原子级薄半导体中的库仑相互作用与密度无关的激子散射过程

Henry Mittenzwey,[1,2,*] Andreas Knorr,[2] 和 Thorsten Deilmann[3]

[1] *Institut für Theoretische Physik und Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Gießen, 35392 Gießen, Germany*

[2] *Nichtlineare Optik und Quantenelektronik, Institut für Physik und Astronomie (IFPA), Technische Universität Berlin, 10623 Berlin, Germany*[3] *Institut für Festkörpertheorie, Universität Münster, 48149 Münster, Germany*(日期：2026年2月17日)

在研究激子、带电激子、双激子等库仑束缚的多体关联或更高阶关联动力学的量子动力学方法中，作为出发点的多体库仑哈密顿量的详细知识至关重要。本文推导并综述了原子级薄半导体中布洛赫电子之间库仑相互作用的二次量子化描述，并采用海森堡运动方程方法。重点讨论乌姆克拉普过程，以及包含所有局域场效应的介电屏蔽。本文建立了量子动力学中 *ab initio* 屏蔽方法与有效质量近似下少能带模型之间的联系，并讨论了影响激子能量景观和与密度无关的激子散射的所有重要库仑散射过程。

arXiv:2602.13763v1 [cond-mat.mes-hall] 14 Feb 2026

目录

I. 引言 1

II. 多体库仑相互作用哈密顿量 2
A. 形状因子的计算 B. 能带极值点展开 C. 小动量转移下形状因子的泰勒展开 5 6

III. 屏蔽 6
A. 微观屏蔽 B. 宏观屏蔽 1. 层状介质中的泊松方程 2. 屏蔽解析模型 7 10 12 13 16

IV. 激子与光学光谱 17

V. 库仑散射过程 21
A. 直接电子-空穴相互作用 小动量转移大动量转移 B. 电子 - 空穴交换相互作用 小动量转移 大动量转移 21 21 22 23 24 26

VI. 结论 27

致谢 28

A. 超胞哈密顿量 B. 周期晶格中的傅里叶变换 28
C. 参数 30

参考文献 31

I. 引言

本文回顾并讨论一种海森堡运动方程方法，用于处理薄层半导体中布洛赫电子之间经二次量子化的库仑相互作用。我们的理论为计算多体复合物提供了起点，例如未掺杂半导体中的激子 [1–3], 带电激子 [4–14], 双激子 [15–20]，以及强光场下的高阶关联 [21–26]，或重掺杂半导体在弱光场下的这些复合物 [27, 28] 及其量子动力学。在对电子-空穴对算符 [2, 29] 采用投影技术并进行二阶动力学控制截断 [30, 31]，后，有效质量近似下未掺杂极限中的激子动力学主要由激子-声子相互作用引起的非相干激子散射 [32–36]，以及与密度无关的非相干库仑散射所主导，例如谷间交换[37–40], 、德克斯特相互作用 [41–43] 或无序介导的相干谷间交换 [44]。近期的进展通过将第一性原理方法与量子动力学方法相结合，突破了有效质量近似的限制 [45–55]。

尽管许多教科书 [56–61]，涵盖了二次量子化的多体库仑相互作用，但通常并未从经典哈密顿量出发推导其形式，也未详细讨论乌姆克拉普过程，以及原子级薄半导体中局域场效应和微观屏蔽的起源。我们的方法可作为将最先进的第一性原理 方法与多体量子动力学结合起来的起点。

本文的组织结构如下：在第II节中，我们推导其最一般形式的多体库仑哈密顿量，其中

* henry.mittenzwey@uni-giessen.de

二次量子化，参见方程（29）：

$$\hat{H}_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda_1,\ldots\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{q}_\parallel,\\ \mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,s,s',n_1,\ldots n_4,\\ \mathbf{G}''_\parallel|_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel\in 1\text{st BZ}},\\ \mathbf{G}'''_\parallel|_{\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'''_\parallel\in 1\text{st BZ}}} \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(t,t') \times \overline{\Upsilon}^{\lambda_1,\lambda_4,s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel} \overline{\Upsilon}^{\lambda_2,\lambda_3,s'}_{\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel}$$
$$\times\Big(\hat{a}^{\dagger s,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel}(t)\hat{a}^{\dagger s',n_2}_{\lambda_2,\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'''_\parallel}(t')\hat{a}^{s',n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}'_\parallel}(t')\hat{a}^{s,n_4}_{\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel}(t) + \delta^{\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel}_{\lambda_2,\lambda_4}\delta_{\mathbf{G}''_\parallel,\mathbf{G}'''_\parallel}\delta^{n_2,n_4}_{s,s'}\delta(t-t') \times \hat{a}^{\dagger s,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel}(t)\hat{a}^{s',n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}'_\parallel}(t)\Big), \quad (1)$$

包括所有可能的库仑散射过程 $(\hat{a}^\dagger_1\hat{a}^\dagger_2\hat{a}_3\hat{a}_4)$、局域场效应 $(\mathbf{G}_\parallel, \mathbf{G}'_\parallel)$ 和乌姆克拉普过程 $(\mathbf{G}''_\parallel, \mathbf{G}'''_\parallel)$，并采用屏蔽的量子限域库仑势 $V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(t,t')$（参见式 (4)）、（约化）布洛赫形状因子 $\Upsilon^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel}$（参见式 (30)），以及湮灭（产生）算符 $\hat{a}^{(\dagger)s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}$，其中能带为 λ、面内准动量为 $\mathbf{k}_\parallel$、自旋为 s、限域量子数为 n。

