自旋的 DOS 为

$$D(E)=\frac{1}{2\pi^2 t}K\left(1-\frac{E^2}{16t^2}\right),\qquad |E|<4t, \tag{2.17}$$

这里 $K(m)=\int_0^{\pi/2}(1-m\sin^2\theta)^{-1/2}\,d\theta$ 使用参数 $m$ 而不是模数。$E\to 0$ 时 $D(E)\simeq(2\pi^2 t)^{-1}\ln(16t/|E|)$。数值积分必须满足 $\int D(E)dE=1$，含自旋后才为 2。

在 $N_k^2$ 个均匀网格上，Lorentz 展宽的态密度为

$$D_\eta(E)=\frac{1}{N_k^2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\eta/\pi}{(E-\epsilon_{\mathbf{k}})^2+\eta^2}. \tag{2.18}$$

分别用 $N_k=100,200,400$ 与 $\eta/t=0.1,0.05,0.025$ 检验峰形。当 $\eta$ 小于离散能级间距，DOS 会出现网格伪峰；先收敛网格，再减小展宽。Lorentz 尾延伸到带外，因此有限能量窗口积分小于 1 并不自动表明程序错误。加入 $-4t'\cos k_x a\cos k_y a$ 后，$X$ 处奇点移至 $E=4t'$ 且完全嵌套消失；这是从理想方格模型走向实际材料的重要修正。

## 2.7 能带基础习题与解答要点

1. 将 B2 中的 $U_G$ 减半，解释能隙、带边曲率及两态近似适用范围如何变化。答案要点：能隙减半，带边质量绝对值变小，但可用的 $q$ 窗口也缩小。
2. 在 B3 中整体移动能量零点 $H\to H+\Delta S$，验证所有本征值整体增加 $\Delta$。若误用 $H\to H+\Delta I$，非正交基会得到错误的 $k$ 依赖位移。
3. 对 B4 计算总态数、半填充电子数和带底质量。三项必须同时正确，才能继续用相同网格做磁性或输运计算。

## 2.8 石墨烯与低维能带

石墨烯的两个子晶格产生 Dirac 型低能色散，而边界截断与层间扭转分别引入边界态和莫尔能带。最小模型能够解析这些结构的主要特征；定量描述具体样品时，还需考虑长程跃迁、相互作用、边界重构和晶格弛豫。以下参数用于确定各模型的能量与长度尺度。

### 2.8.1 蜂窝晶格的两个子晶格

选择最近邻向量 $\boldsymbol{\delta}_1 = a_0(1,0)$、$\boldsymbol{\delta}_{2,3} = a_0(-1/2, \pm\sqrt{3}/2)$。以 $A, B$ 为轨道基，

$$H(\mathbf{k}) = -t \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad f = e^{ik_x a_0} + 2e^{-ik_x a_0/2} \cos\frac{\sqrt{3}k_y a_0}{2}. \tag{2.19}$$

解行列式得

$$E_\pm = \pm t\sqrt{1 + 4\cos\frac{3k_x a_0}{2}\cos\frac{\sqrt{3}k_y a_0}{2} + 4\cos^2\frac{\sqrt{3}k_y a_0}{2}}. \tag{2.20}$$

能量零点位于半填充 Dirac 点。$\Gamma$ 处为 $\pm 3t$，鞍点处为 $\pm t$，两个不等价谷可选为 $\mathbf{K}_\tau = (0, \tau 4\pi/(3\sqrt{3}a_0))$。不同子晶格 Fourier 相位可能把 $f$ 乘以一个单位模相位，因此比较文献的矩阵时应先比较本征值和基矢定义。

在 $\mathbf{k} = \mathbf{K}_\tau + \mathbf{q}$ 展开并作固定基变换，可以写成

$$H_\tau(\mathbf{q}) = \hbar v_F(\tau q_x \sigma_x + q_y \sigma_y), \qquad v_F = \frac{3ta_0}{2\hbar}. \tag{2.21}$$

该坐标是相对于上式谷附近经旋转后的局部坐标。$\sigma$ 作用于子晶格赝自旋，不能当成真实电子自旋。线性色散来自两个轨道之间的相消，而不是电子脱离晶体后真的变成真空中的相对论粒子。

#### 例 B5 从栅控密度求费米能

二维圆形费米面每个自旋每个谷容纳 $k_F^2/(4\pi)$ 个态每单位面积。石墨烯 $g_s g_v = 4$，因此

$$n = \frac{k_F^2}{\pi}, \qquad E_F = \hbar v_F\sqrt{\pi|n|}\ \operatorname{sgn} n, \qquad D(E) = \frac{2|E|}{\pi(\hbar v_F)^2}. \tag{2.22}$$

用 $t = 2.7\,\mathrm{eV}$、$a_0 = 0.142\,\mathrm{nm}$ 得到 $v_F = 8.737\times10^5\,\mathrm{m/s}$。当 $n = 10^{12}\,\mathrm{cm^{-2}}$ 时，$k_F = 1.772\times10^8\,\mathrm{m^{-1}}$、$E_F = 0.1019\,\mathrm{eV}$。回旋质量 $m_c = (\hbar^2/2\pi)\partial A/\partial E = |E_F|/v_F^2 = 0.0235 m_e$。这是线性色散具有非零回旋质量的具体例子。常见的 $v_F = 10^6\,\mathrm{m/s}$ 会给出 $0.1167\,\mathrm{eV}$；二者差异来自参数，而不是公式矛盾。

### 2.8.2 赝自旋与 Klein 透射

正能本征态可以取 $|u_+\rangle = (1, e^{i\theta})^T/\sqrt{2}$，其赝自旋随动量方向旋转。对平滑标量势，谷间散射很弱，散射矩阵元含重叠因子

$$|\langle u_+(\theta')|u_+(\theta)\rangle|^2 = \frac{1+\cos(\theta'-\theta)}{2}. \tag{2.23}$$

严格反向散射在这个模型中被抑制。原子尺度缺陷、子晶格质量、磁性散射和多谷混合可以破坏此结论。

#### 例 B6 正入射势垒

对 $H = -i\hbar v_F\sigma_x\partial_x + V(x)$ 且 $k_y = 0$，$[H, \sigma_x] = 0$。右行通道的赝自旋本征值保持不变，空间解仅积累相位

$$\psi_+(x) = \chi_+ \exp\left[\frac{i}{\hbar v_F}\int^x (E - V(x'))dx'\right], \quad \sigma_x\chi_+ = \chi_+. \tag{2.24}$$

在左右引线相同且势垒不混谷的理想条件下，不能产生具有相反赝自旋的反射态，因而 $T(0)=1$，包括势垒内部为价带的 $p$ 区。若取 $E=0.10\,\mathrm{eV}$、$V_0=0.20\,\mathrm{eV}$、宽度 $50\,\mathrm{nm}$，改变宽度只改传播相位，正入射透射仍为 1。有限角入射一般出现反射；不能据此声称石墨烯所有载流子都无耗散。这个例子将波函数结构直接联系到输运中的角散射权重。

### 2.8.3　纳米带的边界谱

对沿边界保持平移的纳米带，只对该方向 Fourier 变换，垂直方向保留有限条链。在每个 $k_\parallel$ 对一个有限厄米矩阵对角化，再检查本征矢权重，才能区分体态和边态。只见带隙中的能级而未检查空间分布，不能认定是边界态。

#### 例 B7 zigzag 边态的递推解

在最近邻、无质量的半无限 zigzag 带中，零能态可只占一个子晶格。设相邻横向链的振幅为 $A_j$，边方向晶格周期为 $a_\parallel=\sqrt{3}a_0$，零能方程给出

$$A_{j+1}=-2\cos(k_\parallel a_\parallel/2)A_j\equiv r(k_\parallel)A_j. \tag{2.25}$$

只有 $|r|<1$ 时态可归一化。取 $k_\parallel a_\parallel\in[0,2\pi]$，存在区间为 $2\pi/3<k_\parallel a_\parallel<4\pi/3$。归一化振幅为 $A_j=\sqrt{1-r^2}\,r^{j-1}$；横向定位长度以链间距为单位是 $\xi=-1/\ln|r|$。在 $k_\parallel a_\parallel=\pi$ 处 $r=0$，波函数完全在最外层；趋向谷投影时 $|r|\to1$，定位长度发散，边态并入体态。

有限宽度两侧边态会杂化，能量劈裂随宽度指数减小；最近邻极限的平带不是所有实际边界的普适结论。armchair 边界会混合两个谷，没有同样的平带区间，能隙还依赖带宽族。边缘钝化、重构和远邻跃迁都能改变谱。边缘 DOS 增强有利于相互作用不稳定性，但磁序需由自洽 Hubbard 计算及有限温度分析判断，不能把无相互作用平带直接标成已实现铁磁态。

### 2.8.4　SSH 链的一维拓扑

SSH 链每原胞有 $A,B$ 两点，胞内跃迁 $t_1$、胞间跃迁 $t_2$。选定胞界后，

$$H(k)=\begin{pmatrix}0 & t_1+t_2e^{-ika}\\ t_1+t_2e^{ika} & 0\end{pmatrix}=(t_1+t_2\cos ka)\sigma_x+t_2\sin ka\,\sigma_y. \tag{2.26}$$

$\sigma_z H\sigma_z=-H$ 是手征对称性，$E_\pm=\pm\sqrt{t_1^2+t_2^2+2t_1t_2\cos ka}$。体能隙 $2|t_1-t_2|$ 在 $t_1=t_2$ 闭合。

#### 例 B8 绕数边态与有限尺寸

定义 $q(k)=t_1+t_2e^{ika}$，它在复平面描绘圆心 $t_1$、半径 $|t_2|$ 的圆。对 $t_{1,2}>0$，

$$w=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\partial_k\arg q(k)\,dk=\begin{cases}1 & t_2>t_1,\\ 0 & t_2<t_1.\end{cases} \tag{2.27}$$

下带可选 $|u_-\rangle=(-e^{-i\arg q},1)^T/\sqrt{2}$，$A_k=i\langle u_-|\partial_k u_-\rangle=\frac{1}{2}\partial_k\arg q$，Zak 相位 $\gamma=\pi w\ (\mathrm{mod}\ 2\pi)$。开边界、左端为 $A$ 时，零能方程给出 $A_{j+1}=-(t_1/t_2)A_j$。对于 $t_1=0.6$、$t_2=1$、40 原胞，体隙为 0.8，边态概率比 $|A_{j+1}|^2/|A_j|^2=0.36$，定位长度 $\xi/a=1.958$，两端杂化劈裂为指数小量。反向参数 $t_1=1$、$t_2=0.6$ 在相同截断下没有这对边态。

改变原胞定义可以改变 $w$ 的整数表示，所以必须同时报告截断位置。可观测结论来自体极化与相同终止条件的比较。加入 $\Delta\sigma_z$ 破坏手征对称性后，边态不再必须在零能，Zak 相位一般也不

再量子化；保留能隙并不足以维持所有保护条件。SSH 链与 Majorana 链具有相关的边界局域机制，但 SSH 边态是普通复费米子态，不是 Majorana 零模。

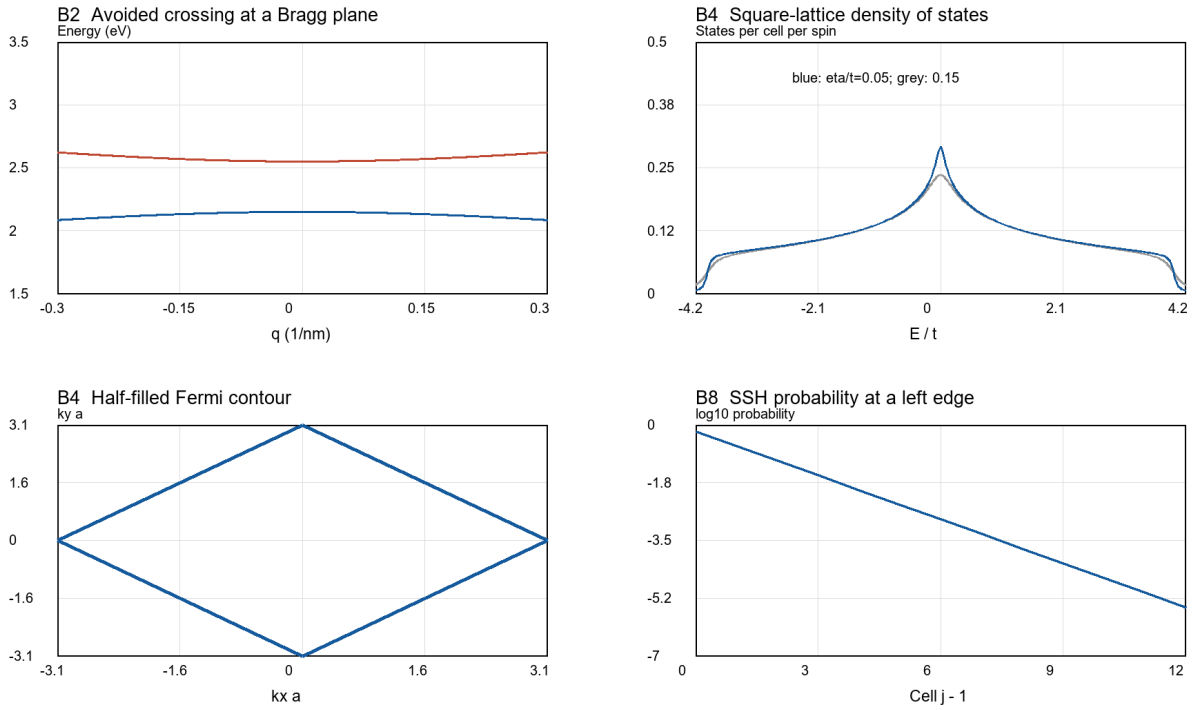


图 2.1: 能带与边界态的数值结果。左上为 B2 的近自由电子反交叉；右上为 B4 的方格子 DOS，比较两种 Lorentz 展宽；左下为半填充费米线；右下为 B8 半无限 SSH 左边态的概率。各图对应所给模型参数下的计算结果。

### 2.8.5　莫尔能带与尺度估计

两个晶格相对转角 $\theta$ 时，长波莫尔周期

$$L_M = \frac{a}{2\sin(\theta/2)}, \quad k_\theta = 2K\sin(\theta/2), \quad \alpha = \frac{w}{\hbar v_F k_\theta}. \tag{2.28}$$

$a = \sqrt{3}a_0$ 是石墨烯晶格常数，$w$ 为层间隧穿。连续模型在每层 Dirac 哈密顿量之间加入三个主要波矢的隧穿项，并在莫尔倒格子截断基中对角化 [8]。$\alpha$ 比较隧穿与单层动能尺度；它说明小转角为何增强杂化，但一个无量纲比值不能代替完整能带计算。

#### 例 B9 莫尔单胞的填充密度

取 $a = 0.246\,\mathrm{nm}$、$\theta = 1.1^\circ$，则 $L_M = 12.81\,\mathrm{nm}$、$A_M = \sqrt{3}L_M^2/2 = 142.2\,\mathrm{nm}^2$。若一个窄带含两个自旋两个谷，满填充相对于空带的密度为 $n_s = 4/A_M = 2.81\times10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$。实验标度 $\nu = nA_M$ 因此能把栅极密度换算成每莫尔原胞的载流子数。

取 $w = 110\,\mathrm{meV}$、$v_F = 10^6\,\mathrm{m/s}$ 可得 $\hbar v_F k_\theta \simeq 215\,\mathrm{meV}$、$\alpha \simeq 0.51$。该估计不是对魔角的精确预言；晶格弛豫、$AA/AB$ 隧穿不等及远程能带都很重要。若窄带宽度 $W$ 下降而库仑尺度 $E_C \sim e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r L_M)$ 不同比例下降，$E_C/W$ 增大，单电子近似更易失效。以 $\epsilon_r = 10$ 估算 $E_C \simeq 11.2\,\mathrm{meV}$。相关绝缘态和超导是需要额外证据的多体结果，不能从“平带”二字唯一推出某种配对机制。

### 2.8.6　低维能带习题与解答要点

1. 用蜂窝模型计算 DOS，验证低能线性、$\pm t$ 的鞍点及每原胞每自旋总态数为 2。

2. 对 zigzag 带增加第二近邻跃迁，画边态能量与边缘权重。答案要点：手征对称性破坏后边态一般产生色散，零能不再固定。

3. 比较 SSH 的周期与开边界谱，并加随机弱键无序。保持手征对称性的键无序与随机在位势的作用不同；必须在同一边界终止下比较。

# 第 3 章

# 拓扑能带理论与应用

拓扑能带理论用占据态的几何结构描述不能由局部能量色散单独决定的性质。Landau 能级与量子霍尔效应提供了 Chern 数和电导量子化的联系，时间反演及晶体对称性则允许更丰富的拓扑分类。拓扑不变量、边界谱和输运响应之间的关系必须同时满足能隙与对称性条件。Hall 符号采用 $j_x=\sigma_{xy}E_y$、$A_i=i\langle u|\partial_i u\rangle$；若采用 $\sigma_{yx}$，符号相反。

## 3.1 Landau 能级与态计数

对电荷 $-e$ 的二维电子，在 SI 单位下 $H=(\mathbf{p}+e\mathbf{A})^2/(2m)$。取 $\mathbf{A}=(-By,0,0)$，$p_x=\hbar k_x$ 守恒，

$$H_{k_x}=\frac{p_y^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega_c^2(y-y_0)^2,\quad \omega_c=\frac{e|B|}{m},\quad y_0=\frac{\hbar k_x}{eB},\quad \ell_B=\sqrt{\frac{\hbar}{e|B|}}. \tag{3.1}$$

于是 $E_n=\hbar\omega_c(n+1/2)$。长度 $L_x$ 使 $\Delta k_x=2\pi/L_x$，要求轨道中心位于样品内，得到每个自旋分支的简并度 $N_\phi=A/(2\pi\ell_B^2)=e|B|A/h$。量子化需要能级间隔超过温度与展宽；仅令 $\omega_c\tau$ 大于 1 还不能替代全部实验条件。

### 3.1.1 例 B10 GaAs 与石墨烯能级尺度

对 $m^*=0.067m_e$、$B=5\,\mathrm{T}$，$\hbar\omega_c=8.64\,\mathrm{meV}$、$\ell_B=11.47\,\mathrm{nm}$、每自旋简并密度 $n_B=1.209\times10^{11}\,\mathrm{cm^{-2}}$。若总电子密度 $3.0\times10^{11}\,\mathrm{cm^{-2}}$，填充因子 $n/n_B=2.48$；实际平台需考虑自旋分裂与局域化。对石墨烯，把协变动量写成升降算符可得

$$E_n=\mathrm{sgn}(n)v_F\sqrt{2e\hbar|B||n|},\qquad n=0,\pm1,\dots. \tag{3.2}$$

取 $v_F=10^6\,\mathrm{m/s}$，$B=5\,\mathrm{T}$ 时 $E_1=81.1\,\mathrm{meV}$，且存在零能 $n=0$ 能级。两个模型的磁场依赖分别为 $B$ 与 $\sqrt{B}$，是识别线性色散的重要实验指纹。

## 3.2 从 Kubo 求和到 Berry 曲率

对隔离能带，微分本征方程并投影到 $m\neq n$ 得到

$$\langle u_m|\partial_i u_n\rangle=\frac{\langle u_m|\partial_i H|u_n\rangle}{E_n-E_m}. \tag{3.3}$$

代入 $\Omega_{n,xy}=i(\langle\partial_x u_n|\partial_y u_n\rangle-\langle\partial_y u_n|\partial_x u_n\rangle)$ 得

$$\Omega_{n,xy}=-2\,\mathrm{Im}\sum_{m\neq n}\frac{\langle u_n|\partial_x H|u_m\rangle\langle u_m|\partial_y H|u_n\rangle}{(E_n-E_m)^2}. \tag{3.4}$$

这使 Kubo 公式中的带间速度矩阵元变成几何量。对二维带绝缘体，

$$C=\frac{1}{2\pi}\sum_{n\in\mathrm{occ}}\int_{\mathrm{BZ}}\Omega_{n,xy}\,d^2k,\qquad \sigma_{xy}=-\frac{e^2}{h}C. \tag{3.5}$$

整数来自布里渊区环面上规范拼接的绕数，而不是“曲率在每个点取整数”。金属只积分占据部分，通常不量子化。无序平台中应以费米能位于迁移率隙和实空间拓扑来理解，不必要求严格无态的谱隙。

规范变换 $|u\rangle\to e^{i\chi}|u\rangle$ 使 $A_i\to A_i-\partial_i\chi$，曲率不变。数值本征矢在相邻 $\mathbf{k}$ 点有任意相位，所以直接有限差分本征矢极不稳定；应使用带间矩阵元公式或规范不变的重叠环路。

## 3.3 两能带几何的解析工具

对 $H=d_0I+\mathbf{d}\cdot\boldsymbol{\sigma}$，能量 $E_s=d_0+sd$、$s=\pm1$，投影算符 $P_s=(I+s\hat{\mathbf{d}}\cdot\boldsymbol{\sigma})/2$。用 $\sigma_i\sigma_j=\delta_{ij}+i\epsilon_{ijk}\sigma_k$ 可得

$$\Omega_{s,xy}=-\frac{s}{2}\hat{\mathbf{d}}\cdot(\partial_x\hat{\mathbf{d}}\times\partial_y\hat{\mathbf{d}}),\qquad g_{ij}=\frac{1}{4}\partial_i\hat{\mathbf{d}}\cdot\partial_j\hat{\mathbf{d}}. \tag{3.6}$$

$d_0$ 只移动能量，不改变本征矢与几何；但可能造成能带间接重叠，从而使同一个 Chern 带结构不再对应绝缘体。

### 3.3.1 例 B11 有质量 Dirac 谷与半整数的限度

取 $H_\tau=\hbar v(\tau q_x\sigma_x+q_y\sigma_y)+m_\tau\sigma_z$。下带曲率

$$\Omega_{-,\tau}(\mathbf{q})=\frac{\tau m_\tau(\hbar v)^2}{2[(\hbar vq)^2+m_\tau^2]^{3/2}}. \tag{3.7}$$

对整个连续平面积分得到 $C_\tau=\tau\,\mathrm{sgn}(m_\tau)/2$。单谷的半整数不是孤立二维晶格能带的合法总 Chern 数；晶格中的另一谷及高能正则化共同给出整数。若 $m_+=m_-$，两谷抵消，仍可能存在谷分辨横向响应；若 $m_+=-m_-$，两谷相加成为 Chern 绝缘体。取 $\hbar v=0.6582\,\mathrm{eV\,nm}$、$m=0.05\,\mathrm{eV}$，谷中心 $|\Omega|=(\hbar v)^2/(2m^2)=86.64\,\mathrm{nm}^2$。能隙越小曲率峰越高、越窄，数值网格必须随之加密。

## 3.4 Haldane 模型的质量与相图

在蜂窝最近邻模型上加入子晶格在位差 $\pm M$ 及定向第二近邻复跃迁 $t_2e^{\pm i\phi}$。每原胞净磁通为零，平移对称性可以保留。选择谷和定向键约定使低能质量为

$$m_\tau=M-\tau 3\sqrt{3}t_2\sin\phi,\qquad C_-=\frac{1}{2}[\mathrm{sgn}(m_+)-\mathrm{sgn}(m_-)]. \tag{3.8}$$

当 $|M|<3\sqrt{3}|t_2\sin\phi|$ 时两个谷质量异号，$|C|=1$；在边界一个谷闭隙，拓扑数才可能改变 [2]。$t_2\cos\phi$ 项会产生 $d_0(\mathbf{k})$，因此判断实际绝缘态时还应检查全局间接隙。

### 3.4.1 例 B12 由质量符号预测 QAH 相

取 $t_1=1$、$t_2=0.1$、$\phi=\pi/2$。临界 $M_c=0.519615$。$M=0.2$ 时 $m_+=-0.319615$、$m_-=0.719615$，所以下带 $C=-1$，上述符号约定下 $\sigma_{xy}=+e^2/h$。两个 Dirac 点的直接隙分别为 $0.63923$ 和 $1.43923$；还需扫描整个布里渊区核验全局隙。$M=0.8$ 时两个质量均为正，$C=0$。

这个计算解释了为什么“打开带隙”不足以判断拓扑：两组参数都有带隙，但质量分布不同。2013 年磁性拓扑绝缘体中的 QAH 观测 [9] 是材料实现，不等于材料逐项满足最小 Haldane 蜂窝模型。磁性 InAs/GaSb 量子阱的 QAH 机制同样取决于其有效能带与交换场，不能由蜂窝模型的参数逐项对应。

## 3.5 QWZ 模型和离散 Chern 数

为便于在正方网格复现，采用

$$H(\mathbf{k}) = \sin k_x \sigma_x + \sin k_y \sigma_y + (m + \cos k_x + \cos k_y)\sigma_z, \tag{3.9}$$

其中晶格常数与能量单位取 1。这是标准两轨道 Chern 模型的一种约定 [7]。四个可能闭隙点 $\Gamma, X, Y, M$ 的质量依次为 $m+2, m, m, m-2$，Dirac 手性依次为 $+,-,-,+$，故

$$C_- = \frac{1}{2}[\mathrm{sgn}(m+2) - 2\,\mathrm{sgn}(m) + \mathrm{sgn}(m-2)]. \tag{3.10}$$

因此 $m<-2$ 或 $m>2$ 为 0，$-2<m<0$ 为 $+1$，$0<m<2$ 为 $-1$。在 $m=-2,0,2$ 处占据态子空间不光滑，不能给它赋予绝缘体 Chern 数。

### 3.5.1 例 B13 不固定规范的 Chern 计算

在周期网格 $k_i = -\pi + 2\pi i/N$ 上取下带本征矢 $u_{ij}$。为了与 $A = i\langle u|\nabla u\rangle$ 一致，定义*反向重叠*

$$U_x(i,j) = \frac{\langle u_{i+1,j}|u_{i,j}\rangle}{|\langle u_{i+1,j}|u_{i,j}\rangle|}, \quad U_y(i,j) = \frac{\langle u_{i,j+1}|u_{i,j}\rangle}{|\langle u_{i,j+1}|u_{i,j}\rangle|}. \tag{3.11}$$

每个小方格的通量为

$$F_{ij} = \mathrm{Arg}[U_x(i,j)U_y(i+1,j)U_x(i,j+1)^*U_y(i,j)^*], \quad C_N = \frac{1}{2\pi}\sum_{ij} F_{ij}. \tag{3.12}$$

指标模 $N$，主值取 $(-\pi,\pi]$。这是 Fukui–Hatsugai–Suzuki 格点方法的等价符号约定 [3]；若采用正向重叠，应对总通量取负号。本例的 $m=-1,1,3$ 应分别给出 $C=1,-1,0$。先用解析相图检查符号，再改变每个本征矢的随机相位检查规范不变性，最后用 $N=21,41,81$ 检查网格收敛。

出现一个整数并不自动说明计算正确：粗网格也可能给出错误整数。必须同时检查最小能隙、最小相邻重叠以及每个格点通量是否远离分支切口 $\pm\pi$。多占据带时以占据子空间重叠矩阵的行列式归一化替代单带重叠；不能在简并处追踪任意一条带的相位。

## 3.6 边界谱与电导的实际意义

对 QWZ 模型沿 $y$ 保留动量、沿 $x$ 开边界，每层在位矩阵为 $h_0(k_y) = \sin k_y\sigma_y + (m+\cos k_y)\sigma_z$，相邻层跃迁矩阵为

$$T_x = \frac{\sigma_z - i\sigma_x}{2}, \qquad H = \sum_j c_j^\dagger h_0 c_j + \sum_j (c_j^\dagger T_x c_{j+1} + \mathrm{h.c.}). \tag{3.13}$$

对每个 $k_y$ 构造 $2N_x$ 维矩阵，画能谱并用最左与最右几层的概率着色。拓扑相的边界带跨越体隙，左右边的传播方向相反；在同一边的净手征通道数由 $C$ 决定。

单个理想手征通道的 Landauer 电流为

$$I = \frac{e}{h}\int dE\,[f_L(E) - f_R(E)], \qquad G = \frac{e^2}{h} = 38.74\,\mu\mathrm{S}. \tag{3.14}$$

这里电导是接触定义下的响应。拓扑保护抑制特定的弹性背散射，并不保证样品、引线和接触在任意温度均无耗散。QAH 器件应用必须同时控制体载流子、磁畴、费米能和温度；这些条件不由一个整数 Chern 数自动满足。

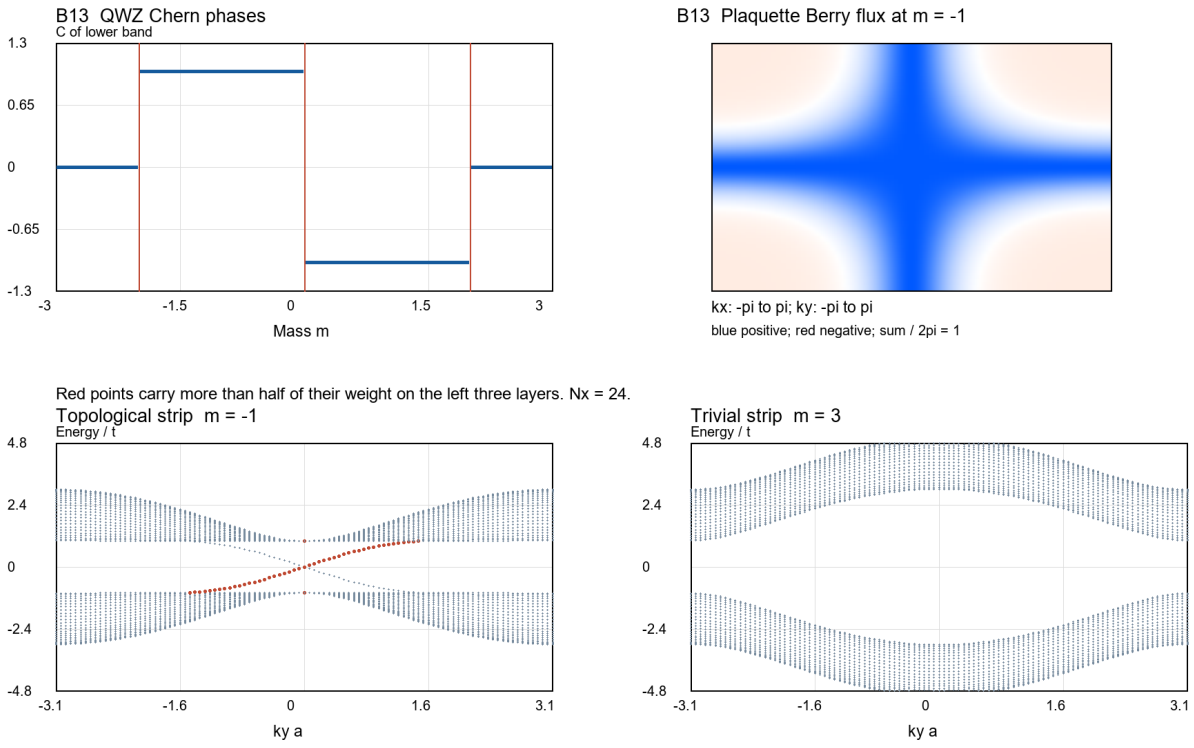


图 3.1: B13 及其条带验证。上排为 QWZ 相图和 $m = -1$ 时的离散 Berry 通量；下排为 24 层条带的拓扑与平庸能谱。红点表示左侧三层权重大于一半的态。体 Chern 数、边界色散与定位权重共同构成验证，不以单张边态图作为充分证据。

## 3.7　Chern 能带习题

1. 对 B13 只交换 $k_x, k_y$ 的遍历方向，解释 Chern 符号为何翻转。检验应同时交换坐标轴和 Hall 张量定义，不能只改图的横轴标签。

2. 在 QWZ 中加 $0.2(\cos k_x + \cos k_y)I$。答案要点：本征态和 Chern 数不变，但能谱、间接隙和给定化学势下的金属占据可能改变。

3. 给有限条带添加弱随机在位势，比较边态空间分布和透射；不要用动量图中“看不到交叉”作为破坏拓扑的判据，因为无序已破坏沿边平移。

## 3.8 时间反演与晶体对称性保护的拓扑能带

Kane–Mele 与 BHZ 模型刻画时间反演保护的二维拓扑绝缘体；三维体系还可具有强、弱拓扑指标，晶体对称性进一步允许镜面和高阶拓扑。拓扑分类取决于维度、填充、体能隙及保留的对称性。边界态的存在与稳定性必须由这些条件共同判断。

### 3.8.1 十重对称分类

对非相互作用或平均场的有隙哈密顿量，先检查三种谱对称性：时间反演 $\Theta H(\mathbf{k})\Theta^{-1} = H(-\mathbf{k})$，粒子空穴 $\Xi H(\mathbf{k})\Xi^{-1} = -H(-\mathbf{k})$，以及幺正手征对称 $\Pi H(\mathbf{k})\Pi^{-1} = -H(\mathbf{k})$。前两者反幺正，其平方可为 $+1$ 或 $-1$；第三种是谱的对称，并不等同于晶体手性。十重分类由这些条件组织 [13]。

| 类别 | $\Theta^2$ | $\Xi^2$ | $\Pi$ | 相关维度的分类 | 代表 |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 0 | 0 | 0 | $d = 2 : \mathbb{Z}$ | Chern 绝缘体 |
| AIII | 0 | 0 | 1 | $d = 1 : \mathbb{Z}$ | 手征链 |
| AII | $-1$ | 0 | 0 | $d = 2, 3 : \mathbb{Z}_2$ | QSH 与强 TI |
| D | 0 | $+1$ | 0 | $d = 1 : \mathbb{Z}_2$ | Majorana 链 |
| DIII | $-1$ | $+1$ | 1 | $d = 3 : \mathbb{Z}$ | 时间反演拓扑超导 |

表中 0 表示该对称性未施加，不是算符平方真的等于零；表中列出五类典型情形，且为稳定、非相互作用强拓扑分类。实参数 SSH 还可具有 BDI 的额外对称性；只要求手征保护时可按 AIII 讨论。晶体对称、固定少数能带的脆弱拓扑及相互作用会扩展或修改分类。超导 BdG 的粒子空穴约束来自 Nambu 表示，不能误当成普通金属近似电子空穴对称的同义词。实际判断必须先验证哈密顿量满足的条件，再查分类表。