在第III节中，我们讨论屏蔽的概念。首先，我们在第IIIA节中给出量子限域库仑势的微观模型 $V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(\omega,\omega')$，cf. Eq. (89):

$$V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(\omega,\omega') = \sum_{G_z,G'_z} \left(\varepsilon^{-1}_{\text{mic}}\right)_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,G_z,G'_z}(\omega,\omega') F^{n_1,n_4}_{G_z} F^{n_2,n_3}_{-G'_z} \times V^{\text{trunc}}_{0,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel,G'_z}, \quad (2)$$

采用随机相位近似下的从头算超胞计算，得到三维微观电介质函数 $\varepsilon_{\text{mic},\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega,-\omega')$，参见方程（第一性原理超胞计算，参见方程（83）：

$$\varepsilon_{\text{mic},\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega,-\omega') = 2\pi\delta(\omega-\omega')\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - 2\pi\delta(\omega-\omega')V_{0,\mathbf{q}+\mathbf{G}} \times \sum_{\lambda,\lambda',\mathbf{k}} \frac{\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G},\mathbf{k}} \overline{\Upsilon}^{\lambda',\lambda,s}_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G}'} \left(f^s_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f^s_{\lambda',\mathbf{k}}\right)}{\tilde{E}^s_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \tilde{E}^s_{\lambda',\mathbf{k}} + \hbar\omega + \mathrm{i}\hbar\gamma}, \quad (3)$$

采用重整化单粒子色散 $E^s_{\lambda,\mathbf{k}}$ 和费米分布 $f^s_{\lambda,\mathbf{k}}$；其次，回顾一种解析的宏观方法（第 IIIB 节）：在无局域场的情况下（$\mathbf{G}_\parallel = \mathbf{G}'_\parallel = \mathbf{0}$），对于具有衬底和上覆层的层状介电环境，在静态（即无记忆）极限（$\omega = \omega' = 0$）下，量子限域库仑势 $V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(\omega,\omega') \to V_{\mathbf{q}_\parallel}$ 可表示为

$$V_{\mathbf{q}_\parallel} = \frac{e^2}{2\mathcal{A}\epsilon_0\epsilon_{\text{M}}|\mathbf{q}_\parallel|} \frac{\gamma_- + \delta_+ - \gamma_+ e^{|\mathbf{q}_\parallel|d} - \delta_- e^{-|\mathbf{q}_\parallel|d}}{\delta_- e^{-|\mathbf{q}_\parallel|d} - \gamma_+ e^{|\mathbf{q}_\parallel|d}}. \quad (4)$$

在第IV节中，我们推导 COHSEX 近似和塔姆-丹科夫近似下的贝特-萨尔皮特方程，参见方程（124）：

$$\left(E_{c,\mathbf{q}} - E_{v,\mathbf{q}} + \Sigma^{\text{H}}_{v,c,\mathbf{q}} + \Sigma^{\text{COH}}_{v,\mathbf{q}} + \Sigma^{\text{SEX}}_{c,\mathbf{q}}\right)\Phi_{\mu,v,c,\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q}',v',c'} \left(K^{\text{dir}\ v',c',\mathbf{q}'}_{\text{eh}\ v,c,\mathbf{q}} + K^{\text{exch}\ v',c',\mathbf{q}'}_{\text{eh}\ v,c,\mathbf{q}}\right)\Phi_{\mu,v',c',\mathbf{q}'} = E_\mu \Phi_{\mu,v,c,\mathbf{q}}, \quad (5)$$

对于激子能量 E_μ 和激子波函数 $\Phi_{\mu,v,c,\mathbf{q}}$，其定义覆盖整个布里渊区；以及其少能带有效质量形式——万尼尔方程，参见方程（131）：

$$\left(\tilde{E}^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{gap}} + \frac{\hbar^2\mathbf{q}^2}{2m^{\xi,\xi'}_{\text{r},s,s'}}\right)\varphi^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}} - \sum_{\mathbf{q}'} K^{\text{dir}\ \xi,\xi',s,s'}_{\text{eh}\ \mathbf{q}'}\varphi^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}-\mathbf{q}'} = E^{\xi,\xi',s,s'}_\mu \varphi^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}}, \quad (6)$$

对于激子能量 $E^{\xi,\xi',s,s'}_\mu$、以及激子波函数 $\varphi^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}}$，这些量针对高对称点 ξ (ξ') 附近的空穴（电子）定义，用以描述库仑束缚电子-空穴对，即激子，并讨论它们在光吸收光谱中的特征。

在第 VA 节（直接电子-空穴相互作用 $\hat{a}^{\dagger s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{\dagger s'}_{\lambda',\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{s'}_{\lambda',\mathbf{k}'_\parallel}\hat{a}^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}$，其中 $\lambda \neq \lambda'$）和第 VB 节（电子-空穴交换相互作用 $\hat{a}^{\dagger s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{\dagger s'}_{\lambda,\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{s'}_{\lambda',\mathbf{k}'_\parallel}\hat{a}^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}$，其中 $\lambda \neq \lambda'$），我们剖析了式 (1) 所述的、超出有效质量双带模型中万尼尔方程范畴的多体库仑散射过程的所有贡献；这些贡献对与密度无关极限下的激子量子动力学十分重要。

II. 多体库仑相互作用哈密顿量

库仑规范下的经典电子-电子库仑相互作用哈密顿量为 [62]:

$$H_{\text{Coul}} = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3r\, \rho(\mathbf{r},t)\phi(\mathbf{r},t), \quad (7)$$

其中，$\rho(\mathbf{r},t) = \sum_i q_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(t))$ 是电荷为 $q_i = -e$、位置为 $\mathbf{r}_i(t)$ 的第 i 个电子的电子电荷密度，而 $\phi(\mathbf{r},t)$ 是电子-电子库仑势，它满足广义泊松方程：

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \int \mathrm{d}^3r'\,\mathrm{d}t'\,\epsilon(\mathbf{r},\mathbf{r}',t,t')\nabla_{\mathbf{r}'}\phi(\mathbf{r}',t') = -\frac{1}{\epsilon_0}\rho(\mathbf{r},t). \quad (8)$$

其中，$\epsilon(\mathbf{r},\ \mathbf{r}',\ t,\ t')$ 是相对的空间和时间非局域背景介电率，涵盖介电环境和薄半导体本身。方程（8）的解可以用格林函数 $G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}',\ t,\ t')$ 表示：

$$\phi(\mathbf{r},t)=\int \mathrm{d}^3r'\,\mathrm{d}t'\,G(\mathbf{r},\mathbf{r}',t,t')\rho(\mathbf{r}',t'). \tag{9}$$

将其代入哈密顿量，可得：

$$H_{\mathrm{Coul}}=\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3r\,\mathrm{d}^3r'\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,\rho(\mathbf{r},t)G(\mathbf{r},\mathbf{r}',t,t')\rho(\mathbf{r}',t'). \tag{10}$$

量子化的电子电荷密度 $\rho(\mathbf{r}\ t)\ \rightarrow\hat{}\rho(\mathbf{r}\ t)$ 表示为 [63]：

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(\mathbf{r},t)=&-e\int \mathrm{d}^3r'\,\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}',t)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\hat{\Psi}(\mathbf{r}',t)\\ =&-e\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r},t)\hat{\Psi}(\mathbf{r},t),\end{aligned} \tag{11}$$

其中，$\hat{}\Psi(\mathbf{r}\ t)$ 是相应的费米子薛¨定谔场算符，在受约束系统 [64–67] 中满足费米子等时对易关系：

$$\begin{aligned}\left[\hat{\Psi}(\mathbf{r},t),\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}',t')\right]_{+}&=\hat{\Psi}(\mathbf{r},t)\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}',t')+\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}',t')\hat{\Psi}(\mathbf{r},t)\\ &=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t').\end{aligned} \tag{12}$$

下文中，令 $\mathbf{r}=\begin{pmatrix}\mathbf{r}_{\parallel}&z\end{pmatrix}^{\top}$，其中 $\mathbf{r}\parallel(z)$ 分别表示面内（面外）坐标。场算符在单粒子态中展开：

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}_{\parallel},z,t)=\sum_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel},s,n}\psi^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel})\chi_s\zeta_n(z)\hat{a}^{s,n}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}}(t), \tag{13}$$

其中：

$$\psi^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel})=\frac{1}{\sqrt{\mathcal{A}}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}}u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}) \tag{14}$$

是布洛赫函数，其晶格周期布洛赫因子为 $u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}\parallel)$，描述二维周期晶格中能带 λ和面内动量$\mathbf{k}\parallel$ 对应的电子；动量取自第一布里渊区（BZ），归一化面积为 $\mathcal{A}$，并采用玻恩–冯·卡门边界条件 [68]。在满足周期规范条件 $\psi^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G}_{\parallel}}=\psi^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}}$ [69–71]，时，对 $u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}\parallel}=\sum\ {}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_{\parallel}\cdot\parallel}u^{s}_{\lambda}$ $(\mathbf{r})\ \mathbf{G}\parallel\mathbf{e}_{\mathbf{r},\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G}\parallel}$ 作傅里叶展开，还可得到以下表达式：

$$\psi^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel})=\frac{1}{\sqrt{\mathcal{A}}}\sum_{\mathbf{G}_{\parallel}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G}_{\parallel})\cdot\mathbf{r}_{\parallel}}u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G}_{\parallel}}. \tag{15}$$

因此，与自由电子不同，布洛赫电子并不具有单一动量，而是被描述为一个波包，即多个平面波的叠加，这些平面波的动量为 $\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G}\parallel$，并由倒易空间中相应的布洛赫因子加权 $u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G}\parallel}$。此外，在式（13）中，$\chi_s$ 是沿 z方向的自旋角动量算符的本征函数 $S_z=\frac{\hbar}{2}\sigma_z$，其对应的泡利矩阵为 σ_z，归一化条件为 $\bar{\chi}_s\cdot\chi_{s'}=\delta_{s,s'}$，而 $\zeta_n(z)$ 是沿 z方向、限域量子数为n的限域函数。 $a^{(\dagger)s}_{\lambda}{}^{n},\mathbf{k}\parallel(t)$ 是湮灭（产生）算符，其对易关系由式（12）给出：

$$\left[\hat{a}_i(t),\hat{a}^{\dagger}_j(t')\right]=\delta_{i,j}\delta(t-t'). \tag{16}$$