### 3.8.2 Kramers 对与量子自旋 Hall 态

真实自旋 $1/2$ 的时间反演为 $\Theta = is_yK$，$\Theta^2 = -1$。时间反演不变动量满足 $\mathbf{\Lambda} = -\mathbf{\Lambda} + \mathbf{G}$，在这些点每个态与 $\Theta|u\rangle$ 正交且等能。时间反演使总 Berry 曲率为奇函数，因此二维总 Chern 数为零，但不要求占据态能被连续变形成原子极限。

当 $s_z$ 守恒，Kane–Mele 模型可以看作互为时间反演的两个 Haldane 块 [4]。若 $C_\uparrow = 1$、$C_\downarrow = -1$，总电荷 Hall 为零，$\mathbb{Z}_2$ 指标 $\nu = C_\uparrow \bmod 2 = 1$。加入保持时间反演的 Rashba 耦合后，$s_z$ 不守恒，分别给两个自旋赋 Chern 数一般失去意义，但 $\nu$ 在体隙不闭合时保留。此时“自旋 Hall 电导严格量子化”不是普遍结论，受保护的是奇数个螺旋 Kramers 边界对的拓扑性质。

对单个 Kramers 边界对，时间反演对称的单粒子弹性势不能把一个态散射到其时间反演伴侣。多个边界对可相互配对开隙，所以只保留奇偶信息。磁性杂质、非弹性过程及足够强的相互作用需要另行分析，不能从非相互作用证明外推所有实验情况。

### 3.8.3 BHZ 模型的带反转与边态

在 $E1, H1$ 轨道和两种 Kramers 分量基下，BHZ 模型为 [5]

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} h(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & h^*(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad h = (C - Dk^2)I + Ak_x\sigma_x - Ak_y\sigma_y + (M - Bk^2)\sigma_z. \tag{3.15}$$

$A$ 单位为能量乘长度，$B, D$ 为能量乘长度平方，$M$ 为带边质量。在连续模型的 $Bk^2$ 正则化下，$M/B>0$ 对应质量从 $k=0$ 到无穷远反号的倒置区；只写 $M<0$ 而不说明 $B$ 号没有普适意义。整体时间反演对称时两个块的 Chern 数相反。

**例 B14 边态衰减长度的计算**

取 $C=D=0$、$A=364.5\,\mathrm{meV\,nm}$、$B=-686\,\mathrm{meV\,nm^2}$、$M=-10\,\mathrm{meV}$ 作为演示参数。在 $x>0$ 半空间、$k_y=0$ 寻找 $\psi\propto e^{-\lambda x}\chi$，代入得到 $(M+B\lambda^2)^2=A^2\lambda^2$。可组成满足硬墙边界的两个正根为

$$\lambda_{1,2}=\frac{A\pm\sqrt{A^2-4BM}}{2|B|},\quad \psi(x)\propto(e^{-\lambda_1 x}-e^{-\lambda_2 x})\chi. \tag{3.16}$$

结果 $\lambda_1\simeq 0.5023\,\mathrm{nm^{-1}}$、$\lambda_2\simeq 0.02902\,\mathrm{nm^{-1}}$，对应约 $1.99$ 与 $34.5\,\mathrm{nm}$。长尺度决定窄条带两边杂化是否可忽略。投影 $k_y$ 项得到两 Kramers 分支的 $E=\pm Ak_y$，速度绝对值 $A/\hbar=5.54\times10^5\,\mathrm{m/s}$。若改变 $M$ 为正而保持 $B<0$，上述相同半空间的可归一化边界组合不再存在。

InAs/GaSb 量子阱的电子型和空穴型子带可在有限 $k$ 附近杂化。四带有效模型仍适用，但其参数、结构反演不对称项和自洽静电势均依赖异质结结构。磁性掺杂引入的交换场还会改变两个子块的质量与能量位置。上述解析边态解仅适用于给定参数和边界条件，不能替代包含更多子带与交换耦合的八带 Kane 计算。

### 3.8.4　反演判据与 Wilson 环路

若体系同时具有反演 $P$ 和时间反演，对每个 TRIM 的每一对占据 Kramers 态只取一个宇称 $\xi_{2m}=\pm1$，定义

$$\delta_i=\prod_{m=1}^{N_{\mathrm{occ}}/2}\xi_{2m}(\mathbf{\Lambda}_i),\qquad (-1)^{\nu}=\prod_{i=1}^{4}\delta_i. \tag{3.17}$$

不能把 Kramers 对的两个态都乘进去，否则每对平方为 1，会错误地得到所有体系平庸。这个判据来自占据子空间在 TRIM 的对称表示 [6]。

**例 B15 四个宇称数据判断二维拓扑**

若 $\delta_\Gamma=-1$、$\delta_X=\delta_Y=\delta_M=+1$，总乘积为 $-1$，故 $\nu=1$。若又在 $M$ 发生一次占据与非占据异宇称能带反转，$\delta_M$ 变为 $-1$，总乘积变 $+1$。这说明“发生能带反转”本身不是完整判据，应计算所有相关 TRIM 和所有占据 Kramers 对。对同宇称带交换，宇称乘积不一定改变。

无反演对称时，可以计算占据态子空间 Wilson 环路。相邻网格重叠矩阵为 $F_j^{mn}=\langle u_m(k_{j+1},k_y)|u_n(k_j,k_y)\rangle$，对其作奇异值分解 $F_j=V_j\Sigma_jW_j^\dagger$，取幺正部分 $\widetilde{F}_j=V_jW_j^\dagger$。闭合乘积

$$\mathcal{W}(k_y)=\widetilde{F}_{N-1}\cdots\widetilde{F}_1\widetilde{F}_0 \tag{3.18}$$

的本征值为 $e^{i\theta_a(k_y)}$，对应沿 $x$ 的混合 Wannier 中心 $\theta_a/(2\pi)$。完整占据子空间必须连续包含所有占据带；“每条能带分别求 Zak 相位”在简并处会失败。沿 $k_y:0\to\pi$ 检查 Kramers 伴侣交换的奇偶得到 $\mathbb{Z}_2$ 指标。数值上应持续追踪谱流并处理 $2\pi$ 周期，而不能只看一张无连接线的散点图。

### 3.8.5　三维强弱拓扑绝缘体

三维有八个 TRIM，四个指标满足

$$(-1)^{\nu_0}=\prod_{n_1,n_2,n_3=0,1}\delta_{n_1n_2n_3},\qquad (-1)^{\nu_i}=\prod_{n_i=1}\delta_{n_1n_2n_3}. \tag{3.19}$$

$\nu_0=1$ 为强拓扑绝缘体，$\nu_0=0$ 而至少一个弱指标非零为弱拓扑绝缘体。堆叠二维 QSH 层可以形成弱 TI；一般不能仅靠保持弱耦合的简单堆叠得到强 TI。因此，层间耦合能否改变强拓扑指标，需由完整三维占据子空间判断。

**例 B16 从八个宇称判断强弱指标**

若仅 $\Gamma=(0,0,0)$ 处 $\delta=-1$，其余为 $+1$，则 $(\nu_0;\nu_1\nu_2\nu_3)=(1;000)$。若仅 $(0,0,0)$ 与 $(0,0,\pi)$ 两点为 $-1$，则 $(0;001)$，可理解为沿 $z$ 堆叠的弱相。相应表面谱依赖表面取向；弱相并非每个表面都具有相同的稳定 Dirac 锥。

强 TI 表面的最小模型 $H_s=\hbar v(k_xs_y-k_ys_x)$ 给出自旋动量锁定。加垂直磁化质量 $ms_z$ 会开隙，连接到磁性拓扑与 QAH。单个表面 Dirac 锥的“半量子化 Hall”必须放在完整三维样品、另一表面及边界条件中讨论，不能当作独立二维晶格体系的总 Hall 整数。

### 3.8.6 Weyl 节点作为三维 Berry 通量源

最小 Weyl 哈密顿量 $H=\sum_i v_iq_i\sigma_i$ 的手性 $\chi=\mathrm{sgn}(v_xv_yv_z)$。在球面上积分下带曲率得到 Chern 数 $\chi$。晶格布里渊区总手性为零，孤立的单个 Weyl 节点不能构成完整晶格模型。破坏时间反演或反演可使三维简并分裂成节点，但对称性破缺本身不保证出现 Weyl 点。

**例 B17 把三维模型分解为二维 Chern 切片**

取

$$H=\sin k_x\sigma_x+\sin k_y\sigma_y+(2-\cos k_x-\cos k_y-\cos k_z)\sigma_z. \tag{3.20}$$

闭隙条件要求 $k_x=k_y=0$ 且 $\cos k_z=0$，所以节点为 $(0,0,\pm\pi/2)$。在节点附近，$d_z\simeq\pm q_z$，两节点手性相反。固定 $k_z$，四个二维 Dirac 质量为 $-\cos k_z, 2-\cos k_z, 2-\cos k_z, 4-\cos k_z$，因此当 $|k_z|<\pi/2$ 时下带切片 $C=-1$，外侧为 0。节点就是切片 Chern 数跳变的位置。

若化学势在节点且无其他费米面，三维内禀 Hall 响应为

$$\sigma_{xy}^{3D}=-\frac{e^2}{h}\int\frac{dk_z}{2\pi}C(k_z)=\frac{e^2}{2ha}, \tag{3.21}$$

其中恢复了晶格常数 $a$。取 $a=0.5\,\mathrm{nm}$ 得到约 $3.87\times10^4\,\mathrm{S/m}$。表面 Fermi 弧来自节点之间非平庸切片的边态，连接投影节点；在节点投影重合的表面不必出现同样清晰的弧。倾斜项 $\mathbf{w}\cdot\mathbf{q}I$ 不改变节点本征矢，但过倾斜可产生第二类 Weyl 锥，此时费米面与输运条件需重新检查。

### 3.8.7 镜面拓扑高阶拓扑和实空间方法

在自旋轨道体系的镜面对称平面上，镜面本征值通常为 $\pm i$，可把占据子空间分块并求 $C_{+i},C_{-i}$，定义镜面 Chern 数 $C_M=(C_{+i}-C_{-i})/2$。时间反演可使总 Chern 为零而镜面 Chern 非零。镜面对称表面可保护偶数个 Dirac 锥，破坏该镜面的表面质量则可能开隙 [10, 14]。这说明“偶数个 Dirac 锥必然平庸”只适用于不额外使用晶体对称性的分类。

高阶拓扑关注有隙的边或面与更低维角态、棱态的对应。一个可计算代表是四轨道四极矩模型 [11]

$$H=(\gamma_x+\lambda_x\cos k_x)\Gamma_4+\lambda_x\sin k_x\Gamma_3+(\gamma_y+\lambda_y\cos k_y)\Gamma_2+\lambda_y\sin k_y\Gamma_1, \tag{3.22}$$

其中 $\Gamma_{1,2,3}=-\tau_y\otimes\sigma_{1,2,3}$、$\Gamma_4=\tau_x\otimes I$ 彼此反对易。能量为正负

$$E=\sqrt{\gamma_x^2+\lambda_x^2+2\gamma_x\lambda_x\cos k_x+\gamma_y^2+\lambda_y^2+2\gamma_y\lambda_y\cos k_y}, \tag{3.23}$$

各二重简并。与两个普通 SSH 链简单相加不同，这里的反对易结构及相应符号跃迁实现了所需的通量结构。

**例 B18 角态的定位与保护条件**

取 $\lambda_x = \lambda_y = 1$、$\gamma_x = \gamma_y = 0.5$，在兼容的开边界终止下，一个角态振幅在两个方向分别以 $|\gamma_i/\lambda_i| = 0.5$ 递减，概率每跨一个原胞乘 $1/4$。定位长度为 $1/\ln 2 = 1.443$ 个原胞。有限样品四个角态之间有指数小劈裂。零能钉扎需要额外的谱对称性；量子化角电荷还需明确填充、离子背景与保护对称性，不能仅凭一个角上的高 DOS 认定四极矩相。

另一种直观机制是边界质量畴壁。对于 $H_{\text{edge}} = -iv\sigma_z\partial_s + m(s)\sigma_y$，若相邻边的质量符号相反，零能方程存在 $\psi \propto \exp[-\int^s m(s')ds'/v]\chi_+$ 或相应负号分支中的一个可归一化解。晶体旋转或镜面对称性可以约束相邻边质量反号，从而把零维态固定在角部。若没有这样的体与边界约束，局域势也能产生普通角态，二者需通过绝热变形与对称性测试区分。

准晶缺少通常的平移周期，因此不能硬套 Bloch 布里渊区积分。准晶的高阶拓扑可由实空间模型和边界质量描述 [12]。数值上先构造有限样品哈密顿量及占据投影 $P$，再使用适用的实空间拓扑指标、局域密度与尺寸标度进行交叉检查。有限尺寸图中几个角态不是独立充分证据；必须排除几何缺陷、局域势及特殊截断造成的偶然束缚态。

### 3.8.8 拓扑能带的材料判据

应用上述方法研究材料时，建议依次完成以下闭环：确定相关轨道和对称表示；拟合或构建低能哈密顿量；检查全局能隙及费米能；计算占据子空间的拓扑不变量；在相同模型下计算适当表面谱；最后预测可观测量及破坏保护的扰动。不同步骤相互制约：漂亮的表面谱不能代替体指标，非零体指标也不能保证化学势与接触已达到输运实验条件。

1. 在 B15 的宇称算例中加入保持时间反演但破坏反演的微扰，解释为何应改用 Wilson 环路，而不是继续读取已经不守恒的宇称。

2. 将 B17 的节点间距连续缩小，计算 Hall 响应与 Fermi 弧长度；节点湮灭前，局部 Weyl 模型有效，但最终相变需由完整晶格模型描述。

3. 对 B18 分别加保持和破坏保护对称性的扰动，记录体隙、边隙、角态能量和角电荷。答案要点：这些量不必同时变化，“角态离开零能”与“所有拓扑特征消失”不是同一命题。

# Part III

# 半经典与量子输运

# 第 4 章

# 周期能带中的运动和量子几何

## 4.1 从 Bloch 本征态到局域波包

周期晶体的本征方程为 $H_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}} = \epsilon_n(\mathbf{k})u_{n\mathbf{k}}$。单个 Bloch 态遍布整个晶体，不能直接给出粒子的局域位置；半经典理论使用同一孤立能带中的窄波包 $|W\rangle = \int a(\mathbf{k})\,|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle\,\mathrm{d}\mathbf{k}$。要求晶格常数 $a \ll \Delta r \ll L_{\text{field}}$，相应 $\Delta k \sim 1/\Delta r$ 只覆盖能带平滑的一小块区域。外场频率、散射展宽和场诱导带间矩阵元还须小于带间分离。简并点附近必须改用多带子空间；有限密度 Dirac 轨道远离节点时仍可能采用单带近似。由 Hellmann–Feynman 关系可得群速度和逆有效质量张量：

$$v_{n,i} = \hbar^{-1}\langle u_n|\partial_{k_i}H_{\mathbf{k}}|u_n\rangle = \hbar^{-1}\partial_{k_i}\epsilon_n, \tag{4.1}$$

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_n \times \mathbf{B}), \qquad (M_n^{-1})_{ij} = \hbar^{-2}\partial_{k_i}\partial_{k_j}\epsilon_n. \tag{4.2}$$

晶体动量 $\hbar\mathbf{k}$ 不是裸电子机械动量；质量一般是随 $\mathbf{k}$ 变化的张量。带顶负曲率可以通过空穴重新描述。满带的群速度电流为 $-(e/\hbar)\int_{\text{BZ}}[\mathrm{d}k]\nabla_k\epsilon = 0$，因为相对的布里渊区边界抵消。移除带顶电子后，定义 $\mathbf{q}_h = -(\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_v)$、$\epsilon_h(\mathbf{q}_h) = \epsilon_v - \epsilon_e(\mathbf{k}_v - \mathbf{q}_h)$，则 $\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e$ 且 $\hbar\dot{\mathbf{q}}_h = +e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B})$。满带群速度为零不意味着满拓扑带的霍尔响应也为零。

### 4.1.1 计算例 T3 轨道质量与石墨烯器件

磁场不做功，因此 $\epsilon$ 及沿 $\mathbf{B}$ 的波矢固定，轨道是等能面与垂直磁场平面的交线。沿轨道积分

$$T_c = \frac{\hbar^2}{e|B|}\oint \frac{\mathrm{d}\ell_k}{|\nabla_{k,\perp}\epsilon|}, \qquad m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi}\left|\frac{\partial A}{\partial \epsilon}\right|, \qquad \omega_c = \frac{e|B|}{m_c}. \tag{4.3}$$

面积导数来自把等能线沿法向移动 $\mathrm{d}\epsilon/|\nabla\epsilon|$ 后新增的窄条面积。椭圆抛物线 $\epsilon = \hbar^2k_x^2/(2m_x) + \hbar^2k_y^2/(2m_y)$ 给 $m_c = \sqrt{m_x m_y}$。对石墨烯 $\epsilon = \hbar v_F k$、自旋谷简并 $g = 4$，$n = k_F^2/\pi$，$m_c = \hbar k_F/v_F = E_F/v_F^2$；径向二阶导数为零不意味着轨道质量为零，因为磁场转动速度方向。取 $n = 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$、$v_F = 10^6\,\mathrm{m/s}$、$\mu_{\text{tr}} = 1\,\mathrm{m}^2/(\mathrm{Vs})$：

$$k_F = 1.7725\times10^{8}\,\mathrm{m}^{-1}, \qquad E_F = 116.67\,\mathrm{meV}, \qquad m_c = 0.02052\,m_e, \tag{4.4}$$

$$\tau_{\text{tr}} = \mu_{\text{tr}}m_c/e = 0.11667\,\mathrm{ps}, \qquad \ell = 116.67\,\mathrm{nm}, \qquad k_F\ell = 20.68, \tag{4.5}$$

$$\sigma_{2D} = ne\mu_{\text{tr}} = 1.6022\,\mathrm{mS}, \qquad R_{\square} = 624.15\,\Omega. \tag{4.6}$$

长 $2\,\mu$m 宽 $5\,\mu$m 的理想均匀扩散通道给 $G = 4.006\,\mathrm{mS}$。若把长度缩到 $20\,\mathrm{nm} \ll \ell$，不能继续用 $G = \sigma W/L$ 外推；此时应由接触与透射描述电导。器件尺寸与平均自由程的相对大小决定扩散近似是否成立。

## 4.2 Bloch 振荡与散射

### 4.2.1 计算例 T4 Bloch 振荡及其散射限制

考虑周期 $d$、总带宽 $\Delta$ 的余弦小带。加恒定正电场后积分加速定理和速度，得到

$$\epsilon(k) = -\frac{\Delta}{2}\cos(kd), \qquad k(t) = k_0 - eEt/\hbar, \qquad \omega_B = eEd/\hbar, \tag{4.7}$$

$$v(t) = \frac{\Delta d}{2\hbar}\sin(k_0 d - \omega_B t), \quad x(t) - x(0) = \frac{\Delta}{2eE}[\cos(k_0 d - \omega_B t) - \cos(k_0 d)]. \tag{4.8}$$

守恒量为 $\epsilon(k) + eEx$，位移峰峰值是 $\Delta/(e|E|)$。取 $d = 10\,\mathrm{nm}$、$\Delta = 20\,\mathrm{meV}$、$E = 4\,\mathrm{kV/cm}$，$f_B = eEd/h = 0.967\,\mathrm{THz}$、$T_B = 1.034\,\mathrm{ps}$，峰峰位移 $50\,\mathrm{nm}$。若每次碰撞重置到带底，飞行时间分布为 $e^{-t/\tau}/\tau$，则

$$\overline{v} = -\frac{\Delta d}{2\hbar}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}t}{\tau} e^{-t/\tau}\sin\omega_B t = -\frac{\Delta d}{2\hbar}\frac{\omega_B\tau}{1+\omega_B^2\tau^2}. \tag{4.9}$$

低场恢复 Drude 漂移，高场出现负微分速度。这是重置散射模型的结果，非平衡加热、空间电荷畴、带间隧穿会改变它。半导体超晶格的光学 Bloch 振荡和辐射实验检验频率随电场变化，而不是直接测量这一理想稳态漂移曲线 [17, 18]。

## 4.3 位置算符、Berry 联络与反常速度

将 $\langle W|\mathbf{r}|W\rangle$ 中的位置作用转成 $\mathbf{k}$ 导数，波包中心包含包络相位导数和 $\mathbf{A}_n = i\langle u_n|\nabla_k u_n\rangle$。在规范变换 $u_n \to e^{i\phi}u_n$ 下，$\mathbf{A}_n \to \mathbf{A}_n - \nabla\phi$，包络的变换使实际位置不变。忽略轨道磁矩时，作用量的拉格朗日量为

$$L = (\hbar\mathbf{k} - e\mathbf{A}^{\mathrm{em}})\cdot\dot{\mathbf{r}} + \hbar\mathbf{A}_n\cdot\dot{\mathbf{k}} - \epsilon_n + e\varphi, \qquad \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar}\nabla_k\epsilon_n - \dot{\mathbf{k}}\times\boldsymbol{\Omega}_n, \quad \boldsymbol{\Omega}_n = \nabla_k\times\mathbf{A}_n. \tag{4.10}$$

这个推导显示反常速度来自本征态随动量的变化，不能仅从能量色散得到 [15]。零磁场时 $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} + (e/\hbar)\mathbf{E}\times\boldsymbol{\Omega}$。由电子电荷乘速度积分得到

$$\sigma_{xy}^{\mathrm{int}} = -\frac{e^2}{\hbar}\sum_n \int [\mathrm{d}k] f_n \Omega_{n,z}, \qquad \sigma_{xy}^{2D} = -C\frac{e^2}{h}, \quad C = \frac{1}{2\pi}\sum_{n\in\mathrm{occ}}\int_{\mathrm{BZ}} \Omega_{n,z}\,\mathrm{d}^2k. \tag{4.11}$$

时间反演对称体系的曲率在时间反演相关态之间奇变，平衡总线性电荷霍尔电导为零。谷分辨曲率仍可非零；不能把单谷积分直接称为样品的总 Chern 数。完整晶格模型和整个布里渊区决定整数拓扑量。

### 4.3.1 计算例 T5 有隙 Dirac 谷的曲率与量子度规

取 $H_\xi = \hbar v(\xi q_x\sigma_x + q_y\sigma_y) + m\sigma_z$，$\xi = \pm 1$，$E = \sqrt{m^2 + \hbar^2 v^2 q^2}$。对上下带 $s = \pm 1$，利用两能级投影算符 $P_s = (1 + s\hat{\mathbf{d}}\cdot\boldsymbol{\sigma})/2$ 求导得

$$\Omega_{s,z} = -s\xi \frac{m(\hbar v)^2}{2E^3}, \tag{4.12}$$

$$g_{ij} = \frac{1}{4}\partial_{q_i}\hat{\mathbf{d}}\cdot\partial_{q_j}\hat{\mathbf{d}} = \frac{(\hbar v)^2}{4E^2}\left[\delta_{ij} - \frac{(\hbar v)^2 q_i q_j}{E^2}\right], \tag{4.13}$$

$$\det g = \Omega_z^2/4. \tag{4.14}$$

度规是态重叠模长损失的二次项，曲率是重叠相位绕闭合回路的面积项。它们是同一量子几何张量的实部和虚部，而不是能带曲率质量。取 $m = 25\,\mathrm{meV}$、$v = 10^6\,\mathrm{m/s}$，在 $q = 0$ 有 $|\Omega| = 346.6\,\mathrm{nm}^2$、$g_{xx} = g_{yy} = 173.3\,\mathrm{nm}^2$；在 $E = 2m$ 处 $|\Omega|$ 降为带边的 $1/8$。相反两谷总电荷霍尔相消，谷响应相加；这说明一个直接可算的几何热点不自动意味着量子反常霍尔绝缘体。

## 4.4　轨道磁矩与相空间态密度修正

波包自转产生轨道磁矩 $\mathbf{m}_n$，能量变为 $\widetilde{\epsilon}_n = \epsilon_n - \mathbf{m}_n\cdot\mathbf{B}$。Berry 曲率改变相空间体积元 [16]：

$$D_n = 1 + \frac{e}{\hbar}\mathbf{B}\cdot\mathbf{\Omega}_n, \qquad n = \sum_n \int [\mathrm{d}k] D_n f(\widetilde{\epsilon}_n - \mu), \tag{4.15}$$

$$D_n \dot{\mathbf{r}} = \widetilde{\mathbf{v}}_n + \frac{e}{\hbar}\mathbf{E}\times\mathbf{\Omega}_n + \frac{e}{\hbar}(\widetilde{\mathbf{v}}_n\cdot\mathbf{\Omega}_n)\mathbf{B}, \tag{4.16}$$

$$D_n \hbar\dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E} - e\widetilde{\mathbf{v}}_n\times\mathbf{B} - \frac{e^2}{\hbar}(\mathbf{E}\cdot\mathbf{B})\mathbf{\Omega}_n. \tag{4.17}$$

固定密度时 $\mu(B)$ 也要重新求解。只把反常速度加入旧积分而漏掉 $D$ 和磁矩项，会在同一阶的磁热电计算中丢项。上述是孤立能带波包展开，不能直接穿过 Weyl 节点的奇点；节点附近的量子谱与多带动力学须另外处理。

## 4.5　习题与解题要点

1. 对方格子 $\epsilon = -2t(\cos k_x a + \cos k_y a)$ 求 $v_i$ 和 $M_{ij}^{-1}$。解答：$v_x = 2ta\sin k_x a/\hbar$，$(M^{-1})_{xx} = 2ta^2\cos k_x a/\hbar^2$，混合项为零。沿同一费米线质量也能改变符号。

2. 在 T3 中将密度变为四倍。若 $v_F$ 固定，$k_F, E_F, m_c$ 均变二倍；若迁移率固定，$\tau$ 也变二倍。这与固定 $\tau$ 的实验假设不同。

3. 给 T5 本征矢乘随机相位，用有限差分直接求导会发生什么？解答：出现规范噪声；应使用投影算符、带间矩阵元或闭合重叠链接。

# 第 5 章

# Boltzmann 输运与热电响应

## 5.1 Boltzmann 方程与碰撞积分

在一个短时间步内，没有碰撞的粒子沿相空间轨迹移动。因此 $f(\mathbf{r},\mathbf{k},t)$ 的全导数等于碰撞引起的变化：

$$\partial_t f + \dot{\mathbf{r}}\cdot\nabla_r f + \dot{\mathbf{k}}\cdot\nabla_k f = I[f], \quad I_{\mathbf{k}} = \int [\mathrm{d}k']\{W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}(1-f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}'})\}. \tag{5.1}$$

第一项是散射进入，第二项是散射离开，$(1-f)$ 是末态 Pauli 阻塞。弹性、互易的单粒子散射满足 $W_{kk'}=W_{k'k}$，两个二次项相消，得到 $I_k=\int W_{kk'}(f_{k'}-f_k)$。平衡费米分布在等能壳上相同，因此 $I[f_0]=0$。粒子数守恒要求 $\int I[f][\mathrm{d}k]=0$；简单 $-(f-f_0)/\tau$ 若任意固定 $f_0$，在非均匀问题中未必满足这一点，必要时应由局域数目守恒确定局域化学势。

### 5.1.1 计算例 T6 石墨烯的两个散射时间

弱稀疏杂质的黄金规则给 $W_{kk'}=(2\pi/\hbar)n_i|U_{kk'}|^2\delta(\epsilon_k-\epsilon_{k'})$。谱线宽记录所有散射，电流弛豫还要记录速度方向损失。对圆形费米面，

$$\frac{1}{\tau_q} \propto \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta\, |U(\theta)|^2 F(\theta), \qquad \frac{1}{\tau_{\mathrm{tr}}} \propto \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta\, |U(\theta)|^2 F(\theta)(1-\cos\theta). \tag{5.2}$$

无隙石墨烯导带旋量为 $(1, e^{i\phi})/\sqrt{2}$，其重叠模平方 $F(\theta)=(1+\cos\theta)/2$。对谷内标量短程势，角积分分别为 $\pi$ 和 $\pi/2$，所以 $\tau_{\mathrm{tr}}=2\tau_q$。这是旋量抑制背散射的具体结果 [19]。远程势偏好小角散射，可使比值更大；原子尺度谷间散射、质量项或磁杂质会改变旋量因子。因此，二倍关系只适用于上述散射模型。

## 5.2 轨道历史积分与 Chambers 公式

取弛豫时间近似，沿无外驱动的轨道有 $(\mathrm{d}/\mathrm{d}t+1/\tau)\delta f=\mathcal{D}$。历史趋于平衡的解为

$$\delta f(t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, \exp\left[-\int_{t'}^{t}\frac{\mathrm{d}s}{\tau(s)}\right]\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right)\mathbf{v}(t')\cdot\left[-e\boldsymbol{\mathcal{E}}(t') - \frac{\epsilon-\mu}{T}\nabla T(t')\right], \qquad \boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e}. \tag{5.3}$$

核函数是轨道记忆存活概率。它来自一阶线性方程的积分因子，不是额外的经验权重。零磁场、常数 $\tau$、直流驱动使历史积分变为 $\tau$；交流驱动变为 $\tau/(1-i\omega\tau)$。磁场存在时 $\mathbf{v}(t')$ 沿真实等能轨道变化，必须保留在积分里。这直接得到 Chambers 形式

$$\sigma_{ij} = e^2 \sum_n \int [\mathrm{d}k] \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) v_i(0) \int_{-\infty}^{0} \mathrm{d}t\, e^{t/\tau} v_j(t). \tag{5.4}$$

对抛物线圆轨道 $v_x(t)$ 和 $v_y(t)$ 是正弦余弦，积分后恰好恢复 Drude 磁场张量。对开轨道或非球形费米面，方向相关的轨道记忆能产生单一能带也具有磁阻的结果；单带零磁阻的结论依赖各向同性抛物线假设。

## 5.3 热流与热电响应张量

热流是能流减去化学功输运：$\mathbf{j}_Q = \sum_n \int [\mathrm{d}k](\epsilon_n - \mu)\mathbf{v}_n \delta f_n$。定义包含 $e^2$ 的谱电导和能量矩

$$\Sigma_{ij}(\epsilon) = e^2 \sum_n \int [\mathrm{d}k]\, \tau_n v_{n,i} v_{n,j} \delta(\epsilon - \epsilon_n), \tag{5.5}$$

$$L_{ij}^{(r)} = \int \mathrm{d}\epsilon\, \Sigma_{ij}(\epsilon)(\epsilon - \mu)^r (-\partial_\epsilon f_0), \tag{5.6}$$

$$\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\mathcal{E}} - \boldsymbol{\alpha}\nabla T, \qquad \sigma = L^{(0)}, \qquad \alpha = -\frac{L^{(1)}}{eT}, \tag{5.7}$$

$$\mathbf{j}_Q = T\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}\boldsymbol{\mathcal{E}} - \overline{\boldsymbol{\kappa}}\nabla T, \qquad \overline{\kappa} = \frac{L^{(2)}}{e^2 T}, \qquad \widetilde{\alpha}(B) = \alpha^{T}(-B). \tag{5.8}$$

零磁场时间反演情况下 $\widetilde{\alpha} = \alpha$。更一般的磁性体系要同时反转磁序参数。若 $j = 0$，先解电场，再代回热流：

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{\sigma}^{-1}\boldsymbol{\alpha}, \qquad \boldsymbol{\kappa} = \overline{\boldsymbol{\kappa}} - T\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}\boldsymbol{\sigma}^{-1}\boldsymbol{\alpha}, \qquad \boldsymbol{\mathcal{E}} = \boldsymbol{S}\nabla T. \tag{5.9}$$

矩阵乘法的顺序不能交换。$\overline{\kappa}$ 对应固定电场而不是通常开路测得的 $\kappa$；忽略热电回流会高估热导。由 Sommerfeld 展开，$L^{(1)} = (\pi^2/3)(k_B T)^2 \Sigma'(\mu)$，得到张量 Mott 关系 $\alpha = -(\pi^2 k_B^2 T/3e)\partial_\mu \sigma$。Wiedemann–Franz 关系是低温弹性简并极限的领先阶结果；声子拖曳、非弹性散射和强能量依赖会破坏它。

### 5.3.1 计算例 T7 石墨烯散射模型的热电势判别

对无隙石墨烯，$\nu(\epsilon) \propto |\epsilon|$，速度模长为常数；若 $\tau \propto \epsilon^r$，则电子侧 $\Sigma \propto \epsilon^{r+1}$，

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}\frac{r+1}{\mu}. \qquad \mu = 0.2\,\mathrm{eV},\ T = 100\,\mathrm{K}: \quad S = -(r+1)\,12.215\,\mu\mathrm{V/K}. \tag{5.10}$$

调节各模型的散射幅度，可以让它们在同一密度下具有相同电导，却不能一般同时具有相同热电势。$r = -1, 0, 1$ 分别给 $0, -12.215, -24.430\,\mu\mathrm{V/K}$。前者的零值只是理想幂律和低温近似中的抵消，真实样品还可能有残余密度和拖曳。在三维 Weyl 锥 $\nu \propto \epsilon^2$，同样常速度意味着幂次改为 $r+2$，这是维数可被热电测量检验的具体例子。

## 5.4 补偿自旋通道的输运

### 5.4.1 计算例 T8 补偿自旋通道中的横向自旋流

取两个自旋守恒通道的抛物线椭圆，$\sigma^{\uparrow}=\mathrm{diag}(a,b)$、$\sigma^{\downarrow}=\mathrm{diag}(b,a)$。总电荷电导为 $(a+b)I$，而差为 $(a-b)\,\mathrm{diag}(1,-1)$。沿 [11] 施加电场时，两个通道的横向电流相反，总电荷横向流为零，自旋流不为零。取 $a=3$、$b=1$ 个相同电导单位，沿 $\hat{e}_{\parallel}=(1,1)/\sqrt{2}$ 驱动，投影到 $\hat{e}_{\perp}=(1,-1)/\sqrt{2}$ 的通道差为 $2E$，纵向电荷流为 $4E$。该例无需 Berry 曲率，并非反对称电荷霍尔效应；它展示交换各向异性如何连接交错磁性和输运。自旋轨道耦合下自旋不守恒，必须重新说明自旋流的定义。

## 5.5 反常霍尔效应的内禀与散射机制

内禀项由占据态曲率产生。在杂质散射中，微观反对称散射概率产生偏斜散射；波包散射位移及伴随的分布修正产生侧跳。简单弱散射金属中偏斜项常有 $\sigma_{xy}^{\mathrm{skew}}\propto\tau$，内禀与侧跳常为 $\tau^{0}$，但多散射通道、能带热点和温度变化使仅凭电阻率标度归因不可靠。纵横向系数的定量比较要求相同的磁化、密度和温度条件。