式（13）中的因子分解是一种准介观假设，假定面内、面外和自旋贡献彼此可分离。需要指出的是，这只是一种用于简化符号表示的近似。在附录 A 中，我们展示了一种精确方法，该方法能够纳入通过超胞进行 第一性原理 计算获得的布洛赫函数。还需指出，全文采用约化区方案，即准动量或晶体动量 $\mathbf{k}\parallel$ 始终限制在第一布里渊区内。经过二次量子化 $H_{\mathrm{Coul}}\ \rightarrow\ H_{\mathrm{Coul}}$并对出现的算符乘积进行正规排序后，式（10）可写为：

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{Coul}}=&\frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda_1,\ldots\lambda_4,\\ \mathbf{k}_{\parallel,1},\ldots\mathbf{k}_{\parallel,4},\\ s_1,\ldots s_4,\\ n_1,\ldots n_4}}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,\frac{e^2}{\mathcal{A}^2}\int \mathrm{d}^2r_{\parallel}\,\mathrm{d}^2r'_{\parallel}\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z'\\ &\times G(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}'_{\parallel},z,z',t,t')\left(\bar{\chi}_{s_1}\cdot\chi_{s_4}\right)\left(\bar{\chi}_{s_2}\cdot\chi_{s_3}\right)\\ &\times\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{k}_{\parallel,1}-\mathbf{k}_{\parallel,4})\cdot\mathbf{r}_{\parallel}}u^{*s_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel,1}}(\mathbf{r}_{\parallel})u^{s_4}_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel,4}}(\mathbf{r}_{\parallel})\zeta^{*}_{n_1}(z)\zeta_{n_4}(z)\\ &\times\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{k}_{\parallel,2}-\mathbf{k}_{\parallel,3})\cdot\mathbf{r}'_{\parallel}}u^{*s_2}_{\lambda_2,\mathbf{k}_{\parallel,2}}(\mathbf{r}'_{\parallel})u^{s_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}_{\parallel,3}}(\mathbf{r}'_{\parallel})\zeta^{*}_{n_2}(z')\zeta_{n_3}(z')\\ &\times\Big(\hat{a}^{\dagger}{}^{s_1,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel,1}}(t)\hat{a}^{\dagger}{}^{s_2,n_2}_{\lambda_2,\mathbf{k}_{\parallel,2}}(t')\hat{a}^{s_3,n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}_{\parallel,3}}(t')\hat{a}^{s_4,n_4}_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel,4}}(t)\\ &+\delta^{\mathbf{k}_{\parallel,2},\mathbf{k}_{\parallel,4}}_{\lambda_2,\lambda_4}\delta^{n_2,n_4}_{s_2,s_4}\delta(t-t')\hat{a}^{\dagger}{}^{s_1,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel,1}}(t)\hat{a}^{s_3,n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}_{\parallel,3}}(t')\Big).\end{aligned} \tag{17}$$

我们将库仑格林函数$G(\mathbf{r}\parallel,\ \mathbf{r}'_{\parallel},\ z,\ z',\ t,\ t')$ 展开为其傅里叶分量[72–74]：

$$\begin{aligned}G(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}'_{\parallel},z,z',t,t')=&\frac{1}{\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{q}_{\parallel},\mathbf{G}_{\parallel},\mathbf{G}'_{\parallel}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}_{\parallel}+\mathbf{G}_{\parallel})\cdot\mathbf{r}_{\parallel}}\\ &\times G_{\mathbf{q}_{\parallel},\mathbf{G}_{\parallel},\mathbf{G}'_{\parallel}}(z,z',t,t')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}_{\parallel}+\mathbf{G}'_{\parallel})\cdot\mathbf{r}'_{\parallel}},\end{aligned} \tag{18}$$

其中，$\mathbf{q}\parallel$ 是第一布里渊区内的动量，$\mathbf{G}\parallel$ 和 $\mathbf{G}'_{\parallel}$ 是面内倒格矢。此处，对所有倒格矢 $\mathbf{G}\parallel$ 和 $\mathbf{G}'_{\parallel}$ 求和，以涵盖整个倒格子。对 $\mathbf{q}\parallel$ 的限制源于要求满足晶格周期性：$G(\mathbf{r}\parallel+\mathbf{R}\parallel,\mathbf{r}'_{\parallel}+\mathbf{R}\parallel,z,z',t,t')\ !=G(\mathbf{r}\parallel,\mathbf{r}'_{\parallel},z,z',t,t')$。在傅里叶空间中，也有：$G_{\mathbf{q}_{\parallel}+\mathbf{G}''_{\parallel},\mathbf{G}\parallel,\mathbf{G}'_{\parallel}}(z,z',t,t')\ =$

$G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel}(z,z',t,t')$。方程（18）中的傅里叶展开涵盖了所有 $\mathbf{G}_\parallel \neq \mathbf{G}'_\parallel$ [72, 75]对应的微观局域场效应，其显式计算需要采用第一性原理方法 [74–83]。这些局域场效应源于晶胞内电荷分布的空间变化，其尺度约为晶格常数；对于常见的过渡金属二硫属化物单层，该晶格常数约为 0.3 纳米 [84]或更小，远小于约 1 纳米的激子玻尔半径。从严格的理论观点来看，这些效应是消除不需要的自由度 [85–87], 的结果，即更深的价带/芯能带或特定的量子力学层级应变，稍后将对此进行讨论。

为说明宏观与微观（即局域场）之间的区别，我们在晶格矢量 $\mathbf{R}_\parallel$ 和 $\mathbf{R}'_\parallel$ 的尺度上，对晶胞面积 $\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}$ 进行平均：

$$
\begin{aligned}
&G(\mathbf{R}_\parallel,\mathbf{R}'_\parallel,z,z',t,t')\\
&=\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int \mathrm{d}^2r_\parallel \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int \mathrm{d}^2r'_\parallel\, G(\mathbf{r}_\parallel+\mathbf{R}_\parallel,\mathbf{r}_\parallel+\mathbf{R}'_\parallel,z,z',t,t')\\
&=\frac{1}{\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel} G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z,z',t,t')\\
&\quad\times\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\mathrm{d}^2r_\parallel\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel)\cdot(\mathbf{r}_\parallel+\mathbf{R}_\parallel)}\\
&\quad\times\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\mathrm{d}^2r'_\parallel\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel)\cdot(\mathbf{r}'_\parallel+\mathbf{R}'_\parallel)}\\
&=\frac{1}{\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel} G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z,z',t,t')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}_\parallel\cdot(\mathbf{R}_\parallel-\mathbf{R}'_\parallel)}\\
&\quad\times\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\mathrm{d}^2r_\parallel\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel)\cdot\mathbf{r}_\parallel}\\
&\quad\times\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\mathrm{d}^2r'_\parallel\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel)\cdot\mathbf{r}'_\parallel},
\end{aligned}
\tag{19}
$$

其中最后一步用到了 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{R}_\parallel}=1$。假设 $|\mathbf{q}_\parallel|\ll|\mathbf{G}_\parallel|$，即可计算空间积分：

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\mathrm{d}^2r_\parallel\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel)\cdot\mathbf{r}_\parallel}&\approx\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\mathrm{d}^2r_\parallel\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel}\\
&=\delta_{\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{0}},
\end{aligned}
\tag{20}
$$

因为 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel}$ 在晶胞内变化迅速。综上，我们得到：

$$
\begin{aligned}
G(\mathbf{R}_\parallel,\mathbf{R}'_\parallel,z,z',t,t')&=\frac{1}{\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0}}(z,z',t,t')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}_\parallel\cdot(\mathbf{R}_\parallel-\mathbf{R}'_\parallel)}\\
&\equiv G(\mathbf{R}_\parallel-\mathbf{R}'_\parallel,z,z',t,t').
\end{aligned}
\tag{21}
$$

因此，宏观库仑格林函数$G(\mathbf{R}_\parallel,\mathbf{R}'_\parallel,z,z',t,t')$，即对微观格林函数$G(\mathbf{r}_\parallel,\mathbf{r}'_\parallel,z,z',t,t')$的晶胞取平均，不再包含任何局域场，而仅依赖于空间距离。由式(21)，傅里叶空间中的宏观极限——不要与极限$\mathbf{q}_\parallel\to 0$ 相混淆——可确定为$G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0}}(z,z')$。

利用方程（18）中的微观库仑格林函数，我们得到：

$$
\begin{aligned}
\hat{H}_{\mathrm{Coul}}=\frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda_1,\dots\lambda_4,\\ \mathbf{k}_{\parallel 1},\dots\mathbf{k}_{\parallel 4},\\ \mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,s,s',\\ n_1,\dots n_4}}&\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(t,t')\\
&\times\Upsilon^{\lambda_1,\lambda_4,s}_{\mathbf{k}_{\parallel 1},\mathbf{k}_{\parallel 4},\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel}\Upsilon^{\lambda_2,\lambda_3,s'}_{\mathbf{k}_{\parallel 2},\mathbf{k}_{\parallel 3},-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'_\parallel}\\
&\times\Big(\hat{a}^{\dagger s,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel 1}}(t)\hat{a}^{\dagger s',n_2}_{\lambda_2,\mathbf{k}_{\parallel 2}}(t')\hat{a}^{s',n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}_{\parallel 3}}(t')\hat{a}^{s,n_4}_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel 4}}(t)\\
&+\delta^{\mathbf{k}_{\parallel 2},\mathbf{k}_{\parallel 4}}_{\lambda_2,\lambda_4}\delta^{n_2,n_4}_{s,s'}\delta(t-t')\hat{a}^{\dagger s,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel 1}}(t)\hat{a}^{s',n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}_{\parallel 3}}(t')\Big),
\end{aligned}
\tag{22}
$$

其中形状因子定义如下：

$$
\Upsilon^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{q}_\parallel}=\frac{1}{\mathcal{A}}\int\mathrm{d}^2r_\parallel\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{k}_\parallel-\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel)\cdot\mathbf{r}_\parallel}u^{*s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel)u^{s}_{\lambda',\mathbf{k}'_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel),
\tag{23}
$$

并将包含所有局域场贡献$\mathbf{G}$和$\mathbf{G}'_\parallel$ 的时间非局域量子限域库仑电势识别为：

$$
\begin{aligned}
&V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(t,t')\\
&\quad=\frac{e^2}{\mathcal{A}}\int\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z'\,\zeta^*_{n_1}(z)\zeta_{n_4}(z)\zeta^*_{n_2}(z')\zeta_{n_3}(z')\\
&\qquad\times G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z,z',t,t').
\end{aligned}
\tag{24}
$$