## 5.6 Berry 曲率偶极与非线性霍尔效应

保持时间反演而破坏反演的金属有 $\Omega(\mathbf{k})=-\Omega(-\mathbf{k})$，平衡曲率积分为零。电场产生奇的 $\delta f$，它与奇的反常速度系数相乘可以留下偶的二阶电流。定义 Berry 曲率偶极矩并做分部积分

$$D_{ab}=\sum_{n}\int[\mathrm{d}k]\,f_{n}\partial_{k_a}\Omega_{n,b}=\hbar\sum_{n}\int[\mathrm{d}k]\,v_{n,a}\Omega_{n,b}(-\partial_{\epsilon}f_{n}),\qquad j_{a}^{(2)}=\frac{e^{3}\tau}{\hbar^{2}}\epsilon_{abc}E_{b}E_{d}D_{dc}. \tag{5.11}$$

这是常数 $\tau$、直流、只保留 Berry 偶极机制的表达式 [20]。若用实交流场 $E_0\cos\omega t$，整流与二倍频分量要从实场乘积求出，不能遗漏 $1/2$；复幅度约定不同会改变表面上的系数。高对称性仍可能迫使 $D$ 为零，倾斜的有隙 Dirac 谷是可解除部分相消的模型。二阶热驱动涉及额外能量权重、能量磁化和边界条件；不能简单把 $E$ 替换为 $\nabla T$ 就宣称得到完整非线性热输运。

## 5.7 习题与数值计算

1. 直接数值积分三个 $L^{(r)}$ 并与低温 Mott 值比较。建议取 $\mu=0.2\,\mathrm{eV}$，温度从 10 升至 500 K。每个温度把能量窗扩到至少 $\mu\pm12k_BT$，并检查截断到带底的影响。

2. 验证 Chambers 积分回到 Drude 矩阵，再换成方格子能带。建议用能量漂移作为轨道积分误差指标，积分历史至少 $10\tau$。

3. 给定前向高斯散射 $|U(\theta)|^2\propto e^{-\theta^2/\theta_0^2}$，计算 $\tau_{\mathrm{tr}}/\tau_q$ 随 $\theta_0$ 变化；小角极限比值随 $\theta_0^{-2}$ 增大。

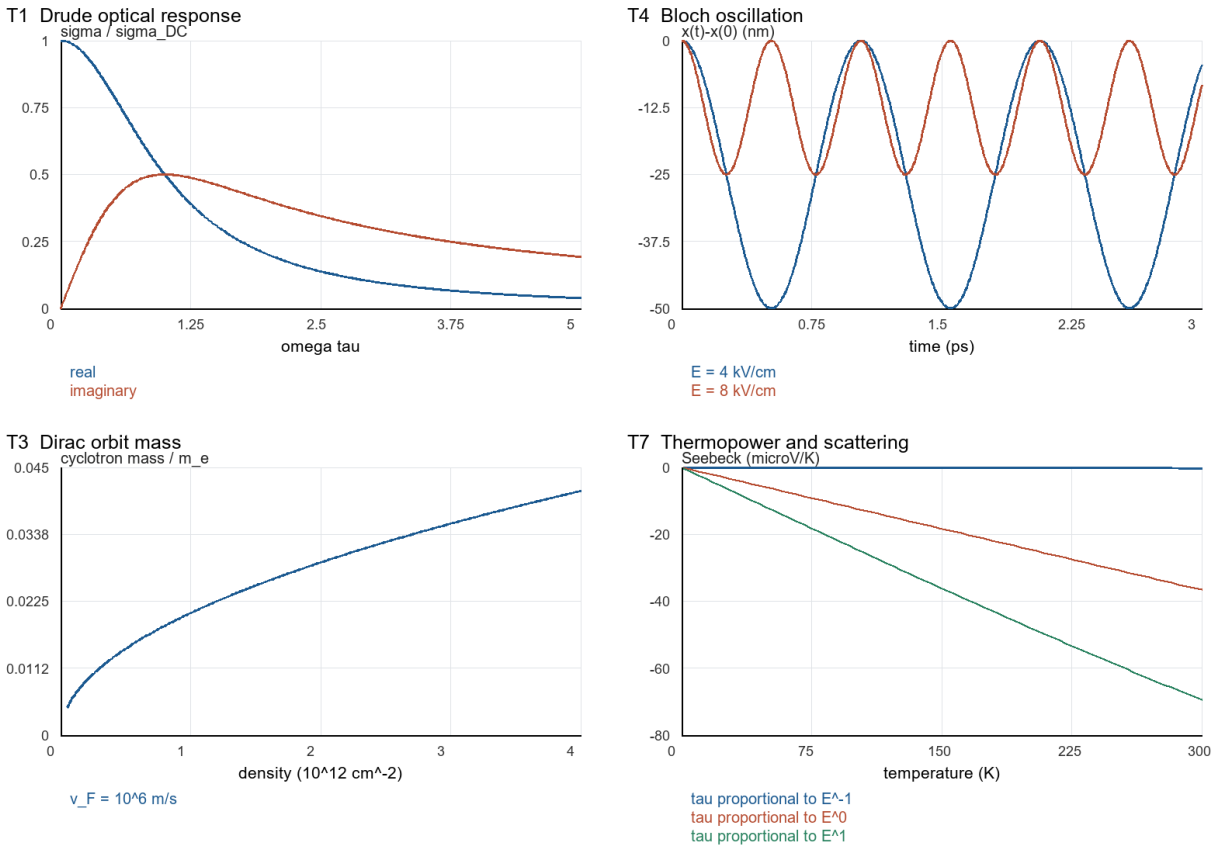


图 5.1: T1、T3、T4 和 T7 的模型计算。光电导画出实部与虚部；Bloch 振荡在相同小带下改变电场；回旋质量随石墨烯密度变化；热电势由完整能量矩积分得到。各曲线均由上述模型及参数计算。

## 5.8 有限磁场的电输运和热电边界

### 5.8.1 计算例 T9 电子空穴补偿与不饱和磁阻

给定电子密度 $n$、空穴密度 $p$，以及正迁移率 $u_e, u_h$。迁移率用 $u$ 表示，与化学势 $\mu$ 区分。对每种载流子求 Drude 张量后相加，而不是相加电阻率。令 $\sigma_H = \sigma_{yx} = -\sigma_{xy}$，

$$\sigma_d = e\left[\frac{n u_e}{1+u_e^2 B^2} + \frac{p u_h}{1+u_h^2 B^2}\right], \tag{5.12}$$

$$\sigma_H = eB\left[\frac{n u_e^2}{1+u_e^2 B^2} - \frac{p u_h^2}{1+u_h^2 B^2}\right], \tag{5.13}$$

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_d}{\sigma_d^2+\sigma_H^2} = \frac{1}{e}\frac{(n u_e + p u_h) + (n u_e u_h^2 + p u_h u_e^2)B^2}{(n u_e + p u_h)^2 + (p-n)^2 u_e^2 u_h^2 B^2}, \tag{5.14}$$

$$\rho_{yx} = -\frac{\sigma_H}{\sigma_d^2+\sigma_H^2} = \frac{B}{e}\frac{p u_h^2 - n u_e^2 + (p-n) u_e^2 u_h^2 B^2}{(n u_e + p u_h)^2 + (p-n)^2 u_e^2 u_h^2 B^2}. \tag{5.15}$$

这些式子可用 $2\times 2$ 矩阵直接验证。$p=0$ 恢复单电子带零纵向磁阻。$p=n$ 时分母的 $B^2$ 项消失，因此

$$\rho_{xx} = \frac{1+u_e u_h B^2}{e n (u_e+u_h)}, \qquad \rho_{yx} = \frac{B(u_h-u_e)}{e n (u_e+u_h)}, \qquad \mathrm{MR} = \frac{\rho_{xx}(B)-\rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} = u_e u_h B^2. \tag{5.16}$$

取 $u_e = 1$、$u_h = 0.5\,\mathrm{m^2/(Vs)}$，在 $B = 2{,}5\,\mathrm{T}$ 有 $\rho_{xx}/\rho_{xx}(0) = 3, 13.5$，分别为 200% 和 1250% 磁阻。即便严格补偿，迁移率不同仍可有霍尔电压；补偿不等于零霍尔系数。若 $u_e = u_h = u$ 且 $p = r n$，归一化结果进一步简化为

$$\frac{\rho_{xx}(B)}{\rho_{xx}(0)} = \frac{(1+r)^2(1+u^2B^2)}{(1+r)^2 + (r-1)^2 u^2 B^2} \xrightarrow[B\to\infty]{r\neq 1} \frac{(1+r)^2}{(r-1)^2}. \tag{5.17}$$

例如 $r = 0.8, u = 1$ 时，$B = 5\,\mathrm{T}$ 给归一化值 19.87，渐近饱和值 81；$r = 0$ 则恒为 1。在其他参数不变时，$|p-n|$ 增大使饱和场尺度降低。此模型不能单凭一条 $\rho_{xx}$ 曲线唯一反演四个参数，应联合拟合 $\rho_{yx}$ 并使用独立密度或质量约束。

### 5.8.2 多带体系的弱场与强场霍尔极限

弱场展开给

$$R_H = \lim_{B\to 0}\frac{\rho_{yx}}{B} = \frac{p u_h^2 - n u_e^2}{e(p u_h + n u_e)^2}. \tag{5.18}$$

例如 $p = n/4$、$u_h = 3u_e$ 时，分子为 $(9/4-1)n u_e^2 > 0$，虽然空穴数少，霍尔系数仍为正。极高场、非补偿并且所有口袋满足 $uB \gg 1$ 时，$\rho_{yx}/B \to 1/[e(p-n)]$。这两个极限权重不同，是多带金属霍尔曲线非线性的来源之一。

### 5.8.3 计算例 T10 Nernst 响应与 Sondheimer 抵消

考虑平面内各向同性，写 $\sigma = \left(\begin{smallmatrix} d & -h \\ h & d \end{smallmatrix}\right)$，$\alpha = \left(\begin{smallmatrix} a & -b \\ b & a \end{smallmatrix}\right)$。保持横向温度梯度为零、所有方向电流为零，直接相乘得到

$$S_{xx}=\frac{da+hb}{d^2+h^2},\qquad S_{yx}=\frac{db-ha}{d^2+h^2}=-\frac{\pi^2k_B^2T}{3e}\,\partial_\mu \arctan(h/d). \tag{5.19}$$

Nernst 信号测量的是霍尔角对能量的变化，而不是单独的 $\alpha_{yx}$。单个抛物线电子带有 $h/d=u(\epsilon)B$。若 $u$ 与能量无关，$S_{yx}=0$，尽管 $\sigma_{yx}$ 和 $\alpha_{yx}$ 各自非零。若 $u\propto\epsilon^r$，弱场 $S_{yx}/B=-(\pi^2k_B^2T/3e)ru/\mu$。取 $r=1, T=100\,\mathrm{K}, \mu=0.2\,\mathrm{eV}, u=1\,\mathrm{m^2/(Vs)}$，得 $-12.215\,\mu\mathrm{V/(K\,T)}$。符号随电压探针顺序而变，报告时必须写明 $E_y/\partial_xT$ 的定义。

### 5.8.4 热边界条件与实测热电势

若侧边绝热，条件是 $j_{Q,y}=0$ 而不是 $\partial_yT=0$。已在电开路下定义的 $\kappa$ 给 $\partial_yT=-(\kappa_{yx}/\kappa_{yy})\partial_xT$，因此

$$S_{xx}^{\mathrm{ad}}=S_{xx}-S_{xy}\frac{\kappa_{yx}}{\kappa_{yy}},\qquad S_{yx}^{\mathrm{ad}}=S_{yx}-S_{yy}\frac{\kappa_{yx}}{\kappa_{yy}}. \tag{5.20}$$

一个大横向热电系数不能自动给出高发电效率。实际负载功率、热漏、接触、电流路径和热边界共同决定输出；$S^2\sigma$ 的标量功率因子只适用于明确的一维几何。磁场下须先把张量与边界约束化为实际两端响应，再讨论器件优化。

### 5.8.5 Weyl 节点与平行场的轴向布居

对相反手性两节点，定义 $n_5=n_+-n_-$ 并明确 $\tau_v$ 是这一差值的弛豫时间。低能异常泵浦的连续方程写成 [21]

$$\frac{\mathrm{d}n_5}{\mathrm{d}t}=\frac{e^2}{2\pi^2\hbar^2}\mathbf{E}\cdot\mathbf{B}-\frac{n_5}{\tau_v}.\qquad \mu_5=\frac{\mu_+-\mu_-}{2},\quad n_5=\chi_5\mu_5. \tag{5.21}$$

稳态 $n_5\propto\tau_v\mathbf{E}\cdot\mathbf{B}$。由节点不平衡引起的输运电流 $\mathbf{j}_{\mathrm{anom}}=[e^2/(2\pi^2\hbar^2)]\mu_5\mathbf{B}$ 给

$$\Delta\sigma_{\parallel}=\frac{e^4\tau_vB^2}{4\pi^4\hbar^4\chi_5},\qquad \chi_5=\frac{\mu^2}{\pi^2\hbar^3v^3}\quad\text{(two isotropic nodes at zero temperature).} \tag{5.22}$$

这里的 $\mu_5$ 是被驱动的不平衡，不能把公式解释成平衡晶格中的永久电流。$\tau_v$、$\tau_{\mathrm{tr}}$ 和 $\tau_q$ 属于不同过程。该弱场半经典表达式还要求独立节点口袋、合理的准粒子和未进入量子极限。负纵向磁阻本身不能排除电流喷射、普通能带、弱局域或磁散射，因此不能单凭其符号证明手征异常。

### 5.8.6 习题与解题要点

1. 对 T9 代码同时计算矩阵逆和封闭公式，扫描 $B=0$ 到 $10\,\mathrm{T}$，检查相对误差。两个实现应在浮点精度内一致，不能只在 $B=0$ 核验。

2. 固定 $nu_e+pu_h$ 不变，构造两组不同密度迁移率，使零场电阻率相同而霍尔斜率不同。这说明单条曲线拟合的不可辨识性。

3. 对 T10 直接数值积分有限温度 $L^{(r)}$，确定 Mott 近似误差达到 5% 的温度。答案依赖明确给出的带底及散射函数，不应只报告一个无条件阈值。

# 第 6 章

# 量子振荡与量子极限中的能带测量

## 6.1 轨道弯曲、Landau 量子化与量子极限

轨道弯曲需要 $\omega_c\tau_{\mathrm{tr}} \gtrsim 1$，分辨量子振荡需要 Landau 能级间距不被温度和谱展宽抹平，进入量子极限则要求只有最低少数 Landau 支被占据。三个条件分别涉及迁移率、$\tau_q$ 以及粒子数，通常对应不同磁场。实验中观察到明显磁阻不意味着已经看到 Landau 量子化；能看到许多振荡周期也不意味着已经进入量子极限。

## 6.2 抛物线能带的 Landau 能级及简并度

取 $B>0$，规范 $\mathbf{A}=(0,Bx,0)$，电子哈密顿量

$$H=\frac{p_x^2+(p_y+eBx)^2}{2m}, \qquad \psi = e^{ik_y y}\phi(x-X), \tag{6.1}$$

$$X=-\ell_B^2 k_y, \quad \ell_B=\sqrt{\frac{\hbar}{eB}}, \qquad E_N=\hbar\omega_c(N+1/2). \tag{6.2}$$

$k_y$ 相邻值相差 $2\pi/L_y$，而振子中心需落在宽度 $L_x$ 内。因此每个自旋谷分量、每个 Landau 能级有 $N_\phi = L_xL_yeB/h$ 个态。三维中沿磁场自由运动，为 $E_{N,k_z}=\hbar\omega_c(N+1/2)+\hbar^2k_z^2/(2m_z)$，Landau 能级成为一维支。简并度因子必须在态计数中只加入一次。

## 6.3 Onsager 量子化与费米面截面积

在高指标、轨道可定义的极限中，作用量量子化给

$$A(\epsilon,k_\parallel)=\frac{2\pi eB}{\hbar}(N+\gamma), \qquad \gamma=\frac{1}{2}-\frac{\Phi_B}{2\pi}, \tag{6.3}$$

$$F=\frac{\hbar}{2\pi e}A(E_F), \qquad \Delta(1/B)=1/F. \tag{6.4}$$

Berry 相、轨道磁矩、Zeeman 和三维驻相修正必须按具体模型处理。三维信号要积分 $k_\parallel$；快速振荡相位使非驻相截面互相抵消，主要剩下 $\partial A/\partial k_\parallel=0$ 的极值截面。由此一次频率测量只给极值面积，不会给出完整三维费米面。

### 6.3.1 计算例 T11 从频率和质量重建色散

T3 石墨烯参数给 $A=\pi k_F^2=9.870\times10^{16}\,\mathrm{m}^{-2}$。逐项代入 $F=\hbar A/(2\pi e)$ 可得 $F=10.339\,\mathrm{T}$。先从 $n$ 得到 $k_F^2=\pi n$，再乘一次 $\pi$ 得到 $A$，不能重复加入简并度。频率不再乘自旋谷因子。对应

$m_c = 0.02052 m_e$。若在多个栅压下测得 $m_c \propto \sqrt{n}$，则支持线性色散而非固定曲率抛物线。更一般地，已知 $F$ 可得面积，已知 $m_c(E)$ 则有 $\partial A/\partial E = 2\pi m_c/\hbar^2$。对近圆轨道 $k = \sqrt{A/\pi}$，有

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k} = \frac{\hbar^2 k}{m_c(k)}, \qquad E(k) - E(k_0) = \int_{k_0}^{k} \frac{\hbar^2 k'}{m_c(k')}\,\mathrm{d}k'. \tag{6.5}$$

积分还需要一个能量参考；轨道偏离圆形时面积导数仍有效，但不能把 $k=\sqrt{A/\pi}$ 解释为各方向真实费米波矢。

## 6.4　Lifshitz–Kosevich 热阻尼的推导

零温振荡可写成 $\cos[2\pi p F(E)/B + \phi]$。有限温度对 $-f'(E)$ 作卷积。在 $\mu$ 附近线性展开 $F(E) = F(\mu) + (m_c/e\hbar)(E-\mu)$，令 $x = (E-\mu)/(k_B T)$，积分 $[4\cosh^2(x/2)]^{-1}\cos(ax)$ 得到

$$R_T = \frac{X_p}{\sinh X_p}, \qquad X_p = \frac{2\pi^2 p k_B T m_c}{e\hbar B} = 14.694\,p\frac{m_c}{m_e}\frac{T[\mathrm{K}]}{B[\mathrm{T}]}. \tag{6.6}$$

这给出由温度依赖独立测量 $m_c$ 的方法。T3 参数在 $B = 2\,\mathrm{T}$、$T = 4\,\mathrm{K}$ 有 $X_1 = 0.603$、$R_T \simeq 0.942$；$T = 20\,\mathrm{K}$ 时 $X_1 = 3.015$、$R_T \simeq 0.296$。宽磁场窗内 FFT 幅度的拟合依赖窗函数和有效磁场，不同温度的数据需要采用一致的背景处理。多频重叠会使单质量拟合失真。

石墨烯中随载流子浓度变化的回旋质量将热阻尼测量与 Dirac 色散联系起来（图6.1）。

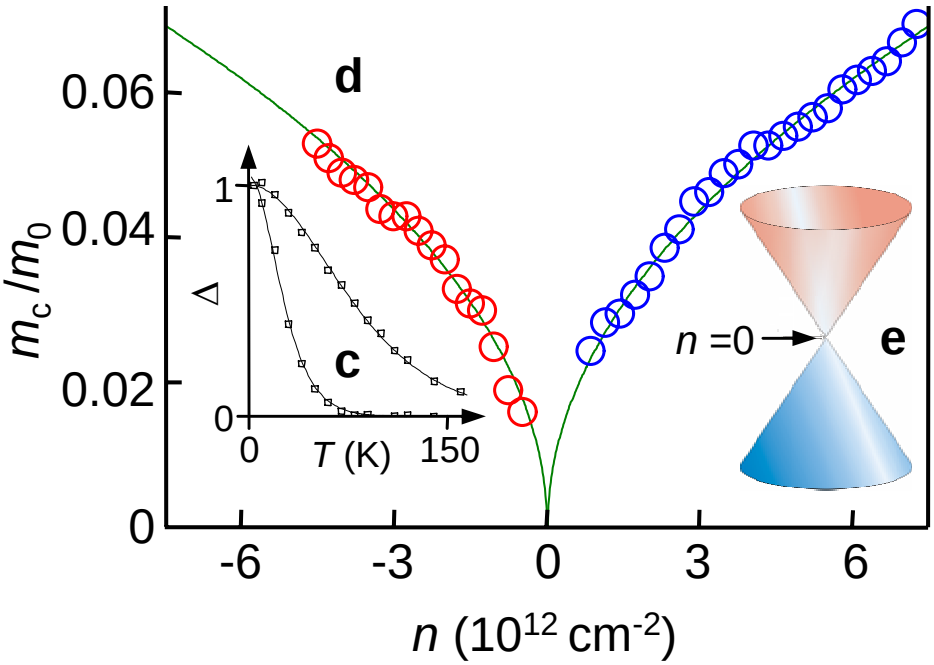


图 6.1: 石墨烯的回旋质量及其温度依赖测量，Novoselov 等图 3(c)–(e)。主图 (d) 圆点是空穴和电子的实验回旋质量，实线为作者的理论拟合；插图 (c) 为振荡振幅随温度的变化及热阻尼拟合；(e) 为由实验与理论推断的能带示意。$m_0$ 表示自由电子质量。[56]

回旋质量由同一轨道振幅随温度的变化确定。固定磁场窗口后，用 $R_T = X/\sinh X$、$X = 2\pi^2 k_B T m_c/(e\hbar B)$ 拟合插图 (c)；较大的质量使振荡随温度更快衰减。随后将各栅压下提取的 $m_c$ 与载流子浓度比较。对四重简并、各向同性 Dirac 带，$k_F = \sqrt{\pi|n|}$，$m_c = \hbar k_F/v_F$，故主图的 $\sqrt{|n|}$ 趋势检验线性色散，而非密度无关质量的抛物线模型。

这里的“无质量”指 Dirac 能谱中的静质量参数为零，不意味着有限费米能下回旋质量为零。质量提取还依赖背景扣除、磁场窗口和散射随温度的变化。靠近电中性点时，电荷不均匀、有限展宽和少数朗道能级都会限制单一 LK 拟合；不能把平滑理论线在 $n=0$ 的端点当作独立的零质量测量。

## 6.5 Dingle 因子与自旋零点

若 Landau 能级具有 Lorentz 展宽 $\Gamma=\hbar/(2\tau_q)$，谱函数卷积给

$$R_D=\exp\left[-\frac{\pi p}{\omega_c\tau_q}\right]=\exp\left[-\frac{2\pi^2 p k_B T_D m_c}{e\hbar B}\right],\quad T_D=\frac{\hbar}{2\pi k_B\tau_q}.\qquad R_s=\cos\left(\frac{\pi p g^* m_c}{2m_e}\right). \tag{6.7}$$

$R_s$ 来自相差 Zeeman 相位的两个自旋分量相加；对倾斜二维轨道，轨道量子化用 $B_\perp$ 而 Zeeman 能常用总 $B$，会出现额外角度因子。$R_s$ 变号使振荡相位翻转 $\pi$，不能自动归因于 Berry 相改变。利用 T6 的短程模型，$\tau_q=0.05833\,\mathrm{ps}$，T3 石墨烯在 $B=2\,\mathrm{T}$ 时 $\omega_c\tau_q=1$，$R_D=e^{-\pi}=0.0432$，显著小于热阻尼。高迁移率和强振荡并非同义。

## 6.6 费米面形状与量子振荡的角度依赖

### 6.6.1 计算例 T12 区分二维柱面与三维椭球

理想二维费米面或无限柱面的截面积给 $F(\theta)=F(0)/|\cos\theta|$。对旋转椭球 $(k_x^2+k_y^2)/a^2+k_z^2/c^2=1$，中心截面的面积为

$$\frac{F(\theta)}{F(0)}=\frac{c}{\sqrt{a^2\sin^2\theta+c^2\cos^2\theta}}=\left[\cos^2\theta+\frac{a^2}{c^2}\sin^2\theta\right]^{-1/2}. \tag{6.8}$$

取 $c/a=3$，$\theta=60^\circ$ 时比值 $\sqrt{3}=1.732$，而二维模型为 2；$\theta=90^\circ$ 时椭球有限为 3，二维理想式发散。有限厚度、翘曲、磁击穿和有限可达磁场会限制实际观察。只在小角范围看到近似 $1/\cos\theta$ 不足以唯一确定表面态。

## 6.7 Landau 扇形图的相位与拓扑判据

理想固定 $\mu$ 模型给 $N=F/B-\gamma$，但实测极值可能来自 $\rho_{xx}$ 而不是能级交叉。对 $\rho_{xx}=\sigma_d/(\sigma_d^2+\sigma_H^2)$ 线性变分得

$$\delta\rho_{xx}=\frac{\sigma_H^2-\sigma_d^2}{(\sigma_d^2+\sigma_H^2)^2}\delta\sigma_d-\frac{2\sigma_d\sigma_H}{(\sigma_d^2+\sigma_H^2)^2}\delta\sigma_H. \tag{6.9}$$

第一个系数可随霍尔角改变符号；第二项也未必小。把最大值改标为半整数会令截距移动 $1/2$ 而不改变任何实验数据。固定密度下 $\mu(B)$ 变化、三维驻相、Zeeman、自旋零点、磁矩和多频干涉也进入相位。应同时报告电导或电阻率、指标规则、拟合窗和竞争解释。

## 6.8　石墨烯零 Landau 能级与量子霍尔序列

令 $\boldsymbol{\pi}=\mathbf{p}+e\mathbf{A}$，$a=\ell_B(\pi_x-i\pi_y)/(\sqrt{2}\hbar)$，有 $[a,a^\dagger]=1$。单谷 Dirac 哈密顿量为

$$H=\frac{\sqrt{2}\hbar v_F}{\ell_B}\begin{pmatrix}0 & a\\ a^\dagger & 0\end{pmatrix},\qquad E_N=\mathrm{sgn}(N)v_F\sqrt{2e\hbar B|N|},\quad N\in\mathbb{Z}. \tag{6.10}$$

平方哈密顿量给振子数算符，而一个子晶格分量存在未配对零模。忽略自旋谷劈裂，每级简并为 $4eB/h$；中性时零级半满。从中性增加电子，先填半个零级，再填完整各级，得到 $\nu=2,6,10,\ldots$。总电荷霍尔电导仍是整数单位 $e^2/h$，并不是可单独观察半个电子通道。

### 6.8.1　计算例 T13 固定密度改变量子极限的判断

T3 密度下，轨道弯曲场 $1/u=1\,\mathrm{T}$。令 $E_1(B)$ 等于零场 $E_F$ 得 $B=10.34\,\mathrm{T}$，但固定密度的零级单独容纳全部附加电子要求 $n<2eB/h$，所以阈值为 $20.68\,\mathrm{T}$。区别来自零级只有相对于中性的另一半可填。实际温度、展宽、质量项和自旋谷对称破缺会修改这一理想计数。

## 6.9　量子霍尔平台、局域化与接触

洁净谱给能级位置和简并度，还不能给有限宽的霍尔平台。无序展宽能级中的局域态能容纳粒子却不形成跨样品的耗散通道，允许在迁移率隙中改变密度而保持霍尔拓扑指数。边缘图像中，手性通道沿一侧单向传播；理想电压探针在同一边读到相同电势。对电子 $\sigma_{yx}=\nu e^2/h$、$\sigma_{xx}\to0$，张量求逆给 $\rho_{yx}=-h/(\nu e^2)$ 和 $\rho_{xx}\to0$。$\nu=2,6$ 的平台大小分别为 12.906 和 $4.302\,\mathrm{k\Omega}$。单带 Drude 的霍尔直线偶然经过这些数值不构成平台机制。

石墨烯的 Hall 平台与纵向电阻极小值共同显示 Landau 量子化的输运特征（图6.2）。

读图时同时追踪 Hall 平台与纵向电阻极小值。单层石墨烯在未分辨自旋和谷分裂时的序列为 $\nu=\pm2,\pm6,\pm10,\ldots$；平台 $R_{xy}=h/(\nu e^2)$ 与 $R_{xx}$ 的低值共同表明输运不能由一条平滑 Drude 直线描述。主图和插图的载流子类型不同，Hall 符号随之反转；但图中的正负号仍取决于作者的引线及磁场约定，不能未经变换就移植为另一张量约定的 $\sigma_{xy}$。

从测量电阻到二维电阻率，再到电导率，需说明几何与张量求逆。平台之外 $R_{xx}$ 不为零时，把 Hall 电导直接取为 $1/R_{xy}$ 一般并不成立。进一步可利用 $n=\nu eB/h$ 比较不同平台位置给出的密度，并与栅压标定检验一致性。该图检验的是量子化平台的实验存在及其序列；朗道能级计算负责说明能级结构，而有限宽平台还涉及局域化与边界输运。

## 6.10　Weyl 量子极限的热电响应

### 6.10.1　计算例 T14 Weyl 量子极限的热电尺度

单个 Weyl 节点最低 Landau 支具有沿场的单向线性色散，每面积简并为 $e|B|/h$。一对相反节点、共同速度 $v$ 在量子极限有每体积态密度

$$\nu_B=\frac{e|B|}{2\pi^2\hbar^2 v},\qquad \mu=\frac{n}{\nu_B},\qquad s=\frac{\pi^2}{3}k_B^2T\nu_B.\qquad |\alpha_{xy}|=\frac{s}{|B|}=\frac{ek_B^2T}{6\hbar^2 v}. \tag{6.11}$$

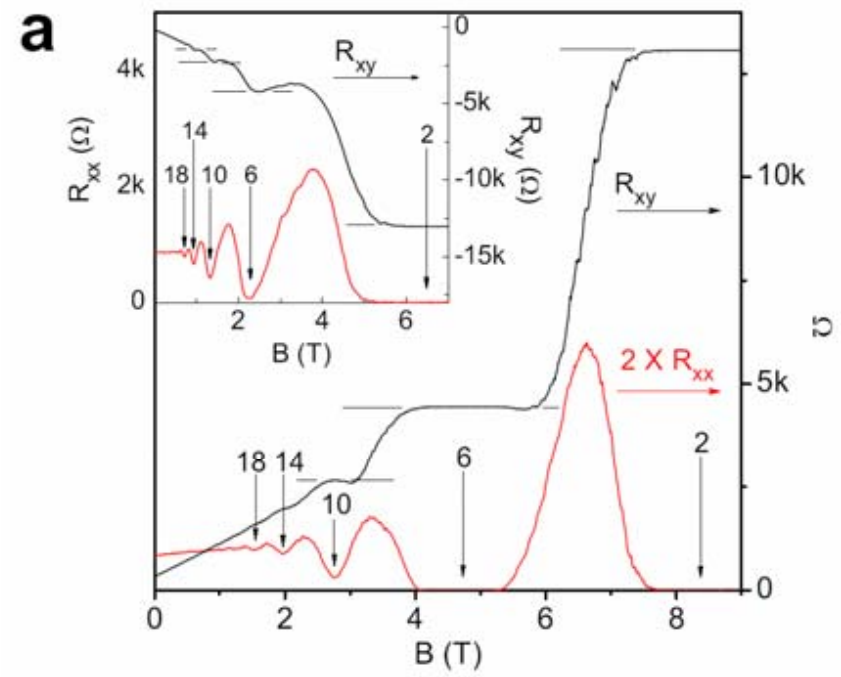


图 6.2: 石墨烯的量子 Hall 输运，Zhang 等图 2a。黑线为 $R_{xy}$，主图红线为 $2R_{xx}$；插图采用原标注的 $R_{xx}$ 轴。主图为电子掺杂，$V_g = 15\,\mathrm{V}$、$T = 30\,\mathrm{mK}$；插图为空穴掺杂，$V_g = -4\,\mathrm{V}$、$T = 1.6\,\mathrm{K}$。箭头标出填充因子，灰色参考线对应 $h/(\nu e^2)$。图中电阻符号依原文接线约定。[58]

这里 $n$ 是相对于电荷中性的净载流子密度，$s$ 是熵密度；强场漂移把熵横向输运，给 $|\alpha_{xy}| = s/|B|$。在霍尔项主导、电开路和正确热边界下，热电势量级为 $|S_{xx}| \simeq s/(e|n|) = \pi^2 k_B^2 T/(3e|\mu|)$。固定 $n$ 时 $\mu \propto 1/B$，所以该理想模型的 $S$ 随 $B$ 增长 [22]。取 $v = 10^5\,\mathrm{m/s}$、$n = 10^{22}\,\mathrm{m^{-3}}$、$B = 10\,\mathrm{T}$，得到 $\mu \simeq 0.855\,\mathrm{meV}$；$T = 1\,\mathrm{K}$ 时 $|S| \simeq 28.6\,\mu\mathrm{V/K}$。此时 $k_B T \ll \mu$ 尚可用于低温估算。提高温度后必须直接算数目与熵，并检查高 Landau 支是否重新占据。在 TaP 等多口袋材料中，应从测得的 $\rho$ 和 $S$ 还原 $\sigma = \rho^{-1}$、$\alpha = \sigma S$，而非只从一个大 Seebeck 系数判断单节点量子极限。其他口袋、声子热流及磁热边界均可改变实测值 [23]。

TaP 的大磁热电响应提供了多口袋体系中检验量子极限输运的实例（图6.3）。

实验在 9 T、40 K 报告 $|S_{xx}| \simeq 1070\,\mu\mathrm{V/K}$。要把这一大电压与量子极限中的熵输运联系起来，首先需用相同场向和热边界条件下的电学与热电张量重建 $\alpha = \rho^{-1} S$。测得的 $S_{xx}$ 同时受纵向与横向张量分量影响；大磁热电势本身不能排除普通补偿多带响应，也不直接等于热电 Hall 系数的量子极限平台。

第二步是利用振荡频率和回旋质量确认各口袋的朗道占据。TaP 中不同 Weyl 口袋并非在同一磁场同时进入零能级区间。再比较低温 $|\alpha_{xy}|/T$ 与逆速度标度时，应把所用速度是独立能带输入还是热电拟合参数讲清楚。最后，功率因子 $S_{xx}^2/\rho_{xx}$ 与器件优值仍不同；热导、接触和边界条件都是评价热电性能所必需的量。