请注意，式（22）中的库仑哈密顿量同样假设，直接电子-空穴过程（$\hat{a}^\dagger_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel 1}}\hat{a}^\dagger_{\lambda',\mathbf{k}_{\parallel 2}}\hat{a}_{\lambda',\mathbf{k}_{\parallel 3}}\hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel 4}}$, $\lambda\neq\lambda'$）和电子-空穴交换过程（$\hat{a}^\dagger_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel 1}}\hat{a}^\dagger_{\lambda',\mathbf{k}_{\parallel 2}}\hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}_{\parallel 3}}\hat{a}_{\lambda',\mathbf{k}_{\parallel 4}}$, $\lambda\neq\lambda'$）均采用屏蔽库仑相互作用。在完全的微观处理下，交换贡献不受屏蔽，而直接贡献则受到屏蔽[74, 78]。然而，在约化的少能带模型中，通过材料自身的介电函数对交换相互作用进行屏蔽是必要的[88]，，因为与所有其他能带之间的相互作用都被忽略了。同样地，如果存在任何衬底/上覆层材料，交换贡献也必须考虑介电环境所产生的屏蔽[89, 90]。因此，在少能带模型中，就屏蔽而言，可以用相同的方式处理交换相互作用和直接相互作用。这样，我们以轻微低估为代价，避免了对交换相互作用强度的过高估计，因为如果使用完整的介电函数，就会重复计算以下能带的影响：

这些能带在少能带模型中被视为活跃能带。我们注意到，例如在过渡金属二硫族化合物中，交换效应相对较小。

A. 形状因子的计算

将式（23）中的空间积分在非周期晶格的各个晶胞上展开 [58]:

$$\Upsilon^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel} = \frac{1}{\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{R}_\parallel} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{k}_\parallel-\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel)\cdot\mathbf{R}_\parallel} \times \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{k}_\parallel-\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}_\parallel)\cdot\mathbf{r}} u^{*s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) u^{s}_{\lambda',\mathbf{k}'_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel), \tag{25}$$

计算晶格求和:

$$\sum_{\mathbf{R}_\parallel} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{k}_\parallel-\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel)\cdot\mathbf{R}_\parallel} = \mathcal{N}\sum_{\mathbf{G}''_\parallel} \delta_{\mathbf{G}''_\parallel,\mathbf{k}_\parallel-\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel}, \tag{26}$$

其中，$\mathcal{N}$是晶胞总数，每个晶胞的面积为 $\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}$；将布洛赫因子作傅里叶展开如下:

$$u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) = \sum_{\mathbf{G}_\parallel} u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel}, \tag{27}$$

其满足布洛赫函数的周期规范条件：$\psi^{s}_{\lambda,\ \mathbf{k}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel} = \psi^{s}_{\lambda,\ \mathbf{k}_\parallel}$ [69–71], 形状因子可表示为:

$$\Upsilon^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel} = \sum_{\mathbf{G}''_\parallel,\mathbf{G}_{\parallel 1},\mathbf{G}_{\parallel 2}} u^{*s}_{\lambda,\mathbf{k}'_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel,-\mathbf{G}_{\parallel 1}} u^{s}_{\lambda',\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{G}_{\parallel 2}} \times \delta_{\mathbf{G}''_\parallel,\mathbf{k}_\parallel-\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel}\delta_{\mathbf{G}''_\parallel,\mathbf{G}_\parallel+\mathbf{G}_{\parallel 1}+\mathbf{G}_{\parallel 2}}. \tag{28}$$

这一表达式常用于显式的 DFT/GW 方法中 [70, 91, 92], , 因为它基于完整的倒空间表述。这里，第一个克罗内克δ函数确保在对哈密顿量中的 $\mathbf{k}'_\parallel+$ 求和后，$\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel \in 1$ 落在布里渊区内；第二个克罗内克δ函数则确保整个散射过程满足动量守恒。在更广义的分类中，我们将 $\mathbf{G}_\parallel=\mathbf{G}''_\parallel=\mathbf{0}$ 的过程称为正常过程，参见图 1(a)；将 $\mathbf{G}_\parallel \neq \mathbf{0} \neq \mathbf{0}$ 或 $\mathbf{G}''_\parallel \neq \mathbf{0} \neq \mathbf{0}$ 的过程称为乌姆克拉普过程，参见图 1(b)。这意味着，即使某个过程中的 $\mathbf{k}'_\parallel+\mathbf{q}_\parallel \in 1$ 落在布里渊区内，只要库仑势$V_{\mathbf{q}_\parallel}$的自变量中包含非零倒格矢 $\mathbf{G}_\parallel$，$\mathbf{G}_\parallel$，$\mathbf{G}'_\parallel$，该过程仍被归类为乌姆克拉普过程，参见图 1(b)。我们对乌姆克拉普过程的定义与参考文献 [57, 92, 93] 中的定义十分相似，但不同于教科书 [56, 58, 59, 94],中通常采用的较狭义定义；后者仅将 $\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel \notin 1$ 不在布里渊区内的过程归为乌姆克拉普过程，即 $\mathbf{G}''_\parallel \neq \mathbf{0}\neq\mathbf{0}$ 的过程。然而，即使是判断某个过程是否属于乌姆克拉普过程这一分类

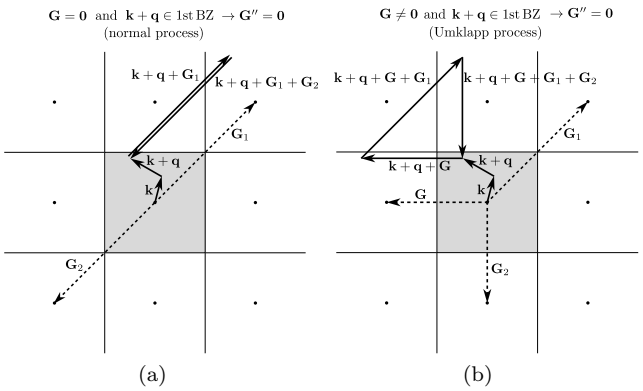


图 1. 倒格矢$\mathbf{G}''$为零时的正常过程（a）和 Umklapp 过程（b），以一个正方晶格为例。

在标准的狭义定义中也存在一定的任意性，也就是说，同一过程$\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel$会因布里渊区的具体选取而被归类为乌姆克拉普过程或非乌姆克拉普过程。因此，散射矩阵元的大小，即布洛赫形状因子$\Upsilon^{\lambda,\ \lambda',\ s\ \mathbf{k}_\parallel,\ \mathbf{k}'_\parallel,\ \mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel}$，并不取决于$\mathbf{G}''_\parallel$（它源自式（26）中的晶格求和），这与$\mathbf{G}_\parallel$（它源自式（18）中的傅里叶变换）不同。归根结底，这只是一种分类。重要的是，这种描述涵盖所有可能的过程，而不是它们被如何命名。

所得哈密顿量为:

$$\hat{H}_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda_1,\ldots\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{q}_\parallel,\\ \mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,s,s',n_1,\ldots n_4,\\ \mathbf{G}''_\parallel|_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel\in 1\mathrm{st\ BZ}},\\ \mathbf{G}'''_\parallel|_{\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'''_\parallel\in 1\mathrm{st\ BZ}}}} \int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\, V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(t,t') \times \overline{\Upsilon}^{\lambda_1,\lambda_4,s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel}\overline{\Upsilon}^{\lambda_2,\lambda_3,s'}_{\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel} \times\Big(\hat{a}^{\dagger s,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel}(t)\hat{a}^{\dagger s',n_2}_{\lambda_2,\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'''_\parallel}(t')\hat{a}^{s',n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}'_\parallel}(t')\hat{a}^{s,n_4}_{\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel}(t) + \delta^{\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel}_{\lambda_2,\lambda_4}\delta_{\mathbf{G}''_\parallel,\mathbf{G}'''_\parallel}\delta^{n_2,n_4}_{s,s'}\delta(t-t') \times\hat{a}^{\dagger s,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel}(t)\hat{a}^{s',n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}'_\parallel}(t')\Big), \tag{29}$$

其中:

$$\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel} = \sum_{\mathbf{G}_\parallel} u^{*s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel} u^{s}_{\lambda',\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{G}_\parallel}, \tag{30}$$

是约化形状因子。在图2中，我们示意性地描绘了式（29）所描述的散射过程。

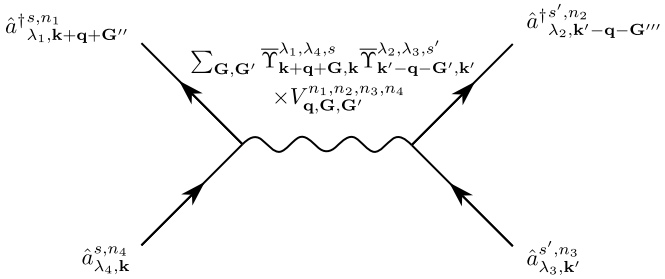


图2. 式（29）所描述的库仑散射过程示意图。

请注意，在标准 BSE 核的计算中[78, 95]，，只会出现$\mathbf{G}_\parallel$ 和$\mathbf{G}'_\parallel$，它们源自式（18）中的傅里叶变换，而$\mathbf{G}''_\parallel$ 和$\mathbf{G}'''_\parallel$则源自对式（26）中的晶格求和进行显式求值，这一步通常只被隐式地完成。

此外，我们注意到，尽管式（29）和图2表面上显示的情况并非如此，但涉及 $\mathbf{G}''_\parallel \neq \mathbf{G}'''_\parallel$ 的多体散射过程并不违反实际的动量守恒，因为布洛赫电子的准动量并不等于裸电子的动量。

在下文中，我们忽略由正规序处理产生的单粒子贡献，因为它们表示恒定的能量偏移；在求解海森堡运动方程时，这些偏移会相互抵消。

此外，从现在起，我们隐式地采用较狭义的含义来处理描述乌姆克拉普过程的倒格矢$\mathbf{G}''_\parallel$ 和 $\mathbf{G}'''_\parallel$，这种做法在文献中很常见，并省略对它们的求和。如前所述，这样做是安全的，因为矩阵元不依赖于这些特定的倒格矢$\mathbf{G}''_\parallel$ 和 $\mathbf{G}'''_\parallel$。

B. 能带极值点附近的展开

我们将动量在记作 ξ 的能带极值点附近展开；对于过渡金属二硫属化物，即高对称点$\mathbf{K}^\xi$:

$$\mathbf{k}_\parallel \to \mathbf{k}_\parallel + \mathbf{K}^\xi, \qquad \mathbf{k}'_\parallel \to \mathbf{k}'_\parallel + \mathbf{K}^{\xi'}. \tag{31}$$