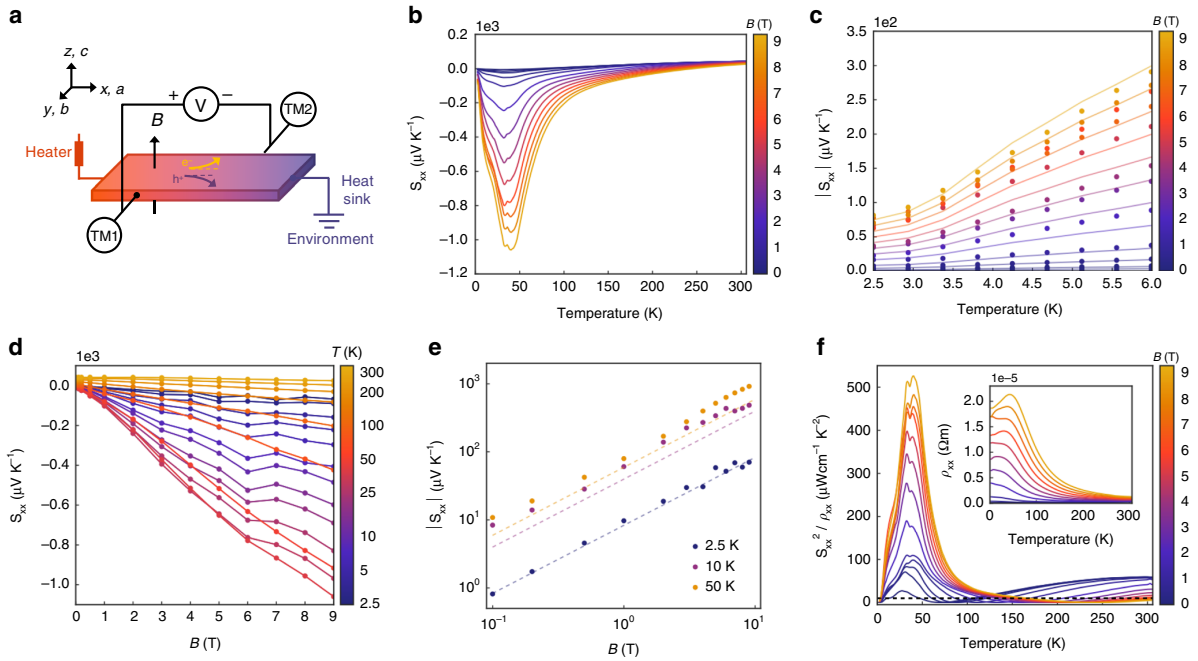


图 6.3: TaP 的磁热电输运，Han 等图 2（CC BY 4.0）。(a) 测量几何；(b,c) 纵向 Seebeck 系数及其绝对值的温度依赖；(d,e) 磁场依赖，其中 (e) 的虚线为作者使用单独参数得到的拟合；(f) 纵向功率因子 $S_{xx}^2/\rho_{xx}$，插图为电阻率。图中 $S_{xx}$ 为负，“巨大热电势”指其绝对值。[23]

## 6.11　习题与解题要点

1. 对人工生成的单频 $\cos(2\pi F/B)$，分别按均匀 $B$ 和均匀 $1/B$ 做 FFT。解答：物理频率定义在 $1/B$，直接对均匀 $B$ 网格 FFT 不能得到固定 Onsager 频率。

2. 用式(6.6)生成三个温度幅度并反求质量，再加入第二个近频分量，检查单质量拟合何时不稳定。生成数据须标注为模型数据。

3. 根据磁性章节的 CrSb 例 M16，把两个频率转换成面积，并检查质量比与 $\sqrt{F_1/F_2}$ 是否相容。相容只检验一种相似轨道假设，不直接测量每个动量点的交换劈裂。

# 第 7 章

# 量子响应和有限器件中的输运

## 7.1 量子相干与带间响应

Boltzmann 方法跟踪近似独立的能带占据，适于准粒子寿命长且干涉不控制结果的扩散体系。带间光吸收需要非对角密度矩阵；相干短器件需要接触与透射；弱局域需要路径振幅干涉；拓扑边界态需要边界条件。这些效应涉及不同的量子关联，不能由缩短 $\tau$ 统一描述。不同测量对占据、相干性、能谱或接触的敏感性决定了适用的理论框架。

## 7.2 密度矩阵线性响应与 Kubo 公式

设 $H(t) = H_0 - F(t)B$。相互作用绘景的密度矩阵满足 $i\hbar\dot{\rho}_I = [H'_I, \rho_I]$，保留一次扰动并代入 $\delta\langle A\rangle = \mathrm{Tr}(\delta\rho A)$，得到对易子的因果响应。对电磁矢势，参数电流与抗磁项必须共同保留。定义每体积的推迟电流关联

$$\chi^R_{ij}(t) = -\frac{i}{\hbar V}\theta(t)\langle[J^p_i(t), J^p_j(0)]\rangle, \qquad \sigma_{ij}(\omega) = \frac{i}{\omega + i0^+}[D_{ij} + \chi^R_{ij}(\omega)]. \tag{7.1}$$

连续抛物线能带 $D_{ij} = ne^2\delta_{ij}/m$；晶格中 $D$ 由 Peierls 耦合或 $\partial_{k_i}\partial_{k_j}H$ 求出。正常态静态均匀纯规范矢势不应产生真实平衡电流，相关项与抗磁项的抵消是规范一致性检查 [24]。超导态涉及刚度和取极限次序，不能把正常态抵消条件机械照搬。独立电子的 Lehmann 表示把对易子展开到本征态。对正频率的耗散带间部分，

$$\mathrm{Re}\,\sigma_{xx}(\omega) = \frac{\pi e^2}{\omega V}\sum_{n,m}(f_n - f_m)|\langle n|v_x|m\rangle|^2\delta(\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega). \tag{7.2}$$

在周期体系中 $\sum/V$ 转为布里渊区积分及带指标求和。占据差选择允许跃迁，速度矩阵元给选择规则，$\delta$ 函数保证能量守恒。数值展宽 $\eta$ 只是替代 $\delta$ 的计算参数，除非已有相应自能模型，否则不能直接等同于输运散射率。

### 7.2.1 计算例 T15 石墨烯的普适带间光电导

对 $H = \hbar v(k_x\sigma_x + k_y\sigma_y)$，$v_x = v\sigma_x$，导价带矩阵元模平方为 $v^2\sin^2\phi$。在 $T = 0$、$\hbar\omega > 2|\mu|$ 时，价带满、导带空的允许环形区域满足 $2\hbar vk = \hbar\omega$。角积分给 $\pi$，径向积分给 $\omega/(4\hbar v^2)$，自旋谷简并给 4，代入上式得到

$$\mathrm{Re}\,\sigma^{\mathrm{inter}}_{2D}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar}\Theta(\hbar\omega - 2|\mu|). \qquad \mathcal{A} \simeq \pi\alpha_{\mathrm{fs}} \simeq 2.29\% \tag{7.3}$$

第二式是悬空、弱吸收、正常入射薄片的吸收率近似；衬底折射率会改变光学边界。$v$ 抵消是矩阵元与跃迁态密度共同作用，不代表所有 Dirac 材料都具有同样总电导。质量、层数、简并度和相

互作用会改变结果。对 T3 的 $\mu = 116.67\,\mathrm{meV}$，Pauli 阻塞阈值 $\hbar\omega = 233.34\,\mathrm{meV}$，对应约 $56.42\,\mathrm{THz}$；低频还有掺杂产生的 Drude 权重 [25]。

## 7.3　零频内禀霍尔与能带几何的连接

Kubo 的反对称带间部分含 $(f_n - f_m)\,\mathrm{Im}(v^x_{nm}v^y_{mn})/(\epsilon_n - \epsilon_m)^2$。对非简并带求本征方程导数，

$$\langle u_m|\partial_{k_i}u_n\rangle = \frac{\langle u_m|\partial_{k_i}H|u_n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad m \neq n, \qquad \Omega_{n,z} = -2\,\mathrm{Im}\sum_{m\neq n}\frac{\langle n|\partial_{k_x}H|m\rangle\langle m|\partial_{k_y}H|n\rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2}. \tag{7.4}$$

代回可恢复 $\sigma_{xy} = -(e^2/\hbar)\sum_n \int f_n\Omega_{n,z}[\mathrm{d}k]$，说明波包和 Kubo 在各自共同的绝热、线性、洁净内禀极限一致。在近简并占据子空间，单带分母表达不稳定，应计算非 Abelian 投影或整个占据子空间的规范不变量。

## 7.4　自旋与轨道霍尔响应及其观测量

将一个电流顶角换成 $J^{s_a}_i = \{v_i, s_a\}/2$，可定义常规自旋流响应。若 $[H, s_a] \neq 0$，连续性方程还含自旋力矩，体相自旋流不是唯一直接可测量的守恒通量。边缘自旋积累需结合扩散、力矩、边界与探测机制。轨道流 $J^{L_a}_i = \{v_i, L_a\}/2$ 有类似问题，且轨道角动量的局域基底需要说明。量子自旋霍尔绝缘体是整体能带拓扑概念，并不等价于任意金属中一个大的非量子化自旋霍尔系数。

通道两侧的自旋积累可通过局域磁光信号探测（图7.1）。

纵轴是光学 Kerr 转角，反映局部面外自旋极化，而不是横向电荷 Hall 电压。电流在沟道两侧产生相反的自旋积累；面内磁场 $B_{\mathrm{ext}}$ 使自旋进动，降低被光学探测到的面外分量。单一弛豫时间近似给出 Hanle 线形 $A(B) = A(0)/[1 + (g\mu_B B\tau_s/\hbar)^2]$，半宽满足 $|B_{1/2}| = \hbar/(|g|\mu_B\tau_s)$。从线宽可约束自旋寿命，但需要适当的扩散和边界模型。

相反边缘的信号反号是关键空间证据，峰高却不能不经标定就等同于体自旋 Hall 电导。由体流算到实验信号，仍需求解自旋扩散、边界积累及光学转换。这里用于探测进动的面内磁场，与产生普通电荷 Hall 偏转的垂直 Lorentz 磁场在功能上不同。这一实验也说明，轨道 Hall 或自旋 Hall 计算必须同时交代角动量流算符和实际探测器，不能只绘一条体响应曲线就宣称测到了该系数。

## 7.5　入射态通量与 Landauer 公式

一条一维传播支的态密度为 $L/(2\pi)\mathrm{d}k/\mathrm{d}E$，每态通过截面的速率为 $v/L$。二者相乘恰为 $1/h$，所以两侧储库的入射占据差给

$$I = \frac{e}{h}\int \mathrm{d}E\,\mathcal{T}(E)[f_L(E) - f_R(E)], \tag{7.5}$$

$$G = \frac{e^2}{h}\int \mathrm{d}E\,\mathcal{T}(E)(-\partial_E f), \qquad G(T=0) = \frac{e^2}{h}\sum_a T_a(E_F). \tag{7.6}$$

上式的通道求和已经包括自旋时不可再乘 2。两个自旋完全简并且未计入通道时才写 $2e^2/h$。无散射器件也具有有限两端接触电阻；它不是由通道体内焦耳耗散产生的普通长度电阻。四端测量中电压探针作为零净电流储库，其电势要与所有端口同时求解 [26]。

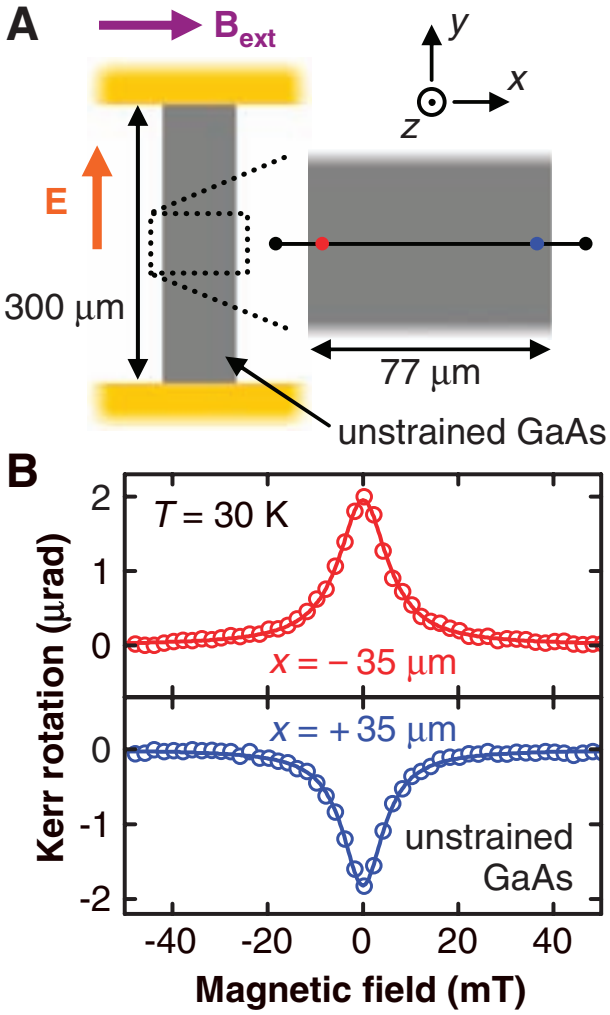


图 7.1: GaAs 中自旋 Hall 积累的磁光探测，Kato 等图 1A,B。(A) 无应变 GaAs 通道及测量几何；(B) $T = 30\,\mathrm{K}$、电场幅度 $10\,\mathrm{mV}/\mu\mathrm{m}$ 时，两侧 $x = \pm 35\,\mu\mathrm{m}$ 处的 Kerr 转角随面内磁场的变化。圆点为测量数据，实线为洛伦兹拟合，两侧信号符号相反。[59]

### 7.5.1　计算例 T16 共振能级与接触不对称

一个能级 $\epsilon_0$ 与左右储库耦合，宽带近似的自能为 $\Sigma_\alpha^r=-i\Gamma_\alpha/2$。则

$$G^r(E)=\frac{1}{E-\epsilon_0+i(\Gamma_L+\Gamma_R)/2},\qquad \mathcal{T}(E)=\frac{\Gamma_L\Gamma_R}{(E-\epsilon_0)^2+(\Gamma_L+\Gamma_R)^2/4}. \tag{7.7}$$

取 $\Gamma_L=\Gamma_R=10\,\mathrm{meV}$，共振时 $\mathcal{T}=1$，若 $E_F-\epsilon_0=30\,\mathrm{meV}$ 则 $\mathcal{T}=0.1$。自旋简并时两种电导分别为 $77.48$ 和 $7.748\,\mu\mathrm{S}$。若接触改为 $\Gamma_L=5,\Gamma_R=15\,\mathrm{meV}$，总宽度不变，而共振透射降为 $4\Gamma_L\Gamma_R/(\Gamma_L+\Gamma_R)^2=0.75$。所以相同谱线宽并不能唯一决定导电能力，接触对称性也是输入。

## 7.6　有限紧束缚器件的 Green 函数算法

先把器件与半无限引线分开，求引线表面 Green 函数 $g_\alpha^r$。器件自能为 $\Sigma_\alpha^r=V_{C\alpha}g_\alpha^rV_{\alpha C}$，然后

$$G^r=[(E+i0^+)I-H_C-\Sigma_L^r-\Sigma_R^r]^{-1},\quad \Gamma_\alpha=i(\Sigma_\alpha^r-\Sigma_\alpha^a),\quad \mathcal{T}=\mathrm{Tr}[\Gamma_LG^r\Gamma_RG^a]. \tag{7.8}$$

对最近邻同质一维链，先令器件与引线跃迁完全相同，应得到带内每通道 $T=1$；带外没有传播通道，$T=0$。这一解析极限可用于检验引线自能与透射计算的一致性。数值虚部 $\eta$ 过大会模拟额外吸收，必须扫描减小到结果稳定。吸收自能若没有与之匹配的粒子注入，可能破坏电流守恒，不能任意解释成真实退相干。

### 7.6.1　计算例 T17 中性石墨烯的赝扩散噪声

宽短中性 Dirac 条带，左右为高掺杂理想接触。指定一种使横向波矢 $q_n=(n+1/2)\pi/W$、$n=0,1,2,\dots$ 的边界，在中性点条带内部模式为衰减波，匹配给 $T_n=\mathrm{sech}^2(q_nL)$。当 $W\gg L$ 时求和近似积分，

$$G\simeq\frac{4e^2}{\pi h}\frac{W}{L},\qquad F_{\mathrm{noise}}=\frac{\sum_n T_n(1-T_n)}{\sum_n T_n}\to\frac{\int_0^\infty(\mathrm{sech}^2x-\mathrm{sech}^4x)\mathrm{d}x}{\int_0^\infty\mathrm{sech}^2x\,\mathrm{d}x}=\frac{1}{3}. \tag{7.9}$$

因 $\int\mathrm{sech}^2x\mathrm{d}x=1$、$\int\mathrm{sech}^4x\mathrm{d}x=2/3$，得到 $1/3$ 噪声比。这与扩散金属相同，故称赝扩散，但本模型中没有加入体无序 [27]。取 $W/L=10$，宽样品极限 $G\simeq493.2\,\mu\mathrm{S}$。改变边缘终止、接触掺杂或长宽比会改变有限尺寸结果，不能把中性“最小电导”当作所有实验的无条件常数。

## 7.7　相干修正与弱局域的物理尺度

一个散射路径与其时间反演路径在回到起点处干涉，能够增强回返并降低扩散电导。磁通破坏配对路径的相位一致性，给低场磁电导尖点；自旋轨道耦合及 Berry 相可改变干涉符号。二维中相干长度 $L_\phi=\sqrt{D\tau_\phi}$，对应磁场 $B_\phi=\hbar/(4eD\tau_\phi)$。将 $D=0.02\,\mathrm{m^2/s}$、$\tau_\phi=1\,\mathrm{ns}$ 代入，$L_\phi=4.47\,\mu\mathrm{m}$、$B_\phi=8.23\,\mu\mathrm{T}$。实际石墨烯还需谷间与谷内散射尺度；直接套用一个普通二维金属拟合式不一定正确。相干修正要求 $k_F\ell\gg1$ 的扩散基态及相应维数区间；强局域、明显电子相互作用或超导涨落可能超出这一微扰图像。$\tau_\phi$ 不是 Dingle 寿命，也不是 Drude 寿命。

## 7.8　数值响应的解析极限与收敛性

矩阵厄米性和态计数是数值响应计算的基本一致性条件。抛物线 Drude 输运、满拓扑带的整数 Chern 数和匹配链的单位透射提供了解析基准；不同响应也应与同一组模型参数相容。空间坐标用米、能量用焦耳时必须显式转换 eV；若用 $q = ka$ 无量纲波矢，速度是 $(a/\hbar)\partial_q H$，Berry 曲率乘 $a^2$ 才是物理 $k$ 空间单位。收敛检查同时涉及动量网格、能量网格、展宽、系统长度和边界；曲线的视觉平滑并不保证积分或有限尺寸结果已经收敛。

## 7.9　习题与解题要点

1. 计算 T16 的温度电导 $G(T)$，比较 $k_BT \ll \Gamma$ 和 $k_BT \gg \Gamma$。热展宽应对透射作 Fermi 窗平均，不应简单替换 $\Gamma \to \Gamma + k_BT$。

2. 给匹配链增加一个单点势 $V_0$，验证 $T = 1/[1 + (V_0/(2t\sin k))^2]$。在带边 $v \to 0$，相同势的反射更强。

3. 将 T17 的有限模态和与积分极限比较，扫描 $W/L = 1, 2, 5, 10$。记录模型边界和自旋谷计数，避免用重复的简并因子得到四倍电导。

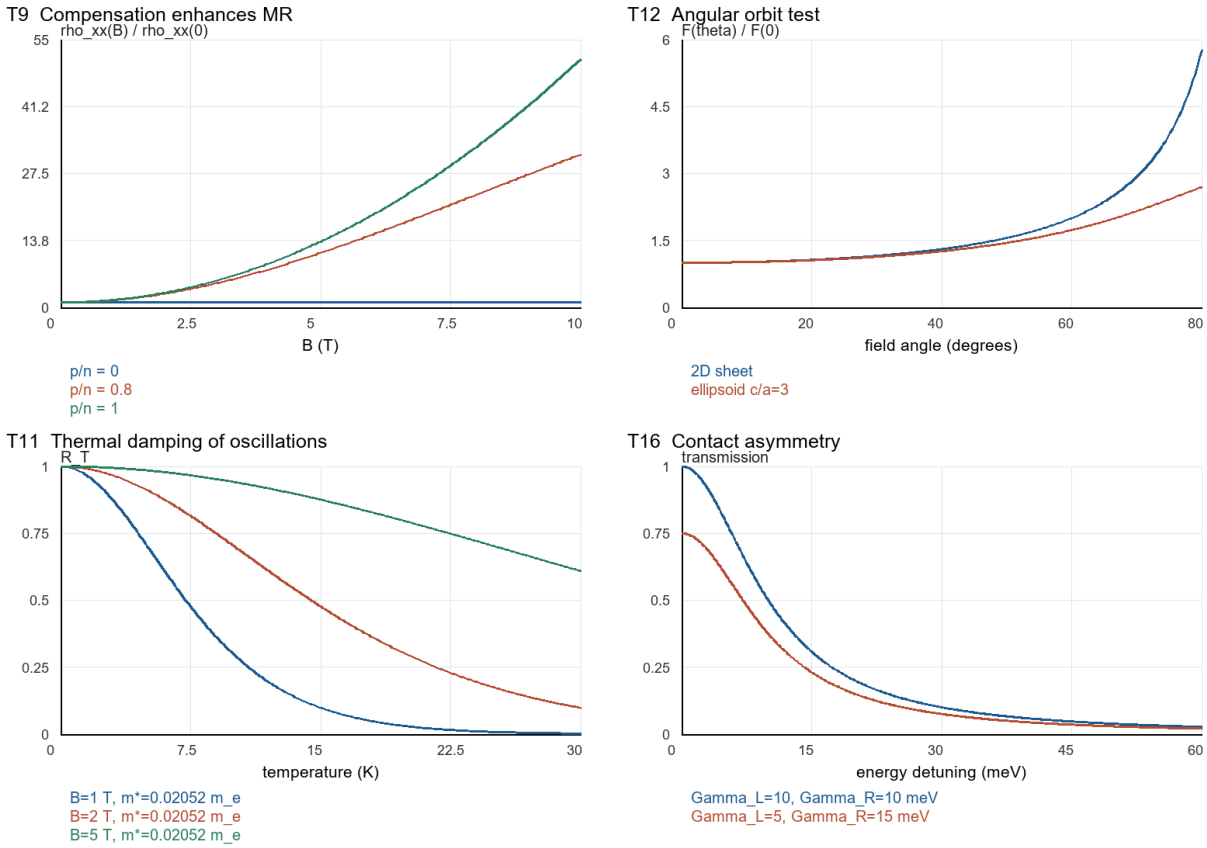


图 7.2: T9、T12、T11 和 T16 的模型核验。双载流子采用 $u_e = 1, u_h = 0.5\,\mathrm{m}^2/(\mathrm{Vs})$；角度扫描比较二维截面与 $c/a = 3$ 椭球；温度阻尼使用 T3 的回旋质量；共振例子保持总接触展宽不变。各曲线均为模型计算结果。

# Part IV

# 磁性

# 第 8 章

# 磁性理论基础与平均场

## 8.1 原子磁矩与金属磁化率

### 8.1.1 磁化率、磁有序与单位约定

磁性涉及两个相互联系的层次：电子的轨道和自旋决定微观磁矩，粒子统计与相互作用决定这些磁矩如何响应外场、是否形成集体有序。磁化率刻画外场诱导的响应，磁有序则涉及零场下的自发对称性破缺。未配对电子的数目只能提供局域磁矩的线索；定量描述还需要能级、矩阵元、热占据和交换作用。由单离子响应过渡到交换模型、平均场与自旋波，可以建立局域磁矩和巡游电子磁性之间的联系。

采用 SI 单位，$e>0$、电子电荷为 $-e$，$\mu_B=e\hbar/(2m_e)$。角动量算符 $\mathbf{L},\mathbf{S},\mathbf{J}$ 无量纲，实际角动量为 $\hbar\mathbf{L}$ 等。若 $f$ 为单位体积物质自由能，弱磁化条件下使用 $M_\alpha=-\partial f/\partial B_\alpha$，并定义 $\chi_{\alpha\beta}=\mu_0\partial M_\alpha/\partial B_\beta$。此定义在 $B\simeq\mu_0 H$ 时等于通常的 $\partial M/\partial H$；强铁磁体还须处理退磁场及样品形状。摩尔磁化率单位为 $\mathrm{m}^3/\mathrm{mol}$，体积磁化率无量纲。高斯单位制和 SI 中磁场、磁化率的定义及换算因子不同，比较公式和实验数据时必须统一单位制。

### 8.1.2 最小耦合与原子磁响应

取均匀磁场 $\mathbf{B}=B\hat{z}$，对称规范 $\mathbf{A}=\mathbf{B}\times\mathbf{r}/2$。对每个电子展开 $(\mathbf{p}+e\mathbf{A})^2/(2m_e)$。由于 $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$，交叉项给出轨道 Zeeman 耦合，平方项给出抗磁能量。加入自旋后得到

$$\delta H=\mu_B B(L_z+g_sS_z)+\frac{e^2B^2}{8m_e}\sum_i(x_i^2+y_i^2),\qquad g_s\simeq 2.0023, \tag{8.1}$$

$$\delta E_n=\langle n|\delta H|n\rangle+\sum_{r\neq n}\frac{|\langle r|\mu_B B(L_z+g_sS_z)|n\rangle|^2}{E_n-E_r}+O(B^3). \tag{8.2}$$

这里包含三个不同机制。第一，简并基态的线性分裂改变热占据，产生 Curie 顺磁性。第二，即使基态非简并，磁场也会通过非对角矩阵元混合激发态，产生 Van Vleck 顺磁性。第三，$A^2$ 项抬升能量，产生 Larmor 抗磁性。非简并且时间反演对称的基态线性期望值为零，并不意味着磁化率为零。

满壳层有 $L=S=J=0$。若原子各向同性，$\langle x_i^2+y_i^2\rangle=2\langle r_i^2\rangle/3$，因而

$$\chi_{\mathrm{L}}=-\frac{\mu_0 n_{\mathrm{ion}}e^2}{6m_e}\sum_i\langle r_i^2\rangle,\qquad \chi_{\mathrm{VV}}=2\mu_0 n_{\mathrm{ion}}\mu_B^2\sum_{r\neq 0}\frac{|\langle r|L_z+g_sS_z|0\rangle|^2}{E_r-E_0}. \tag{8.3}$$

**例 M1 非磁基态的 Van Vleck 顺磁性**

考虑一个基态与一个激发态，能差 $\Delta = 20\,\mathrm{meV}$，磁矩矩阵元 $|\langle 1|\mu_z|0\rangle| = \mu_B$，离子密度 $n = 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}$。二阶能量移动为 $-\mu_B^2 B^2/\Delta$，因此 $\chi_{\mathrm{VV}} = 2\mu_0 n \mu_B^2/\Delta \simeq 6.75 \times 10^{-4}$。当 $k_B T \ll \Delta$ 时近似不依赖温度。若把激发态能量增大一倍，磁化率减半。这与具有固定磁矩、$\chi \propto 1/T$ 的 Curie 响应截然不同。

这里不能只使用 $J = 0$ 就断言“只剩抗磁”。是否有顺磁贡献取决于磁矩算符连接其他多重态的矩阵元。晶体场会改变能级及矩阵元，因此自由离子结果只是分析固体的起点。

### 8.1.3 Hund 规则与有效磁矩

对于近似孤立离子，先按 Pauli 原理和 Hund 前两规则确定最大允许 $S$ 与相应最大 $L$，再由自旋轨道耦合分裂成 $J$ 多重态。小于半满壳层通常最低 $J = |L - S|$，大于半满壳层通常最低 $J = L + S$。这里应区分“电子库仑能先确定 $L, S$”与“较弱 SOC 再选取 $J$”；把 SOC 完全设为零时，单独选取一个 $J$ 多重态并不合理。LS 耦合适合一些轻元素离子；强晶体场、强 SOC 或混合价态可能要求另一种描述。

在一个 $J$ 多重态内，磁矩投影为 $\boldsymbol{\mu} = -g_J \mu_B \mathbf{J}$。由 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ 及 $\mathbf{S}\cdot\mathbf{J} = [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2$ 可得

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad \mu_{\mathrm{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)}\,\mu_B, \quad \mu_{\mathrm{sat}} = g_J J \mu_B. \tag{8.4}$$

$\mu_{\mathrm{eff}}$ 从高温 Curie 常数提取，$\mu_{\mathrm{sat}}$ 从低温强场磁化提取；两者不同不是理论矛盾。对许多 $3d$ 离子，晶体场淬灭轨道磁矩，常先用 $g \simeq 2$ 的自旋模型；对 $4f$ 离子，局域性较强，$J$ 多重态通常更有用。

**例 M2 比较高自旋铁离子和铈离子**

高自旋 $\mathrm{Fe}^{3+}$ 为 $3d^5$，五个轨道先各占据一个平行自旋，$S = 5/2, L = 0, J = 5/2$，基态项为 ${}^6S_{5/2}$。于是 $g_J = 2$，$\mu_{\mathrm{eff}} = \sqrt{35}\mu_B = 5.916\mu_B$，而饱和值为 $5\mu_B$。$\mathrm{Ce}^{3+}$ 为 $4f^1$，$L = 3, S = 1/2, J = 5/2$，$g_J = 6/7$，故 $\mu_{\mathrm{eff}} = 2.535\mu_B$，饱和值仅为 $2.143\mu_B$。这些是自由离子估计，不能直接代替晶体场基态双重态的低温有效 $g$ 张量。

### 8.1.4 由配分函数导出 Curie 定律

选择磁矩沿场的量子数，使能量写为 $E_m = -g_J \mu_B B m$。有限几何级数给出配分函数。定义 $y = \beta g_J \mu_B J B$，对 $\ln Z$ 求导可得完整磁化曲线。

$$Z = \sum_{m=-J}^{J} e^{\beta g_J \mu_B B m} = \frac{\sinh[(2J+1)y/(2J)]}{\sinh[y/(2J)]}, \tag{8.5}$$

$$M = n_{\mathrm{ion}} g_J \mu_B J B_J(y), \tag{8.6}$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J}\coth\!\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J}\coth\!\left(\frac{y}{2J}\right), \tag{8.7}$$

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J}y + O(y^3), \qquad \chi = \frac{\mu_0 n_{\mathrm{ion}} (g_J\mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \tag{8.8}$$

当 $J=1/2$，$B_{1/2}(y)=\tanh y$。弱场线性响应要求 $g_J\mu_B JB \ll k_BT$；强场或低温下必须使用完整函数。对每摩尔高自旋 $\mathrm{Fe}^{3+}$，$C_{\mathrm{mol}}=5.500\times10^{-5}\,\mathrm{m^3K/mol}$，故在 $300\,\mathrm{K}$ 时 $\chi_{\mathrm{mol}}=1.833\times10^{-7}\,\mathrm{m^3/mol}$。若数据偏离 $1/T$，应分别检查离子间交换、晶体场热占据以及温度无关背景，而不是随意改变 $g$ 值。

### 8.1.5 Pauli 顺磁性与 Landau 抗磁性

局域矩几乎每个离子都能转动，而简并电子气中只有费米面附近的电子能重新分配占据。记 $D(E)$ 为包括两个自旋的单位体积态密度，$\mu$ 为化学势。展开自旋能量位移 $\mp\mu_B B$ 得

$$n_\uparrow-n_\downarrow=\mu_B B\int D(E)[-f'(E)]\,\mathrm{d}E, \tag{8.9}$$

$$\chi_P(T)=\mu_0\mu_B^2\int D(E)[-f'(E)]\,\mathrm{d}E, \tag{8.10}$$

$$\chi_P(0)=\mu_0\mu_B^2 D(E_F),\qquad D(E_F)=\frac{m^*k_F}{\pi^2\hbar^2}=\frac{3n}{2E_F}. \tag{8.11}$$

若 $D(E)$ 光滑，可以作 Sommerfeld 展开；固定粒子数时还须加入 $\mu(T)$ 的移动。三维抛物线能带给出 $\chi_P(T)=\chi_P(0)[1-\pi^2(k_BT/E_F)^2/12+\cdots]$。因此常温下金属自旋磁化率通常变化很小；靠近 van Hove 奇点时光滑 DOS 假设可能失效。

轨道响应来自 Landau 量子化。对无 SOC 的三维抛物线电子气，暂不加入 Zeeman 项，能级为 $E_{\ell k_z}=\hbar\omega_c(\ell+1/2)+\hbar^2k_z^2/(2m^*)$，每单位面积每自旋简并度为 $eB/(2\pi\hbar)$。计算巨热力学势时必须包含两个自旋，而不是再次在 DOS 中重复计数：

$$\frac{\Omega}{V}=-2k_BT\frac{eB}{2\pi\hbar}\sum_{\ell=0}^{\infty}\int\frac{\mathrm{d}k_z}{2\pi}\ln\!\left[1+e^{-\beta(E_{\ell k_z}-\mu)}\right]. \tag{8.12}$$

将 $F(x)=\int \mathrm{d}k_z/(2\pi)\ln[1+e^{-\beta(\hbar\omega_c x+\hbar^2k_z^2/2m^*-\mu)}]$ 代入中点 Euler–Maclaurin 公式 $\sum_{\ell\ge0}F(\ell+1/2)=\int_0^\infty F(x)\mathrm{d}x+F'(0)/24+\cdots$。积分项给出无场背景，$F'(0)<0$ 与外面的负号产生正的 $B^2$ 修正，故轨道磁化率为负。取平滑部分可得

$$\chi_{\mathrm{Landau}}=-\frac{\mu_0e^2k_F}{12\pi^2m^*}=-\frac{1}{3}\left(\frac{m_e}{m^*}\right)^2\chi_P\quad(g=2). \tag{8.13}$$

该比值不适用于任意晶格能带。有效质量控制轨道运动，而 Zeeman 磁矩仍涉及实际有效 $g$；多带体系还会有带间轨道响应。低温强场下离散求和产生 de Haas–van Alphen 振荡，平滑展开不再描述全部信号。

#### 例 M3 铜的自由电子磁化率估算

取 $n=8.5\times10^{28}\,\mathrm{m^{-3}}$、$E_F=7.04936\,\mathrm{eV}$、$m^*=m_e$。计算得 $\chi_P=1.2201\times10^{-5}$，$\chi_{\mathrm{Landau}}=-4.0670\times10^{-6}$，两者和为 $8.1340\times10^{-6}$。这只是价电子自由气模型的响应；与真实铜比较时还须包含离子实抗磁和真实能带贡献。用这个数解释全部实验磁化率会犯模型范围错误。

## 8.2　交换作用、平均场与自旋波

### 8.2.1　从两电子交换到 Heisenberg 模型

磁偶极相互作用的量级为 $E_{\mathrm{dip}} \sim \mu_0 \mu_B^2 / (4\pi r^3)$。在 $r = 0.3\,\mathrm{nm}$ 时仅约 $2\,\mu\mathrm{eV}$，对应约 $0.02\,\mathrm{K}$。它对于各向异性、磁畴和长波磁动力学可以重要，但不能普遍解释几十到上千 K 的有序温度。较大的能标来自电子库仑相互作用与费米反对称性。

对占据两个局域轨道的电子，总波函数必须反对称。自旋单态配对称空间波函数，自旋三重态配反对称空间波函数。两种空间关联给出不同的库仑能。把此劈裂映射到 $H = J_{\mathrm{AF}} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$，有 $E_s = -3J_{\mathrm{AF}}/4$、$E_t = J_{\mathrm{AF}}/4$。对集体自旋模型，采用正交换常数对应铁磁耦合的约定：

$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B B \sum_i S_i^z, \qquad J_{ij} > 0 \text{ for ferromagnetic coupling.} \tag{8.14}$$

每条键只数一次。若改用 $\sum_{ij}$，必须乘 $1/2$。单纯比较两个文献中的 $J$ 正负而不检查哈密顿量定义会把铁磁和反铁磁颠倒。直接交换、经配体的超交换和经导电电子的间接交换是不同机制；下面的 Hubbard 二聚体能明确展示超交换的虚跃迁来源。

#### 例 M4 Hubbard 二聚体的精确能谱与超交换

两个格点、两个电子，跃迁 $t$、同位双占据代价 $U > 0$。三重态不能通过守自旋跃迁变成同一轨道上的双占据，能量取为零。单态与对称双占据态构成的矩阵为

$$H_{S=0} = \begin{pmatrix} 0 & -2t \\ -2t & U \end{pmatrix}, \quad E_s = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}, \quad J_{\mathrm{AF}} = E_t - E_s \simeq \frac{4t^2}{U}. \tag{8.15}$$

取 $t = 0.10\,\mathrm{eV}$、$U = 2.0\,\mathrm{eV}$，精确劈裂为 $19.804\,\mathrm{meV}$，二阶结果为 $20.000\,\mathrm{meV}$，相差约 $0.99\%$。把 $t$ 加倍时二阶交换增大四倍，但 $t/U$ 也增大，截断误差随之增大。在半填充强耦合单带模型中，交换偏向反铁磁；这不等于所有材料的交换都反铁磁，多轨道 Hund 耦合及不同键几何可以改变结论。

### 8.2.2　Weiss 平均场的推导与稳定性

令 $s = \langle S_i^z \rangle$ 且所有格点等价。分解 $S_i^z S_j^z \simeq s S_i^z + s S_j^z - s^2$，并令横向平均值为零。对最近邻配位数 $z$，单自旋的有效能量场是 $h = g\mu_B B + zJs$。常数项不能丢掉，因为它决定自由能极值：

$$H_{\mathrm{MF}} = -h \sum_i S_i^z + \frac{NzJ}{2} s^2, \tag{8.16}$$

$$f_{\mathrm{MF}}(s) = \frac{zJ}{2} s^2 - k_B T \ln \sum_{m=-S}^{S} e^{\beta h m}, \tag{8.17}$$

$$s = S B_S(\beta S h), \qquad k_B T_C^{\mathrm{MF}} = \frac{zJS(S+1)}{3}. \tag{8.18}$$

对自由能求导，$\partial f / \partial s = zJ[s - \langle S^z \rangle_h]$，故驻点等价于自洽方程。但找到驻点不等于找到稳定态；应比较自由能，并检查二阶导数。$B = 0$ 时 $s = 0$ 始终是代数解，$T < T_C$ 时它却成为不稳定极大值。对称破缺的顺序是先取热力学极限，再令选择方向的小场趋于零。

在 $T>T_C$ 处线性化，有 $\chi=C/(T-\Theta)$，最近邻铁磁平均场给出 $\Theta=T_C^{\mathrm{MF}}$。对存在竞争交换的体系，$\Theta$ 与 $T_C$ 不必相等：$\Theta$ 取决于 $\sum_j J_{ij}$，不稳定波矢由交换矩阵或 $J(\mathbf{q})$ 的最大本征值决定。

**例 M5 自发磁化曲线与临界行为**

对 $S=1/2$ 定义 $m=s/S$、$t_r=T/T_C$，零场方程成为 $m=\tanh(m/t_r)$。二分法求正根给出

| $T/T_C$ | 0.20 | 0.50 | 0.80 | 0.90 | 0.99 | 1.10 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$ | 0.999909 | 0.957504 | 0.710412 | 0.525430 | 0.172511 | 0 |

将 $\tanh x=x-x^3/3+\cdots$ 代入得 $m^2\simeq 3t_r^2(1-t_r)$，因此平均场指数为 $\beta=1/2$。临界附近的空间关联涨落会使许多三维系统偏离这一指数；平均场曲线描述的是忽略这些涨落的近似。若 $J=1\,\mathrm{meV}$、$z=6$，$S=1/2$ 时 $T_C^{\mathrm{MF}}=17.41\,\mathrm{K}$。改变配位数但保持同一 $J$ 会直接改变平均场温度。

### 8.2.3 双子晶格反铁磁

改用 $J_{\mathrm{AF}}>0$ 的 $H=J_{\mathrm{AF}}\sum_{\langle ij\rangle}\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j$。令 $s_A,s_B$ 分别为两子晶格平均值，有

$$s_A=SB_S[\beta S(g\mu_B B-zJ_{\mathrm{AF}}s_B)], \tag{8.19}$$

$$s_B=SB_S[\beta S(g\mu_B B-zJ_{\mathrm{AF}}s_A)], \tag{8.20}$$

$$k_BT_N^{\mathrm{MF}}=zJ_{\mathrm{AF}}S(S+1)/3,\qquad \Theta=-T_N^{\mathrm{MF}}. \tag{8.21}$$

零场下 $s_A=-s_B$，均匀磁化为零但交错序参量 $\ell=(s_A-s_B)/2$ 非零。高温均匀场耦合 $s_A+s_B$，得到 $\chi=C/(T+T_N)$；交错场耦合 $s_A-s_B$，相应响应在 $T_N$ 发散。这解释为何没有均匀磁化不等于没有磁序。实验上，中子散射的磁 Bragg 峰可以检测有序波矢，单看净磁矩可能完全遗漏反铁磁。

### 8.2.4 铁磁自旋波

对于铁磁符号的 Heisenberg 模型，全极化态 $|F\rangle$ 是精确基态。用 $|j\rangle=(2S)^{-1/2}S_j^-|F\rangle$ 构造归一化单次翻转态，再作 $|\mathbf{q}\rangle=N^{-1/2}\sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j}|j\rangle$。交换项既给出局域能量代价，也把翻转传播到相邻格点。直接作用哈密顿量得到

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}=g\mu_B B+S[J(0)-J(\mathbf{q})],\qquad J(\mathbf{q})=\sum_{\boldsymbol{\delta}}J_{\boldsymbol{\delta}}e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\delta}}, \tag{8.22}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{\mathrm{cubic}}=g\mu_B B+2JS[3-\cos(q_xa)-\cos(q_ya)-\cos(q_za)] \tag{8.23}$$

$$\simeq g\mu_B B+JSa^2q^2. \tag{8.24}$$

磁振子能量是 $\varepsilon=\hbar\omega$，不能把以 meV 给出的能量直接称作 GHz 频率。在三维零场、低温稀薄磁振子近似下，每个磁振子降低一单位总 $S^z$。令 $\mathcal{D}=JSa^2$ 为自旋刚度，Bose 积分给出

$$\frac{M(0)-M(T)}{g\mu_B}=\int\frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3}\frac{1}{e^{\mathcal{D}q^2/(k_BT)}-1}=\frac{\zeta(3/2)}{8\pi^{3/2}}\left(\frac{k_BT}{\mathcal{D}}\right)^{3/2}. \tag{8.25}$$

这是 Bloch $T^{3/2}$ 定律。它适用于磁振子相互作用不强、波矢足够小、无显著能隙的温区，不能外推到临界区。若有易轴各向异性能隙 $\Delta_a$，极低温响应变为热激活型。

**例 M6 自旋波色散与交换常数**

一维最近邻铁磁链的单磁振子能量为 $\varepsilon_q = 2JS(1-\cos qa)$。取 $S=1/2$、$J=10\,\mathrm{meV}$，在 $qa=\pi$ 时为 $20\,\mathrm{meV}$，在 $qa=0.2$ 时为 $0.1993\,\mathrm{meV}$，长波近似给出 $JS(qa)^2 = 0.2000\,\mathrm{meV}$。实际测量小波矢抛物线曲率只能确定 $JSa^2$；要分别得到 $J$ 与 $S$，还需要磁矩或其他独立信息。

### 8.2.5　反铁磁自旋波与平均场的适用范围

对双子晶格反铁磁，先将 B 子晶格自旋坐标旋转 $\pi$，再作 Holstein–Primakoff 展开。保留二次项时出现 $a_{\mathbf{q}}b_{-\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}}^{\dagger}b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}$，说明古典 Néel 乘积态不是精确量子基态。Bogoliubov 变换给出

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = zJ_{\mathrm{AF}}S\sqrt{1-\gamma_{\mathbf{q}}^2}, \qquad \gamma_{\mathbf{q}} = \frac{1}{z}\sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\delta}}. \tag{8.26}$$

方格子 $z=4$，$\gamma = (\cos q_x a + \cos q_y a)/2$，长波能量为 $2\sqrt{2}J_{\mathrm{AF}}Sa|\mathbf{q}|$，与铁磁的二次色散不同。量子零点涨落降低交错磁矩；一维 $S=1/2$ 链不能用经典 Néel 序描述精确基态。

短程相互作用、严格一维或二维、连续自旋旋转对称性下，Mermin–Wagner 定理排除有限温度自发连续对称性破缺 [28]。二维自旋波的长波涨落积分发散，揭示了平均场忽略的机制。二维平均场得到的 $T_N$ 是近似不稳定尺度，不是该理想模型的真实有序温度。弱层间耦合、各向异性、长程相互作用或有限尺寸可以改变定理前提；不能把定理解释成“所有二维材料都不能有磁性”。

## 8.3　Hubbard 模型的磁性平均场

### 8.3.1　Hartree–Fock 分解与自洽方程

单带 Hubbard 模型保留跃迁与同位排斥。它既可以描述巡游电子的弱耦合不稳定性，也连接强耦合下的局域自旋交换；不过 Hartree–Fock 本身不能同时精确处理所有关联效应。

$$H = -\sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U\sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} - \mu\sum_i n_i. \tag{8.27}$$

先固定共线量子化轴，定义 $\rho_i = \langle n_i\rangle$、$m_i = \langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}\rangle/2$，于是 $\langle n_{i\sigma}\rangle = \rho_i/2 + \sigma m_i$，其中 $\sigma = \pm 1$。用 $AB = \langle A\rangle B + A\langle B\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle + \delta A\delta B$，忽略最后的关联涨落项可得

$$Un_{i\uparrow}n_{i\downarrow} \simeq U\sum_{\sigma}(\rho_i/2 - \sigma m_i)n_{i\sigma} - U(\rho_i^2/4 - m_i^2), \tag{8.28}$$

$$(h_\sigma)_{ij} = -t_{ij} + \delta_{ij}[U\rho_i/2 - \sigma U m_i - \mu], \tag{8.29}$$

$$\rho_i^{\mathrm{out}} = \sum_{a\sigma} |u_{a\sigma}(i)|^2 f(E_{a\sigma}), \tag{8.30}$$

$$m_i^{\mathrm{out}} = \frac{1}{2}\sum_{a\sigma} \sigma |u_{a\sigma}(i)|^2 f(E_{a\sigma}). \tag{8.31}$$

交换场的量级是 $Um_i$，不是 $2Um_i$；两个自旋对角能量之差才是 $2Um_i$。若把磁化定义改成 $\tilde m = \langle n_\uparrow - n_\downarrow\rangle$，对应场就写为 $U\tilde m/2$。很多“不同结果”实际是序参量约定不同。

对于非共线态还必须保留 $\langle c_{i\uparrow}^{\dagger}c_{i\downarrow}\rangle$ 的 Fock 项。用 $\mathbf{m}_i = \langle c_i^{\dagger}\boldsymbol{\sigma}c_i\rangle/2$，自洽单粒子势写为 $U\rho_i\mathbf{1}/2 - U\mathbf{m}_i\cdot\boldsymbol{\sigma}$，常数为 $-U(\rho_i^2/4 - |\mathbf{m}_i|^2)$。只求共线态意味着限制了变分空间，不能据此排除螺旋或非共线基态。

### 8.3.2　Stoner 判据与态密度约定

均匀铁磁设 $m_i=m$、$\rho_i=n$，将 Hartree 位移吸收到化学势，能谱为 $\xi_{\mathbf{k}\sigma}=\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu_0-\sigma U m$。对小 $m$ 线性化，令 $D_1(E_F)$ 是每格点单自旋 DOS：

$$2m = 2UmD_1(E_F) + O(m^3), \qquad UD_1(E_F) > 1. \tag{8.32}$$

若用双自旋 DOS $D_2=2D_1$，条件是 $UD_2/2>1$。这个判据只检查 $q=0$ 自旋不稳定性。方格子半填充有费米面嵌套，往往先出现 $\mathbf{Q}=(\pi,\pi)$ 的反铁磁；仅凭大 DOS 断言铁磁会漏掉波矢竞争。完整线性响应应比较 $1-U\chi_0(\mathbf{q})$ 在不同 $\mathbf{q}$ 的零点。

### 8.3.3　方格子半填充反铁磁的解析化简

取最近邻跃迁 $t>0$，$\varepsilon_{\mathbf{k}}=-2t(\cos k_x+\cos k_y)$，晶格常数为一。半填充 $\rho_i=1$、粒子空穴对称给出 $\mu=U/2$，选择 $m_i=m(-1)^{i_x+i_y}$。在折叠布里渊区基底 $(c_{\mathbf{k}\sigma},c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\sigma})$ 中有

$$h_{\mathbf{k}\sigma}=\begin{pmatrix}\varepsilon_{\mathbf{k}} & -\sigma\Delta\\ -\sigma\Delta & -\varepsilon_{\mathbf{k}}\end{pmatrix}, \qquad \Delta=Um, \tag{8.33}$$

$$E_{\mathbf{k},\pm}=\pm E_{\mathbf{k}}, \qquad E_{\mathbf{k}}=\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2+\Delta^2}, \tag{8.34}$$

$$m=\frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{k}\in\mathrm{BZ}}\frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}}\tanh\!\left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_BT}\right), \tag{8.35}$$

$$1=\frac{U}{2N}\sum_{\mathbf{k}\in\mathrm{BZ}}\frac{\tanh(E_{\mathbf{k}}/2k_BT)}{E_{\mathbf{k}}} \quad (m\neq 0). \tag{8.36}$$

最后两式用的是完整布里渊区的 $N$ 个波矢；若使用折叠区，必须同时修改求和范围和因子。$m\le 1/2$，谱隙为 $2\Delta$。两个自旋的能量相同，但波函数在 A/B 子晶格的权重不同；因此这个 Néel 反铁磁不是自旋劈裂的交错磁体。

#### 例 M7 半填充方格子的自洽磁矩与能量

使用 $N_k\times N_k=400\times 400$ 中点网格，$k_x,k_y=2\pi(j+1/2)/N_k-\pi$，$T=0$、$t=1$，从 $m^{(0)}=0.2$ 出发。每步先计算上式右端 $m_{\mathrm{out}}$，再混合 $m^{(r+1)}=(1-\eta)m^{(r)}+\eta m_{\mathrm{out}}$，取 $\eta=0.5$。以未混合残差 $|m_{\mathrm{out}}-m^{(r)}|<10^{-12}$ 为收敛标准，结果为

| $U/t$ | $m$ | $2\Delta/t$ | $E_{\mathrm{AF}}/(Nt)$ | $(E_{\mathrm{AF}}-E_{\mathrm{PM}})/(Nt)$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.059755 | 0.119511 | -1.371752 | -0.000630 |
| 2 | 0.188042 | 0.752168 | -1.138860 | -0.017738 |
| 4 | 0.345327 | 2.762616 | -0.797029 | -0.175907 |
| 8 | 0.446375 | 7.141996 | -0.465878 | -0.844756 |

能量按不含 $-\mu N$ 的原始 Hubbard 哈密顿量计算。每格点能量及参照顺磁态分别为

$$\frac{E_{\mathrm{AF}}}{N}=\frac{U}{4}+\frac{\Delta^2}{U}-\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}}, \qquad \frac{E_{\mathrm{PM}}}{N}=\frac{U}{4}-\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}|\varepsilon_{\mathbf{k}}|. \tag{8.37}$$

把本征值相加却不加回双计数修正，会得到错误能量排序。$U/t = 4$ 时，以 $100, 200, 400$ 网格重复计算，磁矩在所列六位小数一致；有限网格对顺磁态的尖锐费米面有较明显误差，因此这里能量差按 400 网格报告。弱耦合 $U/t = 1$ 的能隙更小，需要更认真检查网格；不能从中等耦合收敛就推断任意参数均收敛。能量、初值与未混合残差共同用于判断数值解的稳定性。

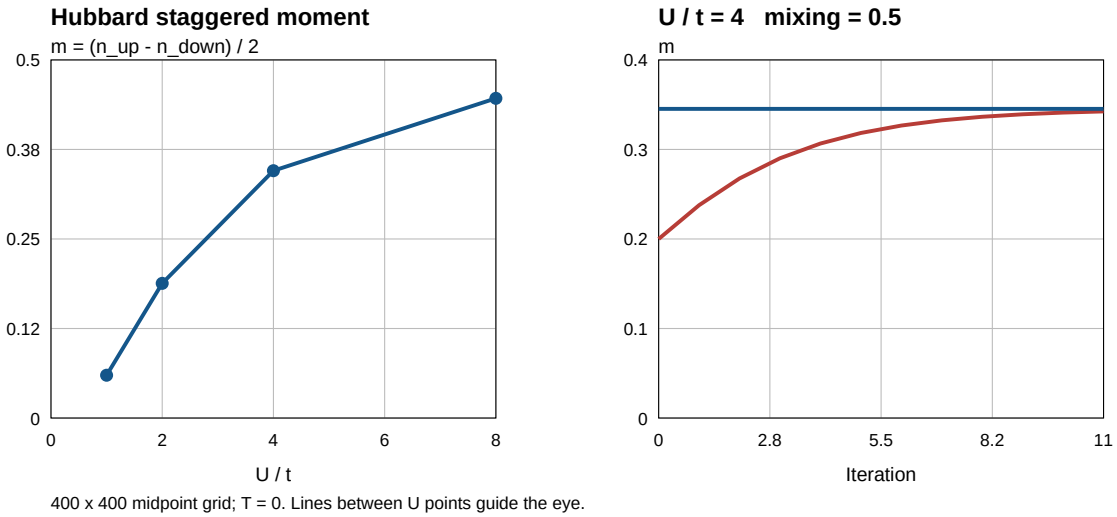


图 8.1: Hubbard 平均场的磁矩与收敛轨迹。数据点由自洽方程求得，连线用于引导视线。

### 8.3.4　一般晶格的自洽流程

真实问题中，$\mu$ 未必可由对称性确定。每次磁场更新都应通过粒子数方程重新求 $\mu$，随后计算密度矩阵，而不是固定旧 $\mu$ 任意改变载流子数。一个可靠流程为：

1. 明确格点、边界、跃迁矩阵和总粒子数，分别初始化顺磁、铁磁、反铁磁及适当随机小磁矩。
2. 构造包含当前 $\rho_i, \mathbf{m}_i$ 的 Hermitian 单粒子矩阵并对角化。
3. 用二分法调节 $\mu$ 使 $\sum_a f(E_a - \mu) = N_e$，再重建局域密度和磁矩。
4. 采用线性混合，监测未混合残差、粒子数误差及总能量。振荡时减小混合率；临界附近可用更稳健的求根方法。
5. 对不同初值收敛的解，在同一 $N_e, T$ 下比较 $F = \Omega + \mu N_e$，并加上正确双计数常数。
6. 增大网格或系统尺寸、减小温度展宽，检查序参量和能量排序是否稳定。

从严格 $m = 0$ 出发，保持自旋对称的算法会永远停留在 $m = 0$。这说明算法保留了对称性，不说明顺磁解稳定。另一方面，从反铁磁初值得到非零解，只说明在该变分空间有一个驻点，不是精确多体基态证明。

### 8.3.5　Slater 磁性与强关联极限

在 $U/t \ll 1$，有序可看作嵌套导致的 Slater 机制，能隙与长程序关联。在 $U/t \gg 1$，真实系统的局域电荷涨落受抑，低能自旋尺度是 $4t^2/U$。Hartree–Fock 会得到接近饱和的局域矩和大单粒子隙，但不能正确描述没有磁长程序的 Mott 绝缘体、Hubbard 带谱权重或强量子涨落。因此不能把“平均场绝缘”自动等同于“完整 Mott 理论”。

次近邻跃迁 $t'$ 可以破坏完美嵌套，改变填充也会改变铁磁、Néel 与条纹态之间的竞争。比较这些磁态时，必须采用能够容纳其空间周期的变分空间；两子晶格假设无法产生周期更长的磁结构。二维有限温度平均场解仍受前述 Mermin–Wagner 定理的限制。

## 8.4 磁性半导体与量子阱的平均场应用

### 8.4.1 局域磁矩与载流子的耦合自由能

稀磁半导体中的局域磁矩可以通过载流子相互作用而形成集体磁序。Dietl、Ohno 和 Matsukura 对空穴介导铁磁性的研究以价带响应与局域磁矩熵之间的竞争为核心 [29]；Wang 等对磁性掺杂 InAs/GaSb 量子阱的研究进一步把交换场与倒置子带结构联系起来，预测了相应参数区间的量子反常 Hall 相 [30]。两类问题具有共同的自洽结构：磁矩极化改变能带，能带占据又改变作用于磁矩的分子场。单抛物线带模型揭示这一反馈的基本标度，多带模型则决定材料中的矩阵元、各向异性和拓扑条件。

设磁性离子密度为 $n_M = N_0 x_{\mathrm{eff}}$，每个离子的平均自旋为 $q = \langle S_z \rangle$。取接触交换 $H_{pd} = -J_{pd} \sum_I \mathbf{S}_I \cdot \mathbf{s}(\mathbf{R}_I)$，$J_{pd}$ 的量纲为能量乘体积，$\mathbf{s}$ 为单位体积载流子自旋。均匀平均场使载流子感受能量场 $h = J_{pd} n_M q$。若载流子自由能密度在小场时为 $f_c(h) = f_c(0) - \chi_s h^2/2 + \cdots$，则磁矩感受到 $h_M = J_{pd}\langle s_z \rangle$。于是

$$q = S B_S\!\left( \frac{S J_{pd} \langle s_z \rangle}{k_B T} \right), \qquad \langle s_z \rangle = \chi_s J_{pd} n_M q + O(q^3), \tag{8.38}$$

$$1 = \frac{S(S+1)}{3 k_B T_C}\, n_M J_{pd}^2 \chi_s(T_C). \tag{8.39}$$

这里的 $\chi_s$ 是对能量场的自旋响应，单位为 (energy × volume)$^{-1}$，不是无量纲 SI 磁化率。接触交换符号决定载流子与磁性离子平行或反平行，临界温度线性化却含 $J_{pd}^2$。对简单自旋 $1/2$ 抛物线带，能量分裂为 $h$，$\chi_s = D(E_F)/4$，其中 DOS 包括两个自旋。

### 8.4.2 Dietl 模型与空穴介导铁磁性

Dietl 模型通过 $6 \times 6$ Kohn–Luttinger 价带矩阵处理重空穴、轻空穴、分裂带、SOC 与应变，并在固定空穴浓度下计算 $F_c(M)$。局域矩的熵代价与载流子自由能一起最小化。其临界温度形式为

$$T_C = \frac{x_{\mathrm{eff}} N_0 S(S+1) \beta_{pd}^2 A_F \rho_s(T_C)}{12 k_B} - T_{\mathrm{AF}}. \tag{8.40}$$

$\beta_{pd}$ 是 $p$–$d$ 交换积分，不能和逆温度 $\beta = 1/(k_B T)$ 混淆；$A_F$ 表示载流子相互作用增强，$\rho_s$ 是包含多带矩阵元的自旋态密度，$T_{\mathrm{AF}}$ 是描述竞争反铁磁作用的经验温度。在忽略 SOC、强简并且单抛物线能带的极限才有 $\rho_s = D(E_F)$。一般情况下，总电荷态密度不足以代替多带自旋响应。

#### 例 M8 空穴浓度如何调节平均场温度

取晶格常数 $a = 0.5653\,\mathrm{nm}$，锌闪石阳离子密度 $N_0 = 4/a^3$；$x_{\mathrm{eff}} = 0.05$，$S = 5/2$，$N_0 \beta_{pd} = -1.2\,\mathrm{eV}$，$A_F = 1.2$，$T_{\mathrm{AF}} = 0$。将真实价带替换成质量 $m^* = 0.5 m_e$ 的单个自旋简并抛物线带，空穴浓度 $p = 3.5 \times 10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3} = 0.35\,\mathrm{nm}^{-3}$。计算步骤是

$$N_0 = 22.1423\,\mathrm{nm}^{-3}, \qquad k_F = (3\pi^2 p)^{1/3} = 2.18020\,\mathrm{nm}^{-1}, \tag{8.41}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} = 0.362198\,\mathrm{eV}, \qquad D(E_F) = \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2} = 1.44948\,\mathrm{eV}^{-1}\mathrm{nm}^{-3}, \tag{8.42}$$

$$\beta_{pd} = -0.0541949\,\mathrm{eV\,nm}^3, \qquad T_C^{\mathrm{par}} = 47.86\,\mathrm{K}. \tag{8.43}$$

这一温度是在单抛物线带近似下得到的数量级估计，多带自旋轨道耦合和材料参数变化会修正结果。忽略其他变化时，$D(E_F) \propto p^{1/3}$，空穴浓度增大八倍仅使 $T_C$ 加倍；磁性离子有效浓度加倍则直接使平均场 $T_C$ 加倍。这种标度关系帮助辨别“掺杂越多就任意提高温度”的错误直觉。增加掺杂还可能改变补偿、无序、有效磁矩比例和载流子局域化，超出上述推导。

### 8.4.3 固定粒子数的多带自洽计算

对每个试探 $q$ 构建 $H_{\mathbf{k}}(q) = H_{\mathbf{k}}^{(0)} + H_{\mathrm{ex}}(q)$，求本征能 $E_{n\mathbf{k}}(q)$。电子表示下，热力学势与粒子数为

$$\Omega_c(q,\mu) = -k_B T \sum_{n\mathbf{k}} \ln[1 + e^{-\beta(E_{n\mathbf{k}}(q)-\mu)}], \tag{8.44}$$

$$N_c = \sum_{n\mathbf{k}} f(E_{n\mathbf{k}}(q) - \mu), \qquad F_c(q,N_c) = \Omega_c + \mu N_c, \tag{8.45}$$

$$q = S B_S\left[ -\frac{S}{N_M k_B T} \left( \frac{\partial F_c}{\partial q} \right)_{N_c} \right]. \tag{8.46}$$

这里 $F_c, N_M$ 是同一计算体积内的总量。用密度表示时要同时除以体积。空穴表示也可使用，但必须一致定义能量零点和缺失电子数。在求导时 $\mu(q)$ 的显式项通过数方程相消，这正是固定粒子数下使用 $F_c$ 的好处。数值上可用 Hellmann–Feynman 矩阵元 $\sum f \langle n\mathbf{k}|\partial_q H|n\mathbf{k}\rangle$，也可用中心差分并验证步长收敛。

求 $T_C$ 不必扫描全部有限磁化曲线。可计算 $F_c$ 在 $q=0$ 附近的曲率，或者计算零场静态自旋响应。有限温度需迭代求解 $T_C$ 自身，因为费米函数和自旋响应依赖温度。总能量而非自由能的近似只有在载流子强简并、熵修正可忽略时才适用。

### 8.4.4 InAs/GaSb 量子阱的带间磁响应

在 $(|E1+\rangle, |H1+\rangle, |E1-\rangle, |H1-\rangle)$ 基底中，先忽略 BIA、SIA 和各向异性，四带模型可写为

$$H_0(\mathbf{k}) = (C - Dk^2)\mathbf{1} + (M_0 - Bk^2)\tau_z + Ak_x\sigma_z\tau_x - Ak_y\tau_y, \tag{8.47}$$

$$H_{\mathrm{ex}} = \mathrm{diag}(G_E, G_H, -G_E, -G_H) = g_0\sigma_z + g_z\sigma_z\tau_z, \tag{8.48}$$

$$g_0 = (G_E + G_H)/2, \qquad g_z = (G_E - G_H)/2. \tag{8.49}$$

$\sigma$ 表示两个时间反演块，$\tau$ 表示电子型和空穴型子带。$g_0$ 整体移动两块的中心，$g_z$ 改变 Dirac 质量。它们的物理作用不同，不能只保留一个“Zeeman 劈裂”数。投影到子带空间的有效自旋算符包含不同子带的交换常数与波函数权重，因而一般不等于裸 $\sigma_z/2$。

对任意 Hermitian 有效算符 $O$，使用 $H' = -hO$ 的约定，零频均匀响应可以分解为

$$\chi_O^{\text{intra}} = \frac{1}{V}\sum_{n\mathbf{k}} [-f'(E_{n\mathbf{k}})] |O_{nn}(\mathbf{k})|^2, \tag{8.50}$$

$$\chi_O^{\text{inter}} = \frac{1}{V}\sum_{n\neq m,\mathbf{k}} \frac{f(E_{n\mathbf{k}}) - f(E_{m\mathbf{k}})}{E_{m\mathbf{k}} - E_{n\mathbf{k}}} |O_{nm}(\mathbf{k})|^2. \tag{8.51}$$

分母与分子在简并极限应连续取极限，不能直接得到 $0/0$ 后丢弃该点。带内项由费米面热窗控制；化学势在零温能隙内时它消失，但带间项仍可非零。因而绝缘不排斥磁性分子场的电子贡献。

**例 M9 从两能级矩阵看 Van Vleck 响应**

取 $H = d_x\tau_x + d_z\tau_z$，下带占据、上带空，$E_\pm = \pm d$，$d^2 = d_x^2 + d_z^2$。令磁性算符 $O = \tau_z$。沿 $\mathbf{d}$ 方向投影后，$|O_{-+}|^2 = 1 - d_z^2/d^2 = d_x^2/d^2$，两个跃迁方向合计给出单个 $\mathbf{k}$ 的 $\chi_{O,\mathbf{k}} = d_x^2/d^3$。若 $d_x = 3\,\text{meV}$、$d_z = 4\,\text{meV}$，则 $d = 5\,\text{meV}$、矩阵元平方为 $0.36$，响应为 $0.072\,\text{meV}^{-1}$。若用 $O = \mathbf{1}$，带间矩阵元严格为零；“有小能隙所以响应一定大”缺少矩阵元条件。

在 InAs/GaSb 中，杂化和带反转同时改变 DOS 与矩阵元。Wang 等的计算表明，在所研究的参数区间，小杂化隙可增强磁性不稳定性；其 $T_C \sim 30\,\text{K}$ 与约 $10\,\text{meV}$ 能隙均为该模型的理论预测 [30]。

### 8.4.5 质量翻转与全局绝缘条件

两块谱为

$$E_{s,\pm}(k) = C - Dk^2 + sg_0 \pm \sqrt{A^2k^2 + (M_0 - Bk^2 + sg_z)^2}, \qquad s = \pm 1. \tag{8.52}$$

对同一 $B$ 正则化，$M_0 + g_z$ 与 $M_0 - g_z$ 异号可以使两块拓扑贡献不再相消，但还须验证占据态和空态之间的间接隙。在每个 $k$ 将四个本征值排序为 $E_1 \le E_2 \le E_3 \le E_4$，定义 $E_g^{\text{ind}} = \min_k E_3 - \max_k E_2$。只有 $E_g^{\text{ind}} > 0$ 且化学势在该隙内，才能用绝缘占据带的 Chern 数讨论量子化 Hall 平台。

**例 M10 质量反转与间接能带重叠**

参照 Wang 等的 InAs/GaSb 参数 [30]，取 $A = 0.3\,\text{eV\,Å}$、$B = -38.5\,\text{eV\,Å}^2$、$D = -31.5\,\text{eV\,Å}^2$、$C = -2.97\,\text{meV}$、$M_0 = -5\,\text{meV}$，忽略 BIA、SIA、各向异性及无序。由于 $Dk^2$ 是能量，$D$ 的单位应为 $\text{eV\,Å}^2$。用 $F_1 = 0.52, F_4 = 0.48$、$x_{\text{eff}} = 0.035$、$N_0\alpha = 0.5\,\text{eV}$、$N_0\beta_{pd} = -0.98\,\text{eV}$，构造简化交换

$$G_E = x_{\text{eff}} q [N_0\alpha F_1 + N_0\beta_{pd} F_4/3], \tag{8.53}$$

$$G_H = x_{\text{eff}} q N_0 \beta_{pd}. \tag{8.54}$$

取预设的试探平均自旋 $q = 0.3$，得 $G_E = 1.0836\,\text{meV}$、$G_H = -10.2900\,\text{meV}$，质量为 $+0.6868$ 和 $-10.6868\,\text{meV}$。在 $0 \le k \le 0.12\,\text{Å}^{-1}$ 上用 24001 个点排序扫描，直接隙最小值为 $1.3736\,\text{meV}$，但间接隙为 $-13.5129\,\text{meV}$。因此两块质量已经异号，体系仍有能带重叠。质量反转本身不足以保证量子反常 Hall 绝缘态。这里的 $q$ 是外部指定参数，尚未满足磁性自洽条件；计算范围限于四带模型，不能据此确定八带 Kane 异质结构的材料相图。

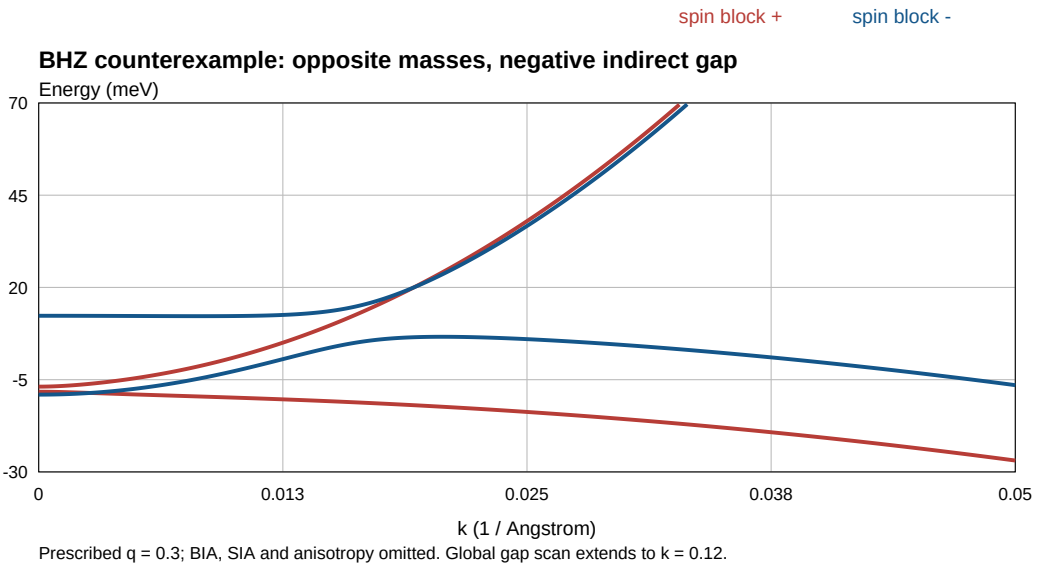


图 8.2: 例 M10 的四带能谱。质量异号仍不足以消除间接能带重叠。

作为参数对照，保留 $A, B, M_0$，取粒子空穴对称极限 $C = D = 0$、$G_E = 10\,\mathrm{meV}$、$G_H = -10\,\mathrm{meV}$。此时 $g_0 = 0$，质量为 $+5$ 与 $-15\,\mathrm{meV}$，上述连续模型有正全局隙约 $10\,\mathrm{meV}$。这说明独立控制块中心位移和质量项为何有用。是否对应现实样品仍须由子带波函数、掺杂分布和自洽磁化确定。

### 8.4.6　八带 Kane 模型与异质结构的自洽计算

八带 Kane 计算的对象是异质结构包络函数。应建立沿生长方向的网格，将 $k_z$ 替换为 $-i\partial_z$，使用分层材料参数及一致的界面算符排序，求得 $E1, H1$ 等子带与波函数，再由投影求四带参数和交换矩阵元。必须检查空间网格、计算盒大小、远离低能子空间的截断以及界面条件。$F_1, F_4$ 是波函数权重，随厚度改变后不能固定不动。

材料的定量计算还需要处理 BIA/SIA、各向异性、能级展宽、化学势约束和掺杂层分布。展宽会改变小能隙附近的自旋响应，自由能曲率和临界温度必须使用同一组明确给定的参数计算。四带近似能够分离质量反转、块中心位移和带间响应的作用；对具体样品的定量预测还需将这些量与异质结构的包络函数和自洽磁化联系起来。

# 第 9 章

# 磁序对称性与交错磁性

## 9.1 磁补偿与交错劈裂

共线磁体可以有零净磁矩，却在一般动量处具有自旋劈裂能带。交错磁性研究强调这种由非相对论交换和晶体对称性共同允许的现象。以下主要采用通常的狭义定义：补偿共线磁序，在关闭 SOC 后仍存在符号随动量改变的自旋劈裂。它与“所有零磁矩且破坏时间反演的磁体”不是同一个集合；文献对分类边界仍有不同约定，应先声明定义再比较结果。

2022 年的原始自旋对称性工作系统描述了这一类能带的交替劈裂和节点 [31]。判定磁序类型需要依次确定磁结构是否补偿、非相对论哈密顿量是否在一般 $\mathbf{k}$ 保护两自旋简并，以及哪些空间操作联系相反自旋能带。回答这些问题需要把自旋空间操作与实空间操作分开。

## 9.2 磁空间群与自旋空间群

通常磁空间群 MSG 的空间旋转同时作用于晶格与作为轴矢量的磁矩，并可与时间反演组合。在有 SOC 时，自旋方向相对于晶轴具有物理意义，这种描述不可缺少。没有 SOC 时，交换哈密顿量允许独立的整体自旋旋转。一个保持已选磁结构的操作可写为 $[U\|\{R|\mathbf{t}\}]$，其中 $U$ 作用于自旋空间，$\{R|\mathbf{t}\}$ 作用于实空间。对磁矩场 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$，不变性要求

$$\mathbf{m}(R\mathbf{r}+\mathbf{t}) = U\mathbf{m}(\mathbf{r}). \tag{9.1}$$

这是一条可以直接检验的几何方程。自旋空间中的正旋转由量子自旋旋转算符表示；涉及自旋反演等非正操作时，需要结合时间反演描述，电子能带还必须考虑自旋 $1/2$ 的双值表示及反幺正性。磁矩矢量场的几何群不自动等同于电子态的所有表示。

共线序沿 $z$ 时，绕 $z$ 的任意自旋旋转保持结构，构成连续的 spin-only 子群。共面非共线和非共面结构的 spin-only 部分不同。分类时通常先分离这部分，再分析独立空间操作和相应自旋操作的组合。因此“自旋群”不是把原来的 230 个空间群机械加一个上/下自旋标签。

2024 年多项独立工作给出了系统枚举与表示理论 [32, 33]。具体群数取决于磁超胞上界、共线或非共线条件及等价关系；不能引用一个总数就宣称它是所有自旋空间群的有限总数。Jiang 等工作的一个明确范围是磁胞不超过晶胞 12 倍，读者应连同这个限制理解其枚举。

## 9.3 同动量简并的对称性条件

Kramers 定理要求反幺正操作 $\mathcal{A}$ 保持该动量，并满足 $\mathcal{A}^2 = -1$。在自旋 $1/2$、$P$ 与 $\mathcal{T}$ 对易的通常情形，$P\mathcal{T}$ 保持 $\mathbf{k}$ 且平方为 $-1$，所以每个 $\mathbf{k}$ 有双重简并。只有 $\mathcal{T}$ 时，它通常把 $\mathbf{k}$ 映到 $-\mathbf{k}$，仅在时间反演不变动量直接给出同点简并。

类似地，$\mathcal{T}\tau$ 不是在所有 $\mathbf{k}$ 都自动产生 Kramers 双重态，因为它仍改变动量且平方含平移相位。非 SOC 共线反铁磁还可能由“自旋翻转加子晶格平移”等幺正自旋群操作直接联系同一 $\mathbf{k}$ 的两自旋谱。结论可能仍是处处自旋简并，但证明不能省略操作对动量的作用。

若连接相反自旋子晶格的操作是晶体旋转 $R$，通常得到

$$E_\uparrow(\mathbf{k}) = E_\downarrow(R\mathbf{k}), \qquad \delta(R\mathbf{k}) = -\delta(\mathbf{k}), \qquad \delta(\mathbf{k}) = \frac{E_\uparrow(\mathbf{k}) - E_\downarrow(\mathbf{k})}{2}. \tag{9.2}$$

一般 $\mathbf{k}$ 与 $R\mathbf{k}$ 不同，因此不要求同点简并；在满足 $R\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ 的不变线上却可能强制 $\delta = 0$。这就是从对称性预测自旋劈裂节点的方法。涉及螺旋轴、滑移面时，平移相位还影响表示和额外简并，不能仅看点群。

## 9.4　交错劈裂与自旋输运

### 9.4.1　例 M11 d 波交错劈裂的动量结构

用单一有效轨道的现象学能带

$$H(\mathbf{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y)\mathbf{1} + J_a(\cos k_x - \cos k_y)\sigma_z, \tag{9.3}$$

$$E_\sigma(\mathbf{k}) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) + \sigma\delta(\mathbf{k}), \qquad \delta(\mathbf{k}) = J_a(\cos k_x - \cos k_y). \tag{9.4}$$

它是用于诊断能带对称性的缩减模型，并不独立给出微观磁性子晶格的全部轨道结构。$C_{4z}$ 将 $(k_x, k_y)$ 变成 $(-k_y, k_x)$，使 $\delta$ 反号。再作绕 $x$ 轴的自旋 $\pi$ 旋转，把 $\sigma_z$ 反号，组合操作保持哈密顿量。空间反演使 $\delta(-\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k})$。由于 $k_x = \pm k_y$ 上 $\delta = 0$，两自旋在那里相交。

取 $t = 1\,\mathrm{eV}$、$J_a = 0.10\,\mathrm{eV}$。在 $X = (\pi, 0)$，$\delta = -0.20\,\mathrm{eV}$，有 $E_\uparrow - E_\downarrow = -0.40\,\mathrm{eV}$；在 $Y = (0, \pi)$ 劈裂为 $+0.40\,\mathrm{eV}$；$\Gamma$、$M$ 及对角线上为零。对整个对称布里渊区求和，变量代换 $\mathbf{k} \to C_4\mathbf{k}$ 给出

$$N_\uparrow = \sum_{\mathbf{k}} f[E_\uparrow(\mathbf{k})] = \sum_{\mathbf{k}} f[E_\downarrow(C_4\mathbf{k})] = N_\downarrow. \tag{9.5}$$

所以净自旋为零并不要求每个动量的两自旋能量相同。若额外加入均匀 $b\sigma_z$，上述 $C_4$ 配对被破坏，通常出现净磁矩；若改变晶体使 $x, y$ 方向不再等价，也应重新检查补偿对称性。

### 9.4.2　例 M12 补偿磁体中的自旋极化电流

在 $\Gamma$ 附近展开，取 $\varepsilon_0 = \alpha(k_x^2 + k_y^2)$，$\delta = \beta_a(k_x^2 - k_y^2)$，$|\beta_a| < \alpha$。上、下自旋各有一条椭圆费米面，长短轴互换。逆有效质量为

$$\frac{1}{m_{x\sigma}} = \frac{2(\alpha + \sigma\beta_a)}{\hbar^2}, \qquad \frac{1}{m_{y\sigma}} = \frac{2(\alpha - \sigma\beta_a)}{\hbar^2}. \tag{9.6}$$

若两通道粒子数各为 $n/2$，弛豫时间相同，则 $\sigma_{xx}^{\sigma} = (n/2)e^2\tau/m_{x\sigma}$。沿 $x$ 的电流自旋极化为

$$P_x = \frac{\sigma_{xx}^{\uparrow} - \sigma_{xx}^{\downarrow}}{\sigma_{xx}^{\uparrow} + \sigma_{xx}^{\downarrow}} = \frac{\beta_a}{\alpha}, \qquad P_y = -P_x. \tag{9.7}$$

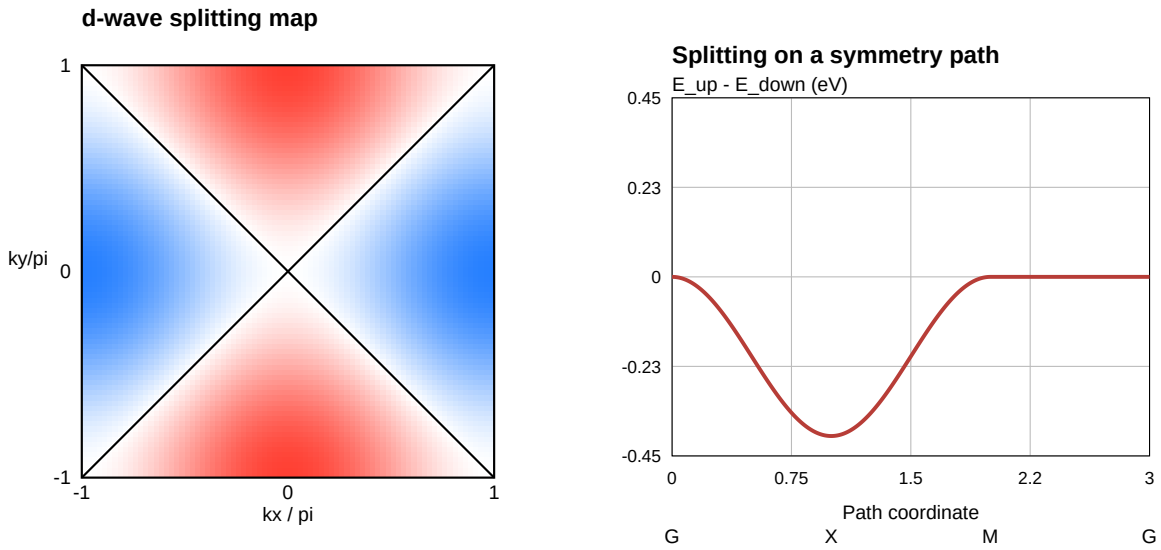


图 9.1: 例 M11 的交错劈裂。热图红蓝表示相反符号，黑线是零劈裂节点；右图的 G 表示 Gamma 点。

取 $\beta_a/\alpha = 0.2$，得到 $P_x = 20\%$、$P_y = -20\%$，而平衡净磁矩仍为零。此结果来自速度权重，而不只是 DOS；它由输运费米面积分中的速度矩阵元权重决定。对角线方向需把张量旋转到电流方向，不能直接沿用 $P_x$。真实材料中散射时间、界面透射和 SOC 自旋混合可能改变数值。上述极化率是相同弛豫时间近似下的模型结果，不能直接作为器件的实测效率。

该实对角模型的自旋本征矢不随 **k** 改变，Berry 曲率为零。因此它可有自旋极化纵向电流，却没有内禀反常 Hall 电导。观察到交错自旋劈裂不自动意味着出现 AHE；Hall 响应还要检查 SOC、磁矩方向以及剩余磁点群的限制。

## 9.5　自旋群分类与自旋轨道耦合

### 9.5.1　群操作与子晶格陪集

对给定晶体和磁结构，可按如下步骤确定其自旋群：先求保持原子位置的空间操作；再逐一检查是否存在同一个自旋旋转 $U$ 把所有磁矩映射到目标位置的磁矩。同一群操作中的 $U$ 对所有原子相同。然后检查组合操作的封闭性，识别纯自旋子群、磁平移群及自旋点群。电子能带问题还需在所选 **k** 建立小群及其双值表示。

对两色共线结构，可以先把保持各自旋子晶格的空间操作组成子群 $H$，把交换子晶格的操作写为一个陪集 $AH$。若 $H$ 的指数为二，简化的非平凡部分具有 $[E\|H] + [C_2\|A][E\|H]$ 的结构，$C_2$ 是翻转有序自旋方向的自旋旋转。若 $A$ 在一般动量处只产生相位而不改变动量，倾向于保护同点自旋简并；若 $A$ 是非平凡晶体旋转，可能只在旋转相关动量联系相反自旋。这些操作对动量和自旋的共同作用决定了能带简并与劈裂的约束。

### 9.5.2　例 M13 自旋轨道耦合对简并的影响

先在无 SOC 模型中验证 $[C_{2x}\|C_{4z}]$。加入 $H_{\mathrm{SOC}} = \lambda \mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ 后，独立转动自旋而不相应转动轨道通常不再是对称性。保留的操作必须同时满足晶体、磁结构和 SOC 项的不变性。于是原来自旋群保护的节点可能开隙，某些自旋量子数不再守恒；但由实际 MSG 保护的简并仍保留。不能笼统说

“SOC 会把所有节点打开”。剩余群决定允许的矩阵项；在小 $\lambda$ 下展开可进一步求出能隙和响应的标度。

2026 年的 oriented spin space group 工作把固定磁矩方向纳入描述，连接 SSG 与 MSG，并区分由无 SOC 对称性强制补偿和加入 SOC 后允许的磁化 [38]。磁结构的几何和相对于晶轴的取向共同决定其对称性；相同自旋排列的不同取向可有不同磁输运张量。

## 9.6 材料证据与低维磁序

交错磁性的材料判定需要联合磁结构、能带劈裂及其动量依赖。不同实验探测的量并不相同：自旋积分能谱确定能带结构，自旋分辨能谱提供自旋信息，体量子振荡则约束费米面的极值轨道。对称性分析给出允许的结构，具体样品是否形成相应磁序仍须由实验确定。

MnTe 的 2024 年光电子能谱研究提供了与交错磁性相关的简并解除证据 [34]。CrSb 的 2024 年研究结合自旋积分 ARPES 与能带计算观察劈裂；该实验没有直接探测自旋，后续 2025 年工作加入了自旋分辨和三维动量测量 [35, 36]。两类测量对自旋归属和能带结构提供互补约束，劈裂大小本身不足以替代这种联合判定。

$RuO_2$ 的材料磁序存在争议；2025 年 NQR 研究在其粉末样品中未发现相应静态磁矩和磁涨落 [37]。因此不能将所有 $RuO_2$ 样品写成已经确定的交错磁体。化学计量、薄膜应变、表面和缺陷条件需要与具体测量一起说明；对称性允许某种磁序也不是证明样品真的形成该磁序。

2026 年表面自旋群研究提出，体相反铁磁的表面对称性降低可以允许交错自旋劈裂，并给出候选材料计算 [39]。这是区分体相与表面信号的有用新方向，不能把候选预测当成每个表面已获实验确认。二维自旋层群研究也给出不同于三维简化分类的约束 [40]，因此把三维群表直接套用到单层材料可能漏掉允许的结构。

## 9.7 对称性破缺与磁态稳定性

例 M11 的节点和零净磁矩受组合旋转对称性约束。均匀磁场、破坏 $C_4$ 的各向异性及 SOC 会以不同方式改变这一约束。对于每一种扰动，先求保留的对称群，即可判断节点是否允许开隙、布里渊区积分是否仍须为零，以及哪些输运张量分量可以出现。随后计算费米面和能带，可以确定这些允许的效应在给定参数下的大小。对称性许可与非零数值是两个不同层次的结论。

磁态稳定性还需要能量判据。将 Hubbard 局域磁化的自洽方程与多轨道晶格结合后，可在相同粒子数和温度下比较候选交错序与竞争磁序的自由能。能带具有交错劈裂，并不保证产生该能带的磁结构具有最低自由能。若进一步考虑超导，动量依赖劈裂会改变配对相空间；磁性劈裂与超导能隙即使同属 $d$ 波对称性，也具有不同的序参量和微观机制。

### 9.7.1 例 M14 双子晶格模型中的交错劈裂

为了把现象学劈裂与 Hubbard 平均场连接起来，考虑含 A、B 两子晶格的共线哈密顿量。$\tau$ 作用于子晶格，$\sigma$ 作用于自旋，$m$ 是交错交换场的能量。取

$$H(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k})\mathbf{1} + t_x(\mathbf{k})\tau_x + t_z(\mathbf{k})\tau_z + m\tau_z\sigma_z, \tag{9.8}$$

$$E_{\sigma,\pm} = \epsilon_0 \pm \sqrt{t_x^2 + (t_z + \sigma m)^2}. \tag{9.9}$$

若 $t_z=0$，两自旋能量完全相同，得到普通双子晶格 Néel 模型的结果。若 $t_z=\delta t(\cos k_x-\cos k_y)$，而 $t_x,\epsilon_0$ 在交换 $k_x,k_y$ 后不变，则旋转会交换两自旋能谱。对 $|m|\ll\sqrt{t_x^2+t_z^2}$，展开根号得

$$E_{\uparrow,\pm}-E_{\downarrow,\pm}\simeq\pm\frac{2mt_z(\mathbf{k})}{\sqrt{t_x(\mathbf{k})^2+t_z(\mathbf{k})^2}}. \tag{9.10}$$

此式表明仅有交错磁场 $m$ 不够，还要有合适的子晶格动量结构 $t_z$。例如在一个波矢处取 $t_x=0.50\,\mathrm{eV}$、$t_z=0.20\,\mathrm{eV}$、$m=0.10\,\mathrm{eV}$，上带精确劈裂为 $\sqrt{0.25+0.09}-\sqrt{0.25+0.01}=73.193\,\mathrm{meV}$，一阶估计为 $74.278\,\mathrm{meV}$。在旋转后的波矢，$t_z$ 反号，劈裂随之反号；在 $t_z=0$ 的节点，任意 $m$ 都不劈裂。

与自洽计算结合时，把 $m$ 替换成由局域排斥求得的 $Um_A$，同时要求 $m_B=-m_A$ 并检验这个假设的稳定性。不同空间群和真实轨道会限制允许的 $t_x,t_z$，因此本矩阵是有物理动机的模型例子，不是任意材料的普适微观哈密顿量。

## 9.8 自旋纹理的拓扑 Hall 响应

非共线磁序可以在实空间形成具有非零拓扑荷的自旋纹理，其电子响应来自不同于共线交错劈裂的机制。对缓慢变化的单位磁化方向 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$，若电子自旋绝热跟随局域交换场，投影到一条自旋支后会积累实空间 Berry 相位 [41]。定义

$$Q=\frac{1}{4\pi}\int\mathbf{n}\cdot(\partial_x\mathbf{n}\times\partial_y\mathbf{n})\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y,\qquad |B_{\mathrm{em}}|\ \text{scale}=\frac{\hbar}{2e}\left|\mathbf{n}\cdot(\partial_x\mathbf{n}\times\partial_y\mathbf{n})\right|. \tag{9.11}$$

这里的有效磁场对两条绝热自旋支符号相反；其符号还取决于 Berry 连接与载流子电荷约定，不应在未说明投影支时直接写死。每个拓扑纹理的有效通量大小是 $(h/e)|Q|$。

### 9.8.1 例 M15 轴对称纹理的拓扑荷与涌现磁场

参数化 $\mathbf{n}=(\sin\theta\cos\phi,\sin\theta\sin\phi,\cos\theta)$，取 $\theta=\theta(r)$、$\phi=w\varphi+\gamma$，有

$$Q=\frac{w}{2}[\cos\theta(0)-\cos\theta(\infty)]. \tag{9.12}$$

若中心向下、远处向上，$\theta(0)=\pi$、$\theta(\infty)=0$，则 $Q=-w$，与纹理旋转的 helicity $\gamma$ 无关。让每个 $Q=-1$ 纹理平均占据 $A=\pi(50\,\mathrm{nm})^2$，平均有效场的大小约为 $(h/e)/A=0.527\,\mathrm{T}$。这是几何通量估计，不是外加磁场值。

在简单单带、弱 Hall 角、绝热且散射近似适用时，可用 $|\rho_{yx}^{\mathrm{top}}|\sim|PR_0\overline{B}_{\mathrm{em}}|$ 估计附加 Hall 信号，$P$ 是输运自旋极化。多带补偿、非绝热性、纹理散射和普通 AHE 都会改变结果。仅凭 Hall 曲线中额外的隆起不能唯一证明 skyrmion；应结合成像、散射或对纹理密度的独立证据。纹理产生的拓扑 Hall 响应依赖实空间 Berry 相位及载流子运动；能带 Chern 数导致的量子化 Hall 响应则要求相应的绝缘占据和能隙条件。

## 9.9　CrSb 交错磁序的体量子振荡

### 9.9.1　例 M16 极值轨道面积与有效质量的对应关系

2026 年 Long 等的正式发表工作通过角度依赖体量子振荡研究 CrSb 的三维 $g$ 波交错磁序 [42]。取其一个场方向 $\theta = 84.8^\circ, \phi = 21.4^\circ$ 的数据：$F_1 = 3.41\,\mathrm{kT}$、$F_2 = 3.82\,\mathrm{kT}$，LK 温度拟合质量分别为 $m_1^* = 1.73(5)m_e$、$m_2^* = 1.84(5)m_e$。括号内数字表示末位数的不确定度。

图9.2将频率分支与温度阻尼联系起来。FFT 谱约束极值截面积，振幅的温度依赖则约束回旋质量；两种信息结合后才能检验轨道之间的关系。

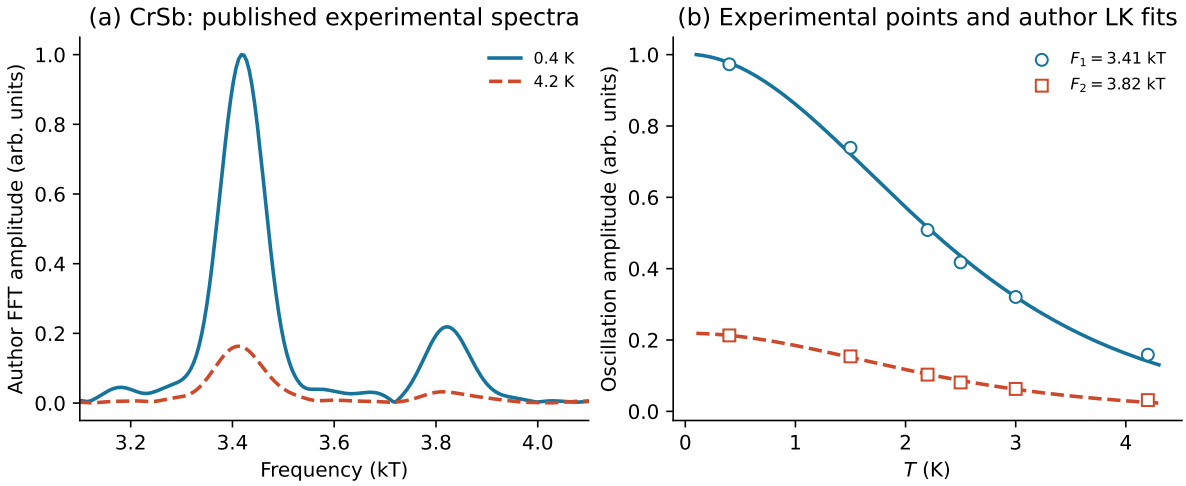


图 9.2: CrSb 的量子振荡，磁场方向为 $\theta = 84.8^\circ$、$\varphi = 21.4^\circ$。(a) 0.4 与 4.2 K 信号经背景扣除和频率分析所得的 FFT 谱；(b) 两个分支的振幅温度依赖，符号为实验数据，曲线为作者的 LK 拟合。依据 Long 等图 4(b,c) 及其公开数据重绘，数据采用 CC BY 4.0 许可。[42, 57]

首先使用 Onsager 关系 $A_i = 2\pi e F_i/\hbar$。注意 $1\,\mathrm{kT} = 10^3\,\mathrm{T}$、$1\,\text{Å}^{-2} = 10^{20}\,\mathrm{m}^{-2}$，得到 $A_1 = 0.32551\,\text{Å}^{-2}$、$A_2 = 0.36465\,\text{Å}^{-2}$。它们是垂直于该磁场方向的极值轨道面积，不能直接当作完整三维费米面体积。

第二步检验一个受限假设：若两条轨道是相似形状的自旋劈裂子轨道，且其费米速度轮廓与质量重整化近似相同，则 $\partial A/\partial E$ 随轨道线性尺寸缩放，因而 $m_1^*/m_2^* \simeq \sqrt{A_1/A_2} = \sqrt{F_1/F_2}$。代入有 $0.9402 \pm 0.0373$ 与 0.9448，误差按两个独立的 $0.05m_e$ 标准不确定度传播。两者相容；这比只展示两个振荡峰提供了更具体的轨道一致性检验。

两个频率本身也可来自普通多带或不同极值轨道；需要联合角度演化、晶体对称性、磁序和能带计算来判断交错磁性。面积差不是逐点能量差，不能未经色散重建就把 $F_2 - F_1$ 直接换算为最大交换劈裂。上述面积和质量比由这组已发表的测量数据推得。

# Part V

# 超导

# 第 10 章

# 超导理论基础与应用

超导理论需要同时解释单粒子激发的能隙、宏观相位相干和 Meissner 屏蔽。两电子 Cooper 问题揭示费米面的配对不稳定性，BCS 平均场描述宏观配对态，而相位刚度决定配对关联能否形成宏观超导。微观能隙方程与粒子数方程给出配对幅度和化学势；London 与 Ginzburg–Landau 理论进一步描述屏蔽、临界场、电流和相位干涉。这些理论的适用范围不同，模型参数与实验测量之间的对应也需分别确定。

## 10.1 超导态的实验特征

### 10.1.1 零电阻与 Meissner 效应

零电阻表示直流电场下没有通常的耗散电压，却不能单独推出磁场会被排斥。若把一个正常导体在已有磁场中变成理想导体，法拉第定律和无限电导只保证磁通不再随时间变化。超导体在允许的场强和温度范围内，则趋向具有屏蔽电流的热力学平衡态，其内部磁感应强度在远离表面处衰减。这种制备历史的区别是 Meissner 效应的要点。

有限尺寸、退磁场、涡旋和穿透深度都限制“内部磁场为零”的字面适用范围。第二类超导体在下、上临界场之间形成混合态；此时样品整体仍可有超导凝聚，但磁通通过涡旋进入。实验上判断超导需要结合输运、磁响应和体相热力学，而不是只看一个电阻下降。

### 10.1.2 单粒子能隙与成对激发

设各向同性配对幅度为 $\Delta$。在费米面处制造一个 Bogoliubov 准粒子需能量 $|\Delta|$；在保持偶费米子宇称的体相吸收过程中，破坏一对常需要至少 $2|\Delta|$。正常金属–绝缘体–超导体结在理想零温下的隧穿阈值为 $e|V| = \Delta$，两个相同超导体之间的准粒子隧穿阈值则为 $2\Delta$。Josephson 成对隧穿又是不同过程，可以在零电压下承载电流。

正常态低温比热可写作 $C_n = \gamma T + \beta_{\mathrm{ph}} T^3$。完全有隙的超导电子贡献在足够低温下受 $\exp[-\Delta/(k_B T)]$ 控制，但前因子不是常数；节点超导、残余正常区域或杂质态会改变低温律。完全有隙态的电子热载流子受到抑制，但这不意味着所有超导体的总热导都小。声子、节点准粒子及涡旋都会参与热输运。

## 10.2 Cooper 问题与束缚能

考虑零温费米海上方两个总动量为零的电子，取自旋单态。轨道部分为

$$|\Psi\rangle = \sum_{k>k_F} g_{\mathbf{k}} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\downarrow} |\mathrm{FS}\rangle, \qquad g_{-\mathbf{k}} = g_{\mathbf{k}}. \tag{10.1}$$

对费米面外宽度为 $\omega_D$ 的能量壳层取常数吸引相互作用 $-g/\mathcal{V}$，其中 $g>0$，$\mathcal{V}$ 为体积。符号 $\omega_D$ 表示能量截断；若采用声子角频率 $\Omega_D$，则 $\omega_D=\hbar\Omega_D$。令总能量 $E=2E_F-E_b$，薛定谔方程给出

$$(2\xi_{\mathbf{k}}+E_b)g_{\mathbf{k}}=\frac{g}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}'}g_{\mathbf{k}'},\qquad 1=g\nu_0\int_0^{\omega_D}\frac{d\xi}{2\xi+E_b}. \tag{10.2}$$

$\nu_0$ 始终是费米能处*每自旋、每体积*的正常态密度。因此定义 $\lambda=g\nu_0$ 后，

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{2}\ln\frac{2\omega_D+E_b}{E_b},\qquad E_b=\frac{2\omega_D}{e^{2/\lambda}-1}\simeq 2\omega_D e^{-2/\lambda}. \tag{10.3}$$

任意弱吸引都产生束缚解，源于费米面附近有限态密度和对数奇异性。它不同于真空中三维短程势的两体束缚问题；后者态密度在带底趋于零，可有吸引强度阈值。两种问题不能共用“任意弱吸引必然束缚”的结论。

### 10.2.1　例 SC1 配对不稳定性不等于 BCS 能隙

取 $\lambda=0.30$ 和 $\omega_D=20\,\mathrm{meV}$。上式给出 $E_b=0.05097\,\mathrm{meV}$。下面将得到宏观 BCS 态 $\Delta_0=\omega_D/\sinh(1/\lambda)=1.4288\,\mathrm{meV}$，两者相差约 28 倍。原因是 BCS 态允许费米面上下的大量时间反演态共同重排，其积分区间和自洽波函数均不同于冻结费米海上的两粒子问题。不能将 Cooper 束缚能直接代入 $\Delta_0/(k_BT_c)=1.764$。

## 10.3　有效吸引相互作用

离子位移可与电子密度耦合。把谐振子自由度积分掉会得到依赖频率的有效相互作用；在一个简化模中，其声子贡献与

$$V_{\mathrm{ph}}(\mathbf{q},i\omega_m)=-\frac{2|g_{\mathbf{q}}|^2\hbar\Omega_{\mathbf{q}}}{(\hbar\omega_m)^2+(\hbar\Omega_{\mathbf{q}})^2} \tag{10.4}$$

成正比。负号说明交换声子可以提供吸引，但电子之间仍有库仑排斥。BCS 的常数壳层相互作用把频率依赖、声子谱以及被高能过程重整化的排斥都压缩成一个有效参数。它适合建立弱耦合基准，不能仅凭一个拟合的 $\lambda$ 就断言某材料的配对机制。

非常规配对也不意味着放弃 BCS 式自洽结构。它常意味着相互作用核具有显著动量、轨道或频率依赖，最大配对本征函数不再是处处同号的常数。强耦合、自能和动力学屏蔽需要更完整的理论，后文的静态平均场有明确适用边界。

## 10.4　从变分波函数到平均场哈密顿量

### 10.4.1　约化模型与配对平均值

定义 $P_{\mathbf{k}}=c_{-\mathbf{k}\downarrow}c_{\mathbf{k}\uparrow}$ 和

$$K=H-\mu N=\sum_{\mathbf{k}\sigma}\xi_{\mathbf{k}}n_{\mathbf{k}\sigma}-\frac{g}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}P_{\mathbf{k}}^{\dagger}P_{\mathbf{k}'},\quad \Delta=\frac{g}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}}\langle P_{\mathbf{k}}\rangle. \tag{10.5}$$

对 $P=\langle P\rangle+\delta P$ 展开并略去 $\delta P^{\dagger}\delta P$，得

$$K_{\mathrm{MF}}=\sum_{\mathbf{k}\sigma}\xi_{\mathbf{k}}n_{\mathbf{k}\sigma}-\sum_{\mathbf{k}}(\Delta P_{\mathbf{k}}^{\dagger}+\Delta^{*}P_{\mathbf{k}})+\mathcal{V}\frac{|\Delta|^2}{g}. \tag{10.6}$$

最后一项是避免相互作用能重复计算的常数；它不改变固定 $\Delta$ 时的本征矢，却决定不同自洽解的能量比较。省略它会得到错误凝聚能。本文采用配对非对角元 $-\Delta$ 的约定；将 $\Delta$ 整体改号是一种相位选择，不改变谱。

### 10.4.2 BCS 波函数与粒子数涨落

令

$$|\mathrm{BCS}\rangle=\prod_{\mathbf{k}}(u_{\mathbf{k}}+v_{\mathbf{k}}P_{\mathbf{k}}^{\dagger})|0\rangle,\qquad |u_{\mathbf{k}}|^2+|v_{\mathbf{k}}|^2=1. \tag{10.7}$$

每个因子在空态和成对占据态之间相干叠加。不同 $\mathbf{k}$ 因子的乘积不是把彼此独立的实空间小分子堆起来；弱耦合下配对尺寸可远大于粒子间距。其平均粒子数和方差为

$$\langle N\rangle=2\sum_{\mathbf{k}}|v_{\mathbf{k}}|^2,\qquad (\delta N)^2=4\sum_{\mathbf{k}}|u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}|^2. \tag{10.8}$$

宏观体系相对涨落趋小，巨正则波函数便于描述相位相干；若讨论孤立小岛的充电能，不能忽略粒子数约束。

## 10.5 Bogoliubov 变换与准粒子谱

取实正 $\Delta$，使用 Nambu 旋量 $\Psi_{\mathbf{k}}=(c_{\mathbf{k}\uparrow},c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger})^{T}$，矩阵为

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}}=\begin{pmatrix}\xi_{\mathbf{k}} & -\Delta\\ -\Delta & -\xi_{\mathbf{k}}\end{pmatrix},\qquad \det(\mathcal{H}-E)=E^2-\xi_{\mathbf{k}}^2-\Delta^2. \tag{10.9}$$

正激发能 $E_{\mathbf{k}}=\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2+\Delta^2}$。可以选择正能本征矢为 $(u,-v)^{T}$，其中

$$u^2=\frac{1}{2}(1+\xi/E),\qquad v^2=\frac{1}{2}(1-\xi/E),\qquad uv=\frac{\Delta}{2E}. \tag{10.10}$$

相应变换 $c_{\mathbf{k}\uparrow}=u\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}+v\gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}$ 和 $c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}=-v\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}+u\gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}$ 保持费米反对易关系。代回后，非对角项系数为 $2\xi uv-\Delta(u^2-v^2)=0$。

这一步说明准粒子是电子与空穴的相干混合，电荷期望值随 $\xi/E$ 变化。远离费米面的正能激发接近电子或空穴，在 $\xi=0$ 处两者权重相等。Nambu 空间扩大了表示，并未增加独立物理自由度；计算自由能时要处理常数和重复计数。

### 10.5.1 例 SC2 谱与相干因子

令 $\Delta=1\,\mathrm{meV}$。在 $\xi=0$ 处，$E=1\,\mathrm{meV}$、$u^2=v^2=1/2$；在 $\xi=2\,\mathrm{meV}$ 处，$E=\sqrt{5}\,\mathrm{meV}$、$u^2=0.947214$、$v^2=0.052786$。把 $\xi$ 改为 $-2\,\mathrm{meV}$ 会交换两权重而保持激发能。实验隧穿谱的正负偏压权重因此包含波函数信息，不能仅用本征能描述局域缺陷态。

## 10.6 有限温度能隙方程与粒子数方程

热平衡下 $\langle\gamma^{\dagger}\gamma\rangle=f(E)$，于是

$$\langle P_{\mathbf{k}}\rangle=u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}[1-2f(E_{\mathbf{k}})]=\frac{\Delta}{2E_{\mathbf{k}}}\tanh\frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_BT}. \tag{10.11}$$

对于非零配对解，消去 $\Delta$ 得到

$$1=\frac{g}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}}^{\text{shell}}\frac{1}{2E_{\mathbf{k}}}\tanh\frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_BT}, \tag{10.12}$$

$$n=\frac{1}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}}\left[1-\frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\tanh\frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_BT}\right]. \tag{10.13}$$

密度方程包含两个自旋。常数态密度、宽带弱耦合条件下可近似固定 $\mu = E_F$；低密度、窄带、能带奇点或强配对时应同时解 $\Delta$ 和 $\mu$。直接除以 $\Delta$ 丢掉了正常解，判断相变分析中必须单独保留 $\Delta = 0$。

在常态密度近似下，正负 $\xi$ 的积分抵消了分母中的 2：

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}} \tanh\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2k_BT}. \tag{10.14}$$

使用单自旋态密度时，右侧不应再多一个 $1/2$。该因子由自旋计数和正、负能量积分区间共同决定。

## 10.7　零温解与临界温度

零温时 $\tanh \to 1$，积分给出 $\operatorname{arsinh}(\omega_D/\Delta_0)$。因此

$$\Delta_0 = \frac{\omega_D}{\sinh(1/\lambda)} \simeq 2\omega_D e^{-1/\lambda}. \tag{10.15}$$

在连续相变处令 $\Delta \to 0$，

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{\omega_D} \frac{d\xi}{\xi} \tanh\frac{\xi}{2k_BT_c}, \quad k_BT_c \simeq \frac{2e^{\gamma}}{\pi}\omega_D e^{-1/\lambda}. \tag{10.16}$$

弱耦合极限中 $2\Delta_0/(k_BT_c) = 2\pi/e^{\gamma} \simeq 3.528$。这个数值的条件包括各向同性、单一弱耦合能隙和宽截止窗口；不能把它当作所有超导体的定义。临界点附近展开积分得到

$$\Delta^2(T) \simeq \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)}(k_BT_c)^2(1-T/T_c), \qquad \Delta(T) \simeq 3.06 k_BT_c\sqrt{1-T/T_c}. \tag{10.17}$$

### 10.7.1　例 SC3 温度依赖能隙的自洽求解

以 $\omega_D = 1$、$k_B = 1$ 为单位，取 $\lambda = 0.30$。对 $\xi \in [0, 1]$ 使用 12001 点梯形积分，先对临界方程二分求根，再在每个 $T < T_c$ 对式(10.14)二分求 $\Delta$，得到 $T_c = 0.04044953$、$\Delta_0 = 0.07143890$。

| $T/T_c$ | 0 | 0.2 | 0.5 | 0.8 | 0.9 | 0.99 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta/\Delta_0$ | 1 | 0.999878 | 0.957004 | 0.711337 | 0.526620 | 0.173064 |

有限截止下比值为 3.53225，与严格弱耦合极限有小差别。若 $\omega_D = 20\,\mathrm{meV}$，则 $k_BT_c = 0.80899\,\mathrm{meV}$，即 $T_c \simeq 9.388\,\mathrm{K}$。程序在 $\Delta = \xi = 0$ 处使用极限 $\tanh(E/2T)/E \to 1/(2T)$，避免把可去奇点错误写为零。

推荐检查三件事：加密积分网格后数值稳定；$T \to 0$ 回到解析解；$T \geq T_c$ 没有正配对根。固定点迭代在临界点附近常收敛缓慢，标量方程的括区间二分更可靠。近似插值 $\Delta(T)/\Delta_0 \approx \tanh[1.74\sqrt{T_c/T-1}]$ 可画示意图，但本表来自积分方程，未用插值代替求解。

图10.1将上述理论与实验联系起来。横纵轴分别用各材料的 $T_c$ 与零温能隙归一化，因此图中检验的是温度依赖的形状，而不是不同材料绝对能隙相等。低温能隙变化很小，接近 $T_c$ 时迅速闭合，与有限温度自洽方程的定性预期一致；靠近转变处可以进一步检验 $\Delta(T) \propto \sqrt{1-T/T_c}$ 的渐近形式。隧穿电流取决于结两侧态密度及热占据，提取能隙需要相应结模型；Pb 标签特别区分较大能隙，故不能把所有偏离都解释为测量噪声，也不能将图上的良好归一化符合等同于各材料严格满足弱耦合绝对比值 $2\Delta(0)/(k_BT_c) = 3.53$。

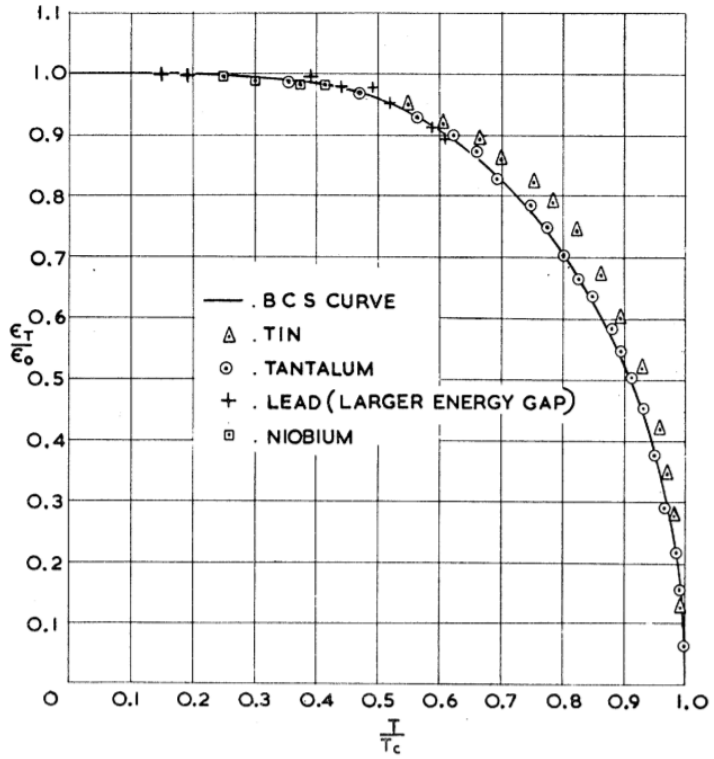


图 10.1: 隧穿测量得到的归一化超导能隙 $\Delta(T)/\Delta(0)$ 随 $T/T_c$ 的变化，图中记为 $\epsilon_T/\epsilon_0$。三角、圆、加号和方形符号分别表示 Sn、Ta、Pb（较大能隙）和 Nb 的实验结果，实线为 BCS 温变曲线。来源：P. Townsend 和 J. Sutton，Physical Review **128**, 591 (1962)。[60]

## 10.8　自由能与热力学验证

在所用符号下，巨势为

$$\Omega = \mathcal{V}\frac{|\Delta|^2}{g} + \sum_{\mathbf{k}}(\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}) - 2k_BT\sum_{\mathbf{k}}\ln(1+e^{-E_{\mathbf{k}}/k_BT}). \tag{10.18}$$

$\partial\Omega/\partial\Delta^* = 0$ 重现能隙方程。比较粒子数密度相同的不同解，应使用 $F = \Omega + \mu N$；比较同一化学势下的解才用 $\Omega$。这一选择同样适用于磁性 Hartree–Fock 计算。

零温凝聚能密度可直接积分为

$$f_s - f_n = \nu_0\omega_D\big[\omega_D - \sqrt{\omega_D^2 + \Delta_0^2}\big] \simeq -\tfrac{1}{2}\nu_0\Delta_0^2. \tag{10.19}$$

与热力学临界场的关系为 $B_c^2/(2\mu_0) = f_n - f_s$，其中 $B_c = \mu_0 H_c$。不能混用 SI 中的 $B_c^2/(2\mu_0)$ 与高斯单位中的 $H_c^2/(8\pi)$。

电子熵由准粒子分布给出：

$$S = -2k_B\sum_{\mathbf{k}}\{f\ln f + (1-f)\ln(1-f)\}, \qquad C = T\frac{dS}{dT}. \tag{10.20}$$

求导必须包括 $\Delta(T)$ 的变化；若固定能隙只微分 Fermi 函数，会漏掉临界温度处的比热跳变。弱耦合各向同性模型给出 $\Delta C/(\gamma T_c) = 12/[7\zeta(3)] \simeq 1.426$。数值验证时应使用临界点两侧的单边导数，避免跨越导数不连续处作宽步长差分。

图10.2将上述理论与实验联系起来。磁场提供了在同一温区测量正常态的办法。先用 $C_n = \gamma T + \beta T^3$ 分离电子项与晶格项，再以相同温度比较两分支，得到热容跳变。弱耦合各向同性 BCS

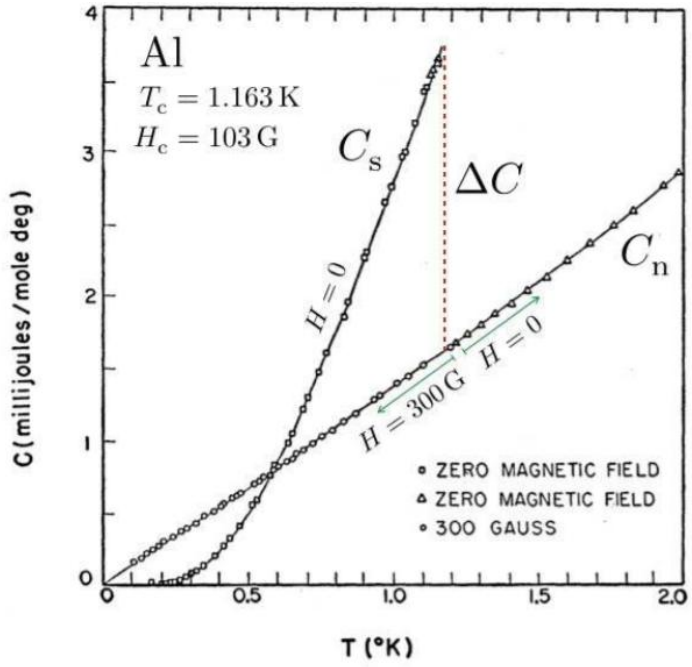


图 10.2: 铝的摩尔热容随温度的变化。符号表示零磁场与 300 G 下的测量，后者将样品驱至正常态；曲线标出超导分支 $C_s$、正常分支 $C_n$ 及 $T_c = 1.163\,\mathrm{K}$ 附近的跳变 $\Delta C$。图中 $H_c(0) \simeq 103\,\mathrm{G}$。来源：N. E. Phillips，Physical Review **114**, 676 (1959)。[62]

理论预言 $\Delta C/(\gamma T_c) \simeq 1.43$；因此应以电子热容系数归一化，而不是直接除以含晶格项的总正常态热容。热容是体热力学证据，与零电阻和隧穿能隙的测试互为补充。Phillips 报告的较低温数据还存在偏离简单指数外推的现象，所以图中的跳变不能被扩大解读为整个温区完全符合单一指数规律；判断低能激发需要控制背景与实验温区。

### 10.8.1　例 SC4 从能隙估算凝聚能和热力学场

取参数 $\nu_0 = 10^{47}\,\mathrm{J^{-1}m^{-3}}$（每自旋）与 $\Delta_0 = 1\,\mathrm{meV}$。凝聚能密度约 $1.2835 \times 10^{3}\,\mathrm{J\,m^{-3}}$，故 $B_c \simeq 0.0568\,\mathrm{T}$。若把双自旋态密度误代入单自旋公式，能量将多一倍、场多 $\sqrt{2}$。这是一个比单看公式维度更敏感的计数检查。

## 10.9　态密度隧穿与相干峰

由 $E = \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}$ 和变量变换得归一化单粒子态密度

$$\frac{\nu_s(E)}{\nu_n(0)} = \mathrm{Re}\,\frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}. \tag{10.21}$$

这里分子分母须采用相同自旋计数。理想模型在 $|E| = \Delta$ 出现平方根相干峰。真实谱峰被温度、有限寿命、非均匀性和仪器分辨率展宽。弱隧穿极限下正常金属–超导体结满足

$$\frac{dI}{dV} \propto \int dE\, \nu_s(E) \left[ -\frac{\partial f(E - eV)}{\partial E} \right]. \tag{10.22}$$

因此 $dI/dV$ 只在足够低温和近常数正常端态密度下近似直接测得 $\nu_s(eV)$。节点态的低能谱也受隧穿矩阵元选择影响，测到 V 形谱并不能单独确定配对不可约表示。

## 10.10  晶格能带中的吸引 Hubbard 模型

### 10.10.1  模型和 Hartree 位移

取二维方格子

$$H=-t\sum_{\langle ij\rangle\sigma}(c_{i\sigma}^{\dagger}c_{j\sigma}+\text{h.c.})-U\sum_{i}n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}-\mu\sum_{i}n_{i},\quad U>0. \tag{10.23}$$

均匀非磁解中 $\Delta=U\langle c_{i\downarrow}c_{i\uparrow}\rangle$，Hartree 项使 $\widetilde{\mu}=\mu+Un/2$。令 $\varepsilon_{\mathbf{k}}=-2t(\cos k_x+\cos k_y)$，则 $\xi_{\mathbf{k}}=\varepsilon_{\mathbf{k}}-\widetilde{\mu}$。无声子截断时整个晶格能带参与积分：

$$1=\frac{U}{N_k}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\tanh(E_{\mathbf{k}}/2T)}{2E_{\mathbf{k}}},\quad n=\frac{1}{N_k}\sum_{\mathbf{k}}\left[1-\frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\tanh\frac{E_{\mathbf{k}}}{2T}\right]. \tag{10.24}$$

这里已取 $k_B=1$。常数态密度积分是这个方程在宽带低能窗口中的近似，真实能带的 van Hove 奇点可以使该近似失效。

### 10.10.2  例 SC5 同时固定密度和求能隙

取 $t=1$、$U=3$、$n=0.8$、$T=0.05$。在 $[-\pi,\pi)^2$ 采用中点网格。外层二分 $\widetilde{\mu}$ 使密度正确，内层二分 $\Delta$ 使能隙残差为零。得到

$$\widetilde{\mu}=-0.55525120,\qquad \Delta=0.80112295,\qquad \mu=\widetilde{\mu}-Un/2=-1.75525120. \tag{10.25}$$

每方向 100、200、300 个点在所列 8 位有效小数内一致，数值密度为 0.80000000。不要把 $\widetilde{\mu}$ 和裸 $\mu$ 混为一谈；它们虽产生相同准粒子矩阵，代回完整自由能时含义不同。该计算限制在均匀配对分支，没有证明它在所有竞争有序态中能量最低。严格二维短程模型的有限温相位涨落和 Berezinskii–Kosterlitz–Thouless 转变也超出此平均场配对温度。

## 10.11  不均匀体系的 Bogoliubov–de Gennes 方法

实空间中的配对幅度 $\Delta_i$ 和局域密度 $n_i$ 可因边界、无序或涡旋变化。对于自旋简并且无磁场的简化块，使用

$$\sum_{j}\begin{pmatrix}h_{ij} & -\Delta_i\delta_{ij}\\ -\Delta_i^{*}\delta_{ij} & -h_{ij}^{*}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u_{jn}\\ w_{jn}\end{pmatrix}=E_n\begin{pmatrix}u_{in}\\ w_{in}\end{pmatrix}. \tag{10.26}$$

采用非对角元 $-\Delta$ 的约定，正能矢量下的自洽式为

$$\Delta_i=-U_i\sum_{E_n>0}u_{in}w_{in}^{*}\tanh\frac{E_n}{2T},\quad n_i=2\sum_{E_n>0}\left[|u_{in}|^2f(E_n)+|w_{in}|^2(1-f(E_n))\right]. \tag{10.27}$$

若改用非对角元 $+\Delta$，异常平均值和自洽式的符号也要同时调整。混用不同约定会使能隙方程与准粒子变换不一致。

实际步骤为：给定 $\Delta_i,n_i,\mu$ 初值；构造矩阵；对角化；计算新平均值；用 $\Delta_i\leftarrow(1-\eta)\Delta_i+\eta\Delta_i^{\text{new}}$ 混合；固定密度时调整 $\mu$；迭代到残差达标。必须从不同初态重复求解，以免只得到亚稳态。涡旋的相位绕转、磁通以及 Peierls 相位要相互一致；若外加配对势由邻近大超导体提供，可以把 $\Delta_i$ 作为输入，这时属于有效 BdG 谱计算，不是自洽求解。

### 10.11.1  非磁无序与 Anderson 论点的边界

各向同性 $s$ 波、时间反演不破缺、无强局域化且正常态态密度改变较小的条件下，非磁散射可在时间反演本征态之间保留配对，解释了弱非磁无序对 $T_c$ 不敏感。磁性杂质会破坏这一配对关联；符号改变的能隙也可能被连接异号区域的非磁散射破坏。不能把“非磁杂质不影响超导”作为无条件规律。

## 10.12  微观超导理论习题与解答要点

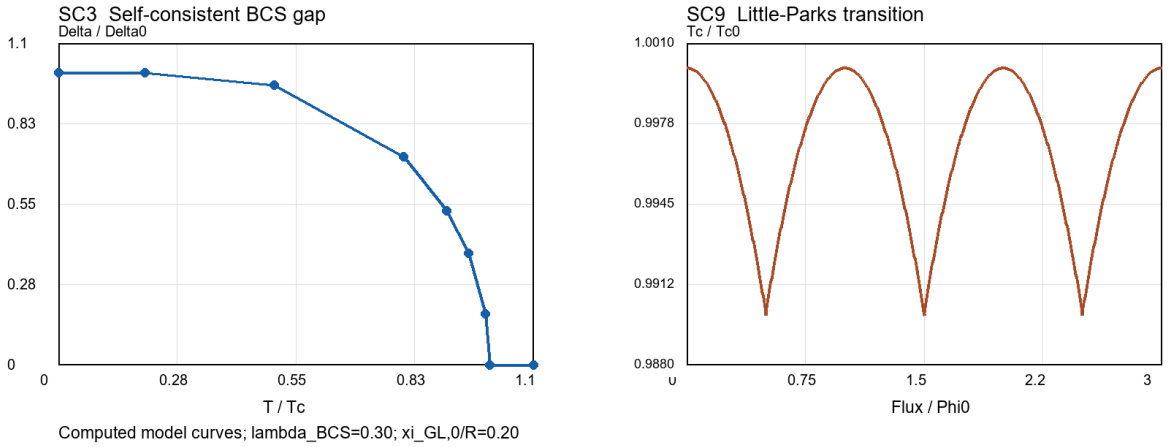


图 10.3: 左图为例 SC3 的自洽积分结果，连线仅引导视线；右图为例 SC9 的 Little–Parks 模型。能隙随温度消失与相位绕转引起的临界温度振荡，是两个不同的自洽与相位效应。两图均为给定参数下的模型计算。

1. 将 SC1 的耦合降至 $\lambda = 0.15$，比较 $E_b$ 和 $\Delta_0$ 的指数。答案线索是指数分别为 $-2/\lambda$ 与 $-1/\lambda$，不要先舍弃两者不同的积分区域。

2. 用 SC3 的求根程序检验 $\lambda = 0.2$ 时的 $2\Delta_0/T_c$ 更接近 3.528。以网格加密区分数值误差与有限截止修正。

3. 对 SC5 固定裸 $\mu$ 而不是固定 $n$ 重新求解，并画出 $n(T)$。说明两种计算所采用的热力学约束有何不同。

4. 在实空间 BdG 程序中把 $U_i$ 在中间数个格点设为零。检查邻近效应的异常平均值是否也立即变为零。答案是否定的：局域相互作用为零与配对关联为零是不同命题。

BCS 微观理论将相互作用引起的配对、准粒子谱和热力学性质纳入统一的自洽描述 [43]。

## 10.13  超导电磁学与 Ginzburg–Landau 理论

超导电磁响应取决于序参量的幅度、相位及其与电磁场的耦合。London 理论描述近似固定幅度下的屏蔽，Ginzburg–Landau 理论同时允许幅度和相位随空间变化，可用于推导临界场、去配对电流和磁通干涉。以下采用 SI 制：$e > 0$，电子对电荷取 $q = -2e$，$m_*$ 为配对场的有效质量，$|\psi|^2$ 按对密度归一化。晶格中 $m_*$ 和刚度是有效参数，不必等于真空中两个电子的质量之和。

### 10.13.1  London 方程与半空间解

在局域、均匀超流密度近似下，

$$\frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t}=\frac{n_s e^2}{m}\mathbf{E},\qquad \nabla\times\mathbf{j}_s=-\frac{n_s e^2}{m}\mathbf{B},\qquad \lambda_L^2=\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}. \tag{10.28}$$

此处 $n_s$ 为参与超流的电子密度，与对密度 $|\psi|^2=n_s/2$ 区分。对安培定律取旋度，利用 $\nabla\cdot\mathbf{B}=0$，

$$-\nabla^2\mathbf{B}=\mu_0\nabla\times\mathbf{j}_s=-\mathbf{B}/\lambda_L^2,\quad \nabla^2\mathbf{B}=\mathbf{B}/\lambda_L^2. \tag{10.29}$$

右侧是正号，才得到指数屏蔽而非正弦振荡。占据 $x>0$ 的超导半空间在表面场 $B_z(0)=B_0$ 下，解为 $B_z(x)=B_0 e^{-x/\lambda_L}$，相应 $j_y=-\partial_x B_z/\mu_0=B_0 e^{-x/\lambda_L}/(\mu_0\lambda_L)$。

#### 例 SC6 屏蔽深度与表面电流

取 $n_s=5\times10^{28}\,\mathrm{m^{-3}}$、$m=m_e$，得 $\lambda_L=23.765\,\mathrm{nm}$。若 $B_0=1\,\mathrm{mT}$，表面电流密度约 $3.35\times10^{10}\,\mathrm{A\,m^{-2}}$；在 $3\lambda_L$ 处磁场仅剩 4.98%。积分电流 $\int_0^\infty j_y dx=B_0/\mu_0$ 与安培定律一致。这个例子采用裸质量理想电子气；真实材料的穿透深度还受到带质量、超流刚度、散射与温度影响。

### 10.13.2  规范协变的 GL 泛函

$$F=\int d^3r\left[f_n+\alpha|\psi|^2+\frac{\beta}{2}|\psi|^4+\frac{1}{2m_*}|(-i\hbar\nabla-q\mathbf{A})\psi|^2+\frac{B^2}{2\mu_0}\right],\quad \beta>0. \tag{10.30}$$

通常取 $\alpha=\alpha_0(T-T_c)$。规范变换 $\mathbf{A}\to\mathbf{A}+\nabla\chi$、$\psi\to e^{iq\chi/\hbar}\psi$ 保持 $(-i\hbar\nabla-q\mathbf{A})\psi$ 的协变性。把 $\psi=|\psi|e^{i\theta}$ 代入，梯度能分为幅度梯度与

$$\frac{|\psi|^2}{2m_*}(\hbar\nabla\theta-q\mathbf{A})^2. \tag{10.31}$$

可观察的是相位梯度和矢势的组合，不能把选定规范后的 $\mathbf{A}^2$ 项单独解释为规范不变性的破坏。凝聚态的相位刚度与电磁场耦合导致 Meissner 屏蔽，纵向相位模在带电体系中与等离子体响应关联，这才是 Anderson–Higgs 思想在这里的内容。

#### 变分与边界条件

对 $\psi^*$ 变分并分部积分得到

$$\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi+\frac{1}{2m_*}(-i\hbar\nabla-q\mathbf{A})^2\psi=0. \tag{10.32}$$

对 $\mathbf{A}$ 变分得到

$$\mathbf{j}_s=\frac{q}{m_*}\,\mathrm{Re}\,[\psi^*(-i\hbar\nabla-q\mathbf{A})\psi]=\frac{q}{m_*}|\psi|^2(\hbar\nabla\theta-q\mathbf{A}). \tag{10.33}$$

绝缘边界的自然条件是 $\mathbf{n}\cdot(-i\hbar\nabla-q\mathbf{A})\psi=0$，保证无电流穿出；存在表面配对破坏时需要带外推长度的边界条件。GL 从 BCS 导出时要求靠近 $T_c$、序参量缓慢变化，不能随意把其临界公式外推到零温强场。

### 10.13.3 两种长度与凝聚能

零场均匀极小值给出 $|\psi_\infty|^2=-\alpha/\beta$。定义

$$\xi^2=\frac{\hbar^2}{2m_*|\alpha|},\qquad \lambda^2=\frac{m_*}{\mu_0 q^2|\psi_\infty|^2},\qquad \kappa=\lambda/\xi. \tag{10.34}$$

均匀凝聚能为 $-\alpha^2/(2\beta)$，所以

$$B_c=\frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\lambda\xi},\qquad \Phi_0=\frac{h}{2e}. \tag{10.35}$$

无场下令 $\psi=\psi_\infty f(x)$，则 $\xi^2 f''+f-f^3=0$。对于完全压制序参量的平面边界 $f(0)=0$ 与 $f(\infty)=1$，解为 $f=\tanh[x/(\sqrt{2}\xi)]$。远处小偏离按 $e^{-\sqrt{2}x/\xi}$ 恢复。因此 GL 参数 $\xi$ 与某个具体边界恢复长度相差一个数值因子；它也不应无条件等同于弱耦合零温配对尺寸 $\xi_0=\hbar v_F/(\pi\Delta_0)$。

### 10.13.4 由 Landau 能级推导上临界场

在超导刚开始从正常态成核处，$\psi$ 很小，可忽略 $\beta|\psi|^2\psi$。取均匀 $B\hat{z}$ 及 $A_y=Bx$，线性 GL 算符就是电荷 $|q|=2e$ 粒子的 Landau 问题。令 $\psi=e^{ik_y y+ik_z z}f(x)$，本征动能为

$$\epsilon_{n,k_z}=\hbar\frac{|q|B}{m_*}(n+\tfrac{1}{2})+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m_*}. \tag{10.36}$$

要求最低能级不大于 $|\alpha|$，首先成核的是 $n=0,k_z=0$，于是

$$B_{c2}=\frac{2m_*|\alpha|}{\hbar|q|}=\frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}=\sqrt{2}\kappa B_c. \tag{10.37}$$

这里的 $B$ 是磁感应强度，结果具有特斯拉单位。线性方程决定成核阈值，不决定完整涡旋晶格的非线性幅度；后者还需四次项。

#### 例 SC7 从长度估算三个临界场

取同一温度下 $\lambda=150\,\mathrm{nm}$、$\xi=10\,\mathrm{nm}$。得到 $\kappa=15$，$B_c=0.15514\,\mathrm{T}$、$B_{c2}=3.29106\,\mathrm{T}$。在 $\kappa\gg1$ 的近似下，

$$B_{c1}\simeq\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2}(\ln\kappa+0.5)=0.02346\,\mathrm{T}. \tag{10.38}$$

常数 0.5 是常用的大 $\kappa$ 涡旋芯修正，并非对任意 $\kappa$ 都精确。$\kappa<1/\sqrt{2}$ 与 $\kappa>1/\sqrt{2}$ 分别对应 GL 中的第一类和第二类行为。若实验 $B_{c2}$ 受 Pauli 顺磁限制或强多带效应控制，上面的纯轨道单带估算需要修改。

图10.4将上述理论与实验联系起来。第二类超导体混合态中的每个单量子涡旋携带磁通 $\Phi_0=h/(2e)$。若平均磁感应强度近似为 $B=1\,\mathrm{T}$，单位面积涡旋数为 $n_v=B/\Phi_0\simeq4.84\times10^{14}\,\mathrm{m}^{-2}$；三角晶格满足 $\sqrt{3}a_v^2/2=\Phi_0/B$，预期晶格常数约 $48.9\,\mathrm{nm}$。这给出把图像长度标尺与磁通量子联系起来的可检验数量级。STM 对比测量局域隧穿谱，并非直接测量磁通密度；辨认核区电子态还需比较不同偏压下的谱线，空间周期图像本身也不能证明零能峰具有拓扑起源。

### 10.13.5 超流与序参量的抑制

薄、均匀且自场可忽略的导线中定义机械速度 $m_*\mathbf{v}_s=\hbar\nabla\theta-q\mathbf{A}$。固定速度下自由能含

$$f-f_n=\left(\alpha+\frac{1}{2}m_*v_s^2\right)|\psi|^2+\frac{\beta}{2}|\psi|^4. \tag{10.39}$$

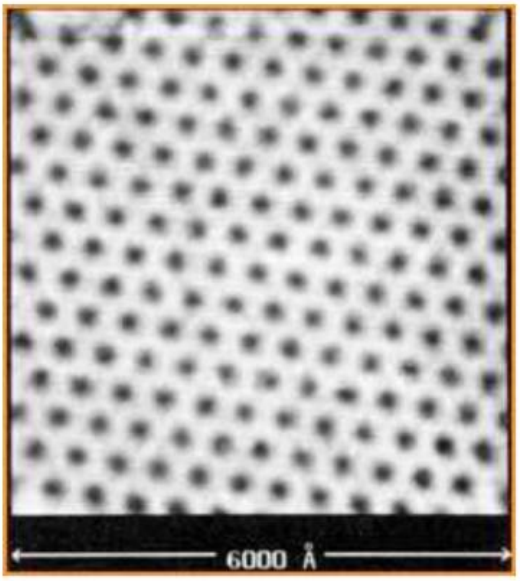


图 10.4: $NbSe_2$ 中 Abrikosov 涡旋晶格的扫描隧道显微镜图像，外加磁场约 1 T，$T = 1.8\,\mathrm{K}$；底部标尺为 6000 Å $= 600\,\mathrm{nm}$。空间对比来自能隙边缘的隧穿响应，显示近三角排列的涡旋晶格。来源：H. F. Hess 等，Physical Review Letters **62**, 214–216 (1989)。[61]

动能项乘 $|\psi|^2$，不是 $|\psi|^4$。极小化给出

$$|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2(1-Q^2), \quad Q = \frac{m_*\xi v_s}{\hbar}, \quad |j_s| = \frac{|q|\hbar|\psi_\infty|^2}{m_*\xi} Q(1-Q^2). \tag{10.40}$$

电流最大值出现在 $Q = 1/\sqrt{3}$，此时对密度剩余 $2/3$，而非降到零。GL 去配对电流密度为

$$j_d = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{B_c}{\mu_0 \lambda}. \tag{10.41}$$

**例 SC8 去配对电流与实测临界电流**

沿用 SC7 参数，$j_d = 4.4801 \times 10^{11}\,\mathrm{A\,m^{-2}}$。若理想均匀截面为 $100\,\mathrm{nm} \times 20\,\mathrm{nm}$，对应 $I_d \simeq 0.896\,\mathrm{mA}$。实际电路可能因弱连接、涡旋进入、相滑移、热失稳或接触拥挤在更低电流出现电压。这一理论值是特定均匀 GL 模型的去配对上限，不能拿它直接代替工程临界电流。

### 10.13.6　磁通量子化与 Little Parks 振荡

沿闭合回路积分规范不变动量，单值性要求 $\oint \nabla\theta \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n$。配合电流方程得到

$$\Phi + \mu_0 \lambda^2 \oint \mathbf{j}_s \cdot d\mathbf{l} = n\Phi_0, \qquad \Phi_0 = 2.067833848 \times 10^{-15}\,\mathrm{Wb}, \tag{10.42}$$

其中整数的符号可随回路方向重定义。量子化的严格对象是 fluxoid；只有回路位于足够厚超导体内部、环流可忽略时，穿过回路的磁通本身才接近整数磁通量子。

对于细环半径 $R$，忽略自感且取均匀幅度，动能为 $\hbar^2(n - \Phi/\Phi_0)^2/(2m_*R^2)$。令线性 GL 系数连同动能一起过零，得到

$$\frac{T_c(\Phi)}{T_{c0}} = 1 - \frac{\xi_{\mathrm{GL},0}^2}{R^2} \min_{n\in\mathbb{Z}} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^2, \quad \xi_{\mathrm{GL},0}^2 = \frac{\hbar^2}{2m_*\alpha_0 T_{c0}}. \tag{10.43}$$

这里 $\xi_{\mathrm{GL},0}$ 是 GL 温度系数定义的参数，不是把发散的 $\xi(T_c)$ 直接代入。

**例 SC9 Little–Parks 振荡的周期与幅度**

取 $R = 500\,\mathrm{nm}$，磁场周期为 $\Delta B = \Phi_0/(\pi R^2) = 2.63285\,\mathrm{mT}$。若 $\xi_{\mathrm{GL},0} = 100\,\mathrm{nm}$ 和 $T_{c0} = 1.2\,\mathrm{K}$，半整数磁通处最大压低为 $T_{c0}\xi_{\mathrm{GL},0}^2/(4R^2) = 0.012\,\mathrm{K}$。实验需要约毫特斯拉的磁场分辨率和优于 12 毫开尔文的温度分辨能力；环宽、厚度、自感与非均匀性会修正理想图像。

### 10.13.7  Josephson 效应与超导干涉

对弱耦合的两个凝聚体，取结能量 $E_J(1-\cos\varphi)$，$\varphi$ 是跨结规范不变相位差。对相位求导得到

$$I = I_c \sin\varphi, \quad I_c = \frac{2eE_J}{\hbar}, \qquad \hbar\dot{\varphi} = 2eV. \tag{10.44}$$

后一关系中电压方向和相位差方向需配套定义；其频率绝对值是 $f_J = 2e|V|/h$。这些关系描述相干成对过程，与单粒子谱决定的准粒子隧穿阈值不冲突 [44]。

**例 SC10 微波频率与 SQUID 干涉**

$V = 10\,\mu\mathrm{V}$ 产生 $f_J = 4.83598\,\mathrm{GHz}$。若照射 $10\,\mathrm{GHz}$ 微波，第一 Shapiro 台阶电压为 $hf/(2e) = 20.6783\,\mu\mathrm{V}$。理想对称、可忽略自感的双结 SQUID 满足 $\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi\Phi/\Phi_0$，由两正弦电流相加得到

$$I_c^{\mathrm{SQUID}}(\Phi) = 2I_c\left|\cos\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right|. \tag{10.45}$$

两结不对称时一般有 $\sqrt{I_{c1}^2 + I_{c2}^2 + 2I_{c1}I_{c2}\cos(2\pi\Phi/\Phi_0)}$，谷底不再为零。这个结果帮助区分相位干涉与单纯磁场压低配对幅度。

### 10.13.8  超导电磁学习题与解答要点

1. 在 London 半空间解中对电流密度积分，检查边界跳变。不要把局域电流密度与每单位长度总电流混淆。

2. 令 SC7 的 $\xi$ 减半但 $\lambda$ 不变。$B_{c2}$ 增至 4 倍，$B_c$ 增至 2 倍，$\kappa$ 增至 2 倍；$B_{c1}$ 仅发生对数变化。

3. 将 SC9 环半径加倍。磁场周期缩小到 1/4，温度振荡振幅也缩小到 1/4。讨论为什么更大环未必更容易测量。

4. 对 SC10 取 $I_{c2} = 0.6I_{c1}$，求最大与最小临界电流。答案为 $1.6I_{c1}$ 与 $0.4I_{c1}$，不要把谷底有限解释为失去磁通相干。

# 第 11 章

# 非常规配对与拓扑超导

这里的“非常规”需要说明使用标准：可能指配对波函数具有非平凡晶体对称性、不同费米面之间变号，或配对机制超出简单声子弱耦合图像。三种说法不完全等价。具有节点的态不自动是拓扑超导，完全有隙的态也不自动是普通 $s$ 波。配对核的本征态、节点结构和 BdG 拓扑不变量提供了区分这些情形的定量判据，材料解释还需结合相位敏感实验。

## 11.1 反对称性与配对矩阵

定义 $\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ 为自旋配对矩阵。等时偶频配对的费米反对称性要求

$$\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = -\Delta_{\beta\alpha}(-\mathbf{k}), \quad \widehat{\Delta}(\mathbf{k}) = [\psi(\mathbf{k}) + \mathbf{d}(\mathbf{k})\cdot\boldsymbol{\sigma}]i\sigma_y. \tag{11.1}$$

于是自旋单态 $\psi(-\mathbf{k}) = \psi(\mathbf{k})$，三重态 $\mathbf{d}(-\mathbf{k}) = -\mathbf{d}(\mathbf{k})$。多轨道体系还要交换轨道指标；强自旋轨道耦合时常在 Kramers 赝自旋基底分类。无反演对称性时，单态和三重态成分可混合，不能机械套用纯自旋与纯宇称一一对应。

在四方 $D_{4h}$ 晶体的简化单带例子中，$A_{1g}$ 可包含常数、$\cos k_x + \cos k_y$；$B_{1g}$ 包含 $\cos k_x - \cos k_y$；$B_{2g}$ 包含 $\sin k_x \sin k_y$。表示标签规定变换规则，不单独决定节点位置：节点是 $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ 与实际费米面的交集。一个 $A_{1g}$ 函数也可因参数产生偶然节点。

## 11.2 配对核的本征值问题

线性化能隙方程为

$$\Delta_{a\mathbf{k}} = -\sum_{b\mathbf{k}'} V_{ab}(\mathbf{k},\mathbf{k}')\frac{\tanh(\xi_{b\mathbf{k}'}/2T)}{2\xi_{b\mathbf{k}'}}\Delta_{b\mathbf{k}'}. \tag{11.2}$$

把径向能量积分提取为 $L(T) = \ln(1.13\omega_c/T)$ 后，费米面离散化给出 $\lambda_{\text{pair}}\Delta = -Vw\Delta$，最大正本征值决定首个不稳定通道。权重 $w$ 含费米面面积元和 $1/|\mathbf{v}_F|$。若直接对不等间距费米面点作无权求和，会错误偏重采样密集区。

排斥核也可在变号函数上产生正配对本征值。例如相互作用主要连接 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}+\mathbf{Q}$，若 $\Delta(\mathbf{k}+\mathbf{Q}) = -\Delta(\mathbf{k})$，线性方程中的总负号就转化为增强。这个代数事实不证明具体材料一定由自旋涨落配对；材料判据还包括真实相互作用、轨道矩阵元与实验。

### 11.2.1 例 SC11 两费米口袋的变号配对

取两个等态密度口袋，仅有带间排斥 $V_{12} = V_{21} = V > 0$。无量纲 $\lambda = \nu V$，线性方程为

$$\begin{pmatrix}\Delta_1\\ \Delta_2\end{pmatrix} = -\lambda L(T)\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Delta_1\\ \Delta_2\end{pmatrix}. \tag{11.3}$$

对称向量 $(1,1)$ 的配对本征值为 $-\lambda$，反对称向量 $(1,-1)$ 为 $+\lambda$；故 $T_c = 1.13\omega_c e^{-1/\lambda}$，两口袋内部都可无节点。若两口袋态密度不同，则最大本征值为 $V\sqrt{\nu_1\nu_2}$，且 $\Delta_1/\Delta_2 = -\sqrt{\nu_2/\nu_1}$。取 $\nu_2 = 4\nu_1$ 得到幅度比 $-2$。这就是 $s_\pm$ 思想的最小数学实现。铁基体系的变号 $s$ 波方案见原始工作 [45]；不同铁基材料的费米面和竞争通道并不相同。

## 11.3　节点准粒子与低温幂律

二维圆形费米面上设 $\Delta(\theta) = \Delta_d \cos 2\theta$，节点位于 $\theta = \pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4, 7\pi/4$。在某节点附近，令 $q_\perp$ 垂直费米面、$q_\parallel$ 沿费米面，

$$E(\mathbf{q}) \simeq \sqrt{(\hbar v_F q_\perp)^2 + (\hbar v_\Delta q_\parallel)^2}, \qquad \hbar v_\Delta = \left|\frac{\partial \Delta}{\partial k_\parallel}\right|_{\text{node}}. \tag{11.4}$$

每个独立二维 Dirac 锥的态密度与 $|E|/(2\pi\hbar^2 v_F v_\Delta)$ 成正比，节点数和自旋数需另计。因此干净二维 $d$ 波的低温电子比热 $C \propto T^2$，穿透深度增量常有线性 $T$ 项。杂质、三维色散、非局域响应和多带贡献均可改变观测到的幂律区间。

### 11.3.1　例 SC12 方格子上节点的坐标

取 $\xi_{\mathbf{k}} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - \mu$、$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_d(\cos k_x - \cos k_y)$，令 $t = 1$、$\mu = -1$、$\Delta_d = 0.2$。在 $k_x = k_y = k_N$ 上，$-4\cos k_N + 1 = 0$，故 $k_N = \arccos(1/4) = 1.318116$。节点附近法向能带斜率 $\hbar v_F = 2\sqrt{2}t \sin k_N = 2.738613$，切向配对斜率 $\hbar v_\Delta = \sqrt{2}\Delta_d \sin k_N = 0.273861$，各向异性为 10。沿法向和切向画同一能量截线会得到细长椭圆，而非圆形 Dirac 锥。这给出检验程序坐标方向是否正确的直接方法。

## 11.4　相位敏感证据与材料解释

仅凭比热或隧穿常能判断有无低能激发，却难以测量能隙的符号。Josephson 结对两边凝聚相位敏感，因此不同晶向的环路可以检验符号变化。YBCO 三晶环实验观察了与 $d$ 波对称性相符的半磁通现象 [46]。应将这种证据与节点幂律、动量分辨谱等合并，而不是把任何半磁通信号都无条件归因于同一种配对态。

设环路含奇数个有效 $\pi$ 结，闭合相位条件可写为

$$2\pi\Phi/\Phi_0 + \sum_j \varphi_j + \pi = 2\pi n. \tag{11.5}$$

在屏蔽足够强且结相位偏离较小的理想极限，能量最低点靠近 $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$。有限自感和有限结能量会使实际自发磁通偏离精确半量子。这里检验的是闭合路径的相位挫折，不是把 Cooper 对电荷变成 $4e$。

重费米子、钌酸盐及其他候选体系展示了多种配对可能性，但“材料属于非常规超导”不等于已唯一确定其不可约表示。特别不能把 $Sr_2RuO_4$ 直接当成已经确立的手性 $p$ 波实例；氧核磁共振发现的自旋磁化率下降对早期简单等自旋手性图像提出了限制 [47]。下述 $p$ 波模型描述一种确定的理论配对态，不预设其对应于该材料。

## 11.5　BdG 波函数与拓扑分类

给定配对场后的 BdG 哈密顿量具有粒子–空穴冗余。例如无自旋 Nambu 基底 $(c_k, c_{-k}^\dagger)$ 下，$\mathcal{C}=\tau_x K$ 满足

$$\mathcal{C}\mathcal{H}(k)\mathcal{C}^{-1}=-\mathcal{H}(-k),\qquad \mathcal{C}^2=+1. \tag{11.6}$$

这里 $K$ 为复共轭。这一关系将 $+E$ 态与 $-E$ 态关联；只有零能、可选择自共轭的局域态才对应 Majorana 零模。一般有限能 Bogoliubov 激发不是单独的 Majorana 零模。

拓扑不变量在体能隙开放和指定对称性保持时不能连续改变。常见一维无额外对称性超导属于 D 类，具有 $\mathbb{Z}_2$ 区分；二维 D 类具有整数 Chern 数。若存在平方为 $-1$ 的时间反演对称性，可出现 DIII 类及 Kramers 成对边界模。实参数 Kitaev 链还具额外有效对称性，能提升为 BDI 描述；不能把这个额外整数分类当作任意扰动下都存在。

## 11.6　Kitaev 链从矩阵到边界零模

取

$$H=-\mu\sum_j (c_j^\dagger c_j-\tfrac12)-t\sum_j (c_j^\dagger c_{j+1}+\text{h.c.})+\sum_j(\Delta c_j c_{j+1}+\text{h.c.}), \tag{11.7}$$

其中 $t,\Delta$ 为实。经相位约定可写

$$\mathcal{H}(k)=(-\mu-2t\cos k)\tau_z+2\Delta\sin k\,\tau_y,\quad E_\pm(k)=\pm\sqrt{(\mu+2t\cos k)^2+4\Delta^2\sin^2 k}. \tag{11.8}$$

若 $\Delta\neq 0$，闭隙只能在 $k=0,\pi$ 且 $\mu=\mp 2t$ 发生。两端质量的乘积给出

$$\mathcal{M}=\operatorname{sgn}[(-\mu-2t)(-\mu+2t)]=\operatorname{sgn}(\mu^2-4t^2). \tag{11.9}$$

$\mathcal{M}=-1$ 的 $|\mu|<2|t|$ 区域为拓扑相。这里采用拓扑相 Majorana 数为负的符号约定。

在 $\mu=0,\Delta=t$ 处令 $c_j=(a_j+ib_j)/2$，$a_j^\dagger=a_j$、$b_j^\dagger=b_j$。哈密顿量只把相邻站点的两个不同 Majorana 配对，边界各留下一个未配对算符。偏离这个特殊点后，零模向体内指数衰减；有限链两端的重叠通常产生指数小劈裂 [48]。

### 11.6.1　例 SC13 开边界谱与有限尺寸检查

在 $N$ 格点链上构造正常块 $h_{ii}=-\mu, h_{i,i+1}=h_{i+1,i}=-t$ 和反对称配对块 $D_{i,i+1}=\Delta, D_{i+1,i}=-\Delta$，再构造

$$\mathcal{H}_{\text{open}}=\begin{pmatrix} h & D\\ -D & -h\end{pmatrix}. \tag{11.10}$$

取 $t=1,\Delta=0.6$。最低绝对能量的数值为

| | $N=20$ | $N=40$ | $N=80$ |
|---|---|---|---|
| $\mu=0.5$ | $1.31\times10^{-6}$ | $1.20\times10^{-12}$ | $<10^{-14}$ |
| $\mu=3.0$ | 1.034817 | 1.009610 | 1.002525 |

在拓扑参数下，对最靠近零的两个态取平均概率密度，前 5 格和后 5 格合计占约 99.903%；平庸参数的最低激发随长度趋于体能隙 1。低于机器精度的结果只能报告为数值零，不能把 $10^{-17}$ 当作精确物理劈裂。近简并子空间的本征矢可任意旋转，单个本征矢可能同时分布两端；检查整个低能子空间比挑一个态画图可靠。

这个对照同时检验四个条件：矩阵厄米、谱正负配对、体隙开放、低能态边界局域。仅检查“有一个很小的本征值”不足以判断拓扑性。程序中若将开边界改为周期边界，拓扑参数下也不应再有孤立的边界零模。

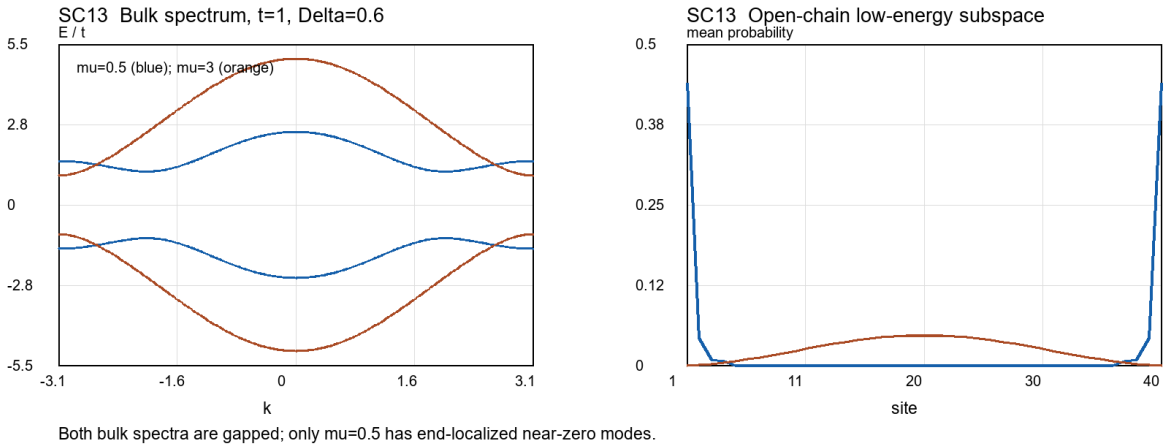


图 11.1: 例 SC13。两个参数下体谱均有能隙；开边界最低两态子空间的概率密度显示，只有拓扑参数对应端点局域的近零模。这里对两个态平均，避免简并子空间基底选择造成误读。

## 11.7　二维手性配对与 Majorana 边缘通道

连续无自旋 $p_x + ip_y$ 模型可写为

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) = \Delta_p k_x \tau_x - \Delta_p k_y \tau_y + \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \tau_z. \tag{11.11}$$

高动量二次项提供紫外规则化，使 $\hat{\mathbf{d}}(\mathbf{k})$ 在无穷远指向固定方向。$\mu > 0$ 时原点质量与无穷远相反，映射可包裹球面一次，$|C| = 1$；$\mu < 0$ 时为平庸强配对相。手性与 Berry 曲率约定决定 $C$ 的正负。转变在 $\mu = 0$ 闭隙。这展示了同样非零的配对幅度如何对应不同拓扑相 [49]。

一个手性 Majorana 边缘通道的热霍尔系数满足 $\kappa_{xy}/T = C\pi^2 k_B^2/(6h)$，是相同 Chern 数复费米子通道的一半。因为 BdG 准粒子不守恒电子电荷，不能直接把绝缘体公式 $\sigma_{xy} = Ce^2/h$ 搬到超导体上；超导电响应还涉及凝聚体和规范场。

## 11.8　从有效模型到可实现的异质结构

### 11.8.1　自旋轨道耦合纳米线

取一种常用 Nambu 基底，Rashba 纳米线的有效哈密顿量为

$$\mathcal{H}(k) = \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*} - \mu \right) \tau_z + \alpha_R k \sigma_y \tau_z + V_Z \sigma_x + \Delta \tau_x. \tag{11.12}$$

在 $k = 0$ 处 SOC 项消失，本征能包含 $\pm V_Z \pm \sqrt{\mu^2 + \Delta^2}$，所以体隙闭合条件是 $V_Z^2 = \mu^2 + \Delta^2$。在理想单通道、有限 SOC 且其余体谱有隙的模型中，$V_Z > \sqrt{\mu^2 + \Delta^2}$ 给出拓扑分支 [50]。若 $\alpha_R = 0$，仅满足该不等式不能保证有用的全体拓扑能隙。

### 11.8.2 例 SC14 理想拓扑阈值的场尺度

取 $\Delta = 0.20\,\mathrm{meV}$、$\mu = 0.10\,\mathrm{meV}$、有效 $g$ 因子 20。$V_Z = |g|\mu_B B/2$，所以 $V_{Z,c} = 0.223607\,\mathrm{meV}$，对应 $B_c^{\mathrm{model}} \simeq 0.386\,\mathrm{T}$。这不是实际器件必然能达到的工作点：母体超导可能先受磁场压制，多子带、无序、轨道效应、界面势以及诱导能隙变化都会改变结果。计算的下一步应检查整个 $k$ 区间的最小正能量，而不只检查 $k = 0$ 处的质量。

### 11.8.3 拓扑绝缘体表面与邻近效应

拓扑绝缘体单个 Dirac 表面上的自旋–动量锁定，可把普通 $s$ 波邻近配对投影为具有有效无自旋结构的配对。Fu–Kane 模型表明在相应条件下涡旋可束缚 Majorana 零模 [51]。全体系的时间反演性质与“手性 $p$ 波单带模型”并不相同；投影后的形式相似不意味着所有对称性完全相同。

## 11.9 拓扑超导的实验判据

零偏压电导峰可以提示低能束缚态，但平庸 Andreev 束缚态、软禁闭、多带混合等也能产生近零能态或峰 [52]。因而有说服力的研究应联合检查体能隙闭合与重开、两端相关性、门压和场依赖、有限尺寸劈裂、非局域输运及对照模型。某些更强主张还需要宇称、融合或编织层面的信息。

模型中的拓扑判据也需经过相互独立的检验：由周期边界确定体相图，由开边界计算边界谱，再加入局域势确定边界态的稳定范围。作为对照，可调节平庸缺陷态使其偶然接近零能。体拓扑不变量、对扰动的响应与有限尺寸标度能够区分受保护的边界零模和偶然低能态。

## 11.10 非常规与拓扑超导习题与解答要点

1. 在 SC11 加入相同的带内排斥 $u$，求配对本征值。等态密度下变号通道为 $\nu(V-u)$，只有 $V > u$ 时该简化通道有吸引本征值。

2. 把 SC12 能隙改为 $\Delta_d(\cos k_x - \cos k_y) + i\Delta_s$，其中 $\Delta_s \neq 0$。在原节点处最低能量变成 $|\Delta_s|$；解释为什么复相位与单纯实数 $s+d$ 混合不同。

3. 在 SC13 取 $\Delta = 0$。即使 $|\mu| < 2t$，系统也是无隙金属，不能沿用有隙拓扑超导的结论。

4. 在 SC14 增加 $\mu$，解释阈值为何增大；再检查 $V_Z$ 超过阈值后最小体隙是否单调增长。一般不能仅由阈值式推出单调性。

有效模型确立的是给定假设下的拓扑机制；对具体候选材料的判断还需要配对结构、体能隙和边界响应的相互一致证据。

# 参考文献


[1] J. C. Slater and G. F. Koster, Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, Physical Review **94**, 1498–1524 (1954). https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1498.

[2] F. D. M. Haldane, Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the Parity Anomaly, Physical Review Letters **61**, 2015–2018 (1988). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2015.

[3] T. Fukui, Y. Hatsugai, and H. Suzuki, Chern Numbers in Discretized Brillouin Zone: Efficient Method of Computing (Spin) Hall Conductances, Journal of the Physical Society of Japan **74**, 1674–1677 (2005). https://doi.org/10.1143/JPSJ.74.1674; https://arxiv.org/abs/cond-mat/0503172.

[4] C. L. Kane and E. J. Mele, $Z_2$ Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect, Physical Review Letters **95**, 146802 (2005). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.146802.

[5] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells, Science **314**, 1757–1761 (2006). https://doi.org/10.1126/science.1133734; https://arxiv.org/abs/cond-mat/0611399.

[6] L. Fu and C. L. Kane, Topological Insulators with Inversion Symmetry, Physical Review B **76**, 045302 (2007). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045302.

[7] X.-L. Qi, Y.-S. Wu, and S.-C. Zhang, Topological Quantization of the Spin Hall Effect in Two-Dimensional Paramagnetic Semiconductors, Physical Review B **74**, 085308 (2006). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085308.

[8] R. Bistritzer and A. H. MacDonald, Moiré Bands in Twisted Double-Layer Graphene, Proceedings of the National Academy of Sciences **108**, 12233–12237 (2011). https://doi.org/10.1073/pnas.1108174108.

[9] C.-Z. Chang et al., Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator, Science **340**, 167–170 (2013). https://doi.org/10.1126/science.1234414.

[10] L. Fu, Topological Crystalline Insulators, Physical Review Letters **106**, 106802 (2011). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.106802.

[11] W. A. Benalcazar, B. A. Bernevig, and T. L. Hughes, Quantized Electric Multipole Insulators, Science **357**, 61–66 (2017). https://doi.org/10.1126/science.aah6442; https://arxiv.org/abs/1611.07987.

[12] R. Chen, C.-Z. Chen, J.-H. Gao, B. Zhou, and D.-H. Xu, Higher-Order Topological Insulators in Quasicrystals, Physical Review Letters **124**, 036803 (2020). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.036803; https://arxiv.org/abs/1904.09932.

[13] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, Classification of Topological Insulators and Superconductors in Three Spatial Dimensions, Physical Review B **78**, 195125 (2008). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.195125; https://arxiv.org/abs/0803.2786.

[14] T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, and L. Fu, Topological Crystalline Insulators in the SnTe Material Class, Nature Communications **3**, 982 (2012). https://doi.org/10.1038/ncomms1969.

[15] G. Sundaram and Q. Niu, Wave-packet dynamics in slowly perturbed crystals: Gradient corrections and Berry-phase effects, Physical Review B **59**, 14915 (1999). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.14915.

[16] D. Xiao, J. Shi and Q. Niu, Berry phase correction to electron density of states in solids, Physical Review Letters **95**, 137204 (2005). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.137204.

[17] K. Leo et al., Observation of Bloch oscillations in a semiconductor superlattice, Solid State Communications **84**, 943 (1992). https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90798-E.

[18] C. Waschke et al., Coherent submillimeter-wave emission from Bloch oscillations in a semiconductor superlattice, Physical Review Letters **70**, 3319 (1993). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3319.

[19] E. H. Hwang and S. Das Sarma, Single-particle relaxation time versus transport scattering time in a two-dimensional graphene layer, Physical Review B **77**, 195412 (2008). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195412.

[20] I. Sodemann and L. Fu, Quantum nonlinear Hall effect induced by Berry curvature dipole in time-reversal invariant materials, Physical Review Letters **115**, 216806 (2015). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.216806.

[21] D. T. Son and B. Z. Spivak, Chiral anomaly and classical negative magnetoresistance of Weyl metals, Physical Review B **88**, 104412 (2013). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104412.

[22] B. Skinner and L. Fu, Large, nonsaturating thermopower in a quantizing magnetic field, Science Advances **4**, eaat2621 (2018). https://doi.org/10.1126/sciadv.aat2621.

[23] F. Han et al., Quantized thermoelectric Hall effect induces giant power factor in a topological semimetal, Nature Communications **11**, 6167 (2020). https://doi.org/10.1038/s41467-020-19850-2.

[24] R. Kubo, Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I, Journal of the Physical Society of Japan **12**, 570 (1957). https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570.

[25] K. F. Mak et al., Measurement of the optical conductivity of graphene, Physical Review Letters **101**, 196405 (2008). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.196405.

[26] M. Büttiker, Four-terminal phase-coherent conductance, Physical Review Letters **57**, 1761 (1986). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1761.

[27] J. Tworzydło et al., Sub-Poissonian shot noise in graphene, Physical Review Letters **96**, 246802 (2006). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.246802.

[28] N. D. Mermin and H. Wagner, Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models, Physical Review Letters **17**, 1133–1136 (1966). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133.

[29] T. Dietl, H. Ohno and F. Matsukura, Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, Physical Review B **63**, 195205 (2001). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205.

[30] Q.-Z. Wang, X. Liu, H.-J. Zhang, N. Samarth, S.-C. Zhang and C.-X. Liu, Quantum Anomalous Hall Effect in Magnetically Doped InAs/GaSb Quantum Wells, Physical Review Letters **113**, 147201 (2014). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.147201. Supplement: https://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.113.147201.

[31] L. Šmejkal, J. Sinova and T. Jungwirth, Beyond Conventional Ferromagnetism and Antiferromagnetism: A Phase with Nonrelativistic Spin and Crystal Rotation Symmetry, Physical Review X **12**, 031042 (2022). https://doi.org/10.1103/PhysRevX.12.031042.

[32] Z. Xiao, J. Zhao, Y. Li, R. Shindou and Z.-D. Song, Spin Space Groups: Full Classification and Applications, Physical Review X **14**, 031037 (2024). https://doi.org/10.1103/PhysRevX.14.031037.

[33] Y. Jiang, Z. Song, T. Zhu, Z. Fang, H. Weng, Z.-X. Liu, J. Yang and C. Fang, Enumeration of Spin-Space Groups: Toward a Complete Description of Symmetries of Magnetic Orders, Physical Review X **14**, 031039 (2024). https://doi.org/10.1103/PhysRevX.14.031039.

[34] J. Krempaský et al., Altermagnetic lifting of Kramers spin degeneracy, Nature **626**, 517–522 (2024). https://doi.org/10.1038/s41586-023-06907-7.

[35] S. Reimers et al., Direct observation of altermagnetic band splitting in CrSb thin films, Nature Communications **15**, 2116 (2024). https://doi.org/10.1038/s41467-024-46476-5.

[36] G. Yang et al., Three-dimensional mapping of the altermagnetic spin splitting in CrSb, Nature Communications **16**, 1442 (2025). https://doi.org/10.1038/s41467-025-56647-7.

[37] J. Song et al., Absence of magnetic order and magnetic fluctuations in $RuO_2$, Physical Review B **112**, 144444 (2025). https://doi.org/10.1103/cb99-6thg.

[38] Y. Liu, X. Chen, Y. Yu, J. Etxebarria, J. M. Perez-Mato and Q. Liu, Symmetry classification of magnetic orders using oriented spin space groups, Nature **652**, 869–873 (2026). https://doi.org/10.1038/s41586-026-10401-1.

[39] C. Lange, R. Jaeschke-Ubiergo, A. Chakraborty, X. H. Verbeek, L. Šmejkal, J. Sinova and A. Mook, Emergent Altermagnetism at Surfaces of Antiferromagnets: Full Symmetry Classification and Material Identification, Physical Review X **16**, 031066 (2026). https://doi.org/10.1103/6j6l-kb6x.

[40] S. Zeng and Y.-J. Zhao, Description of two-dimensional altermagnetism: Categorization using spin group theory, Physical Review B **110**, 054406 (2024). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.110.054406.

[41] J. Ye, Y. B. Kim, A. J. Millis, B. I. Shraiman, P. Majumdar and Z. Tešanović, Berry Phase Theory of the Anomalous Hall Effect: Application to Colossal Magnetoresistance Manganites, Physical Review Letters **83**, 3737–3740 (1999). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3737.

[42] M. Long, T. I. Weinberger, Z. Wu, M. F. Hansen, R. Tao, M. Shrestha, D. Graf, Y. Skourski, F. M. Grosche and A. G. Eaton, 3D bulk-resolved g-wave altermagnetic order parameter in CrSb, Nature **656**, 854–860 (2026). Published 26 August 2026. https://doi.org/10.1038/s41586-026-10902-z.

[43] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, Physical Review **108**, 1175–1204 (1957). https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175.

[44] B. D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunnelling, Physics Letters **1**, 251–253 (1962). https://doi.org/10.1016/0031-9163(62)91369-0.

[45] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes and M. H. Du, Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $LaFeAsO_{1-x}F_x$, Physical Review Letters **101**, 057003 (2008). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.057003.

[46] C. C. Tsuei et al., Pairing Symmetry and Flux Quantization in a Tricrystal Superconducting Ring of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Physical Review Letters **73**, 593–596 (1994). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.593.

[47] A. Pustogow et al., Constraints on the superconducting order parameter in $Sr_2RuO_4$ from oxygen-17 nuclear magnetic resonance, Nature **574**, 72–75 (2019). https://doi.org/10.1038/s41586-019-1596-2.

[48] A. Yu. Kitaev, Unpaired Majorana fermions in quantum wires, Physics–Uspekhi **44**, 131–136 (2001). https://arxiv.org/abs/cond-mat/0010440.

[49] N. Read and D. Green, Paired states of fermions in two dimensions with breaking of parity and time-reversal symmetries and the fractional quantum Hall effect, Physical Review B **61**, 10267–10297 (2000). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10267.

[50] R. M. Lutchyn, J. D. Sau and S. Das Sarma, Majorana Fermions and a Topological Phase Transition in Semiconductor-Superconductor Heterostructures, Physical Review Letters **105**, 077001 (2010). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.077001.

[51] L. Fu and C. L. Kane, Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator, Physical Review Letters **100**, 096407 (2008). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.096407.

[52] B. D. Woods, J. Chen, S. M. Frolov and T. D. Stanescu, Zero-energy pinning of topologically trivial bound states in multiband semiconductor-superconductor nanowires, Physical Review B **100**, 125407 (2019). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.125407.

[53] D. L. Martin, Specific Heat of Copper, Silver, and Gold below 30 K, Physical Review B **8**, 5357–5360 (1973); erratum **10**, 5239 (1974). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5357.

[54] G. K. White and R. J. Tainsh, Lorenz Number for High-Purity Copper, Physical Review **119**, 1869 (1960). https://doi.org/10.1103/PhysRev.119.1869.

[55] A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov, T. Nakama, and K. Yagasaki, Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100–1300 K, Measurement Science and Technology **12**, 264–272 (2001), Table 2. https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/3/304.

[56] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, Nature **438**, 197–200 (2005), Fig. 3(c–e). https://doi.org/10.1038/nature04233; author manuscript https://arxiv.org/abs/cond-mat/0509330.

[57] M. Long et al., Research data supporting "3D bulk-resolved g-wave altermagnetic order parameter in CrSb", University of Cambridge Apollo Repository (2026). Files `fig4b.csv` and `fig4c.csv`; CC BY 4.0. https://doi.org/10.17863/CAM.131869.

[58] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, Nature **438**, 201–204 (2005), Fig. 2a. https://doi.org/10.1038/nature04235; author manuscript https://arxiv.org/abs/cond-mat/0509355.

[59] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors, Science **306**, 1910–1913 (2004), Fig. 1A,B. https://doi.org/10.1126/science.1105514.

[60] P. Townsend and J. Sutton, Investigation by Electron Tunneling of the Superconducting Energy Gaps in Nb, Ta, Sn, and Pb, Physical Review **128**, 591 (1962). https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.591.

[61] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, Jr., and J. V. Waszczak, Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid, Physical Review Letters **62**, 214–216 (1989). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.214.

[62] N. E. Phillips, Heat Capacity of Aluminum between 0.1 K and 4.0 K, Physical Review **114**, 676 (1959), issue 3. https://doi.org/10.1103/PhysRev.114.676.