其中 $\xi = \Gamma,\ K,\ K',\ \Lambda,\ \Lambda'$，且 $\mathbf{K}^\Gamma = \mathbf{0}$。第一布里渊区内的动量转移$\mathbf{q}_\parallel$ 也可以在能带极值点附近展开:

$$\mathbf{q}_\parallel \to \mathbf{q}_\parallel + \mathbf{K}^{\xi''}. \tag{32}$$

于是，布洛赫因子可写为:

$$u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel} \to u^{s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{K}^\xi} \equiv u^{\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}, \tag{33}$$

其中 $u^{\xi,\ s}_{\lambda,\ \mathbf{k}_\parallel}$ 是对谷 ξ附近的小动量$\mathbf{k}_\parallel$ 有效的布洛赫因子。相应地，谷

展开后的布洛赫因子为:

$$\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel} = \sum_{\mathbf{G}_\parallel} u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel} u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}'_\parallel,\mathbf{G}_\parallel}. \tag{34}$$

由此得到的哈密顿量为:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda_1,\ldots\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel,\\ \mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,\\ s,s',\xi,\xi',\xi'',n_1,\ldots n_4,}} \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(t,t') \\ \times \overline{\Upsilon}^{\lambda_1,\lambda_4,\xi+\xi'',\xi,s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel} \overline{\Upsilon}^{\lambda_2,\lambda_3,\xi'-\xi'',\xi',s'}_{\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'_\parallel,\mathbf{k}'_\parallel} \\ \times \hat{a}^{\dagger\xi+\xi'',s,n_1}_{\lambda_1,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}''_\parallel}(t) \hat{a}^{\dagger\xi'-\xi'',s',n_2}_{\lambda_2,\mathbf{k}'_\parallel-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}'''_\parallel}(t') \hat{a}^{\xi',s',n_3}_{\lambda_3,\mathbf{k}'_\parallel}(t') \hat{a}^{\xi,s,n_4}_{\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel}(t).\end{aligned} \tag{35}$$

这里，为简洁起见，我们记作： $\xi - \xi' \equiv \mathbf{K}^\xi - \mathbf{K}^{\xi'}$。

C. 小动量转移下形状因子的泰勒展开

小动量转移时，约化形状因子的泰勒展开$\mathbf{q}_\parallel$ 为:

$$\begin{aligned}&\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel} \\ &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel\, u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel} u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \\ &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel \left(\left(1 + \mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel} + \frac{1}{2}\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel}\right) \right.\right. \\ &\left.\left. \times \left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel}\right) + \mathcal{O}((\mathbf{q}_\parallel)^3) \right) u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel} u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel).\end{aligned} \tag{36}$$

我们考虑到二阶项:

$$\begin{aligned}&\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel} \\ &\approx \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel\, u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel} u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \\ &+ \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel \left(\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel}\right) u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel} u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \\ &- \frac{1}{2}\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel \left(\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel}\right) u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel} \\ &\qquad \times \left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel}\right) u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel).\end{aligned} \tag{37}$$

在最后一项中，我们假设$\mathbf{k}_\parallel$ 处边界项为零，并忽略产生/湮灭算符对$\mathbf{k}_\parallel$的导数，从而将动量导数移至第二个布洛赫因子上。插入一个单位矩阵

在适当情况下，我们得到：

$$
\begin{aligned}
&\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel} \\
&\quad\approx \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel\, u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel} u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \\
&+\sum_{\lambda''}\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel \left(\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel}\right) u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel)\right) u^{\xi,s}_{\lambda'',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \\
&\quad\times\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r'_\parallel\, u^{*\xi,s}_{\lambda'',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}'_\parallel)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}'_\parallel} u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}'_\parallel) \\
&\quad-\frac{1}{2}\sum_{\lambda'',\lambda'''}\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel \left(\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel}\right) u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel)\right) \\
&\qquad\qquad\times u^{\xi,s}_{\lambda'',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel) \\
&\quad\times\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r'_\parallel\, u^{*\xi,s}_{\lambda'',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}'_\parallel)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}_\parallel\cdot\mathbf{r}'_\parallel} u^{\xi,s}_{\lambda''',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}'_\parallel) \\
&\times\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r''_\parallel\, u^{*\xi,s}_{\lambda''',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}''_\parallel)\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\nabla_{\mathbf{k}_\parallel}\right) u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}''_\parallel).
\end{aligned}
\tag{38}
$$

通过确定：

$$
\mathbf{d}^{\lambda,\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel} = -\mathrm{i}e\frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel\, u^{*\xi,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel)\nabla_{\mathbf{k}_\parallel} u^{\xi',s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel),
\tag{39}
$$

¯这构成了 $\lambda'=\lambda$的偶极矩阵元，而 $\lambda'=\lambda$ [96–98], 的贝里联络可写为：

$$
\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel} \approx \overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel}
\tag{40}
$$

$$
-\frac{\mathrm{i}}{e}\sum_{\lambda''}\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\mathbf{d}^{\lambda,\lambda'',\xi,\xi,s}_{\mathbf{k}_\parallel}\right)\overline{\Upsilon}^{\lambda'',\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel}
\tag{41}
$$

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{2e^2}\sum_{\lambda'',\lambda'''}\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\mathbf{d}^{\lambda,\lambda'',\xi,\xi,s}_{\mathbf{k}_\parallel}\right)\overline{\Upsilon}^{\lambda'',\lambda''',\xi,\xi,s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel} \\
&\qquad\times\left(\mathbf{q}_\parallel\cdot\mathbf{d}^{\lambda''',\lambda',\xi,\xi',s}_{\mathbf{k}_\parallel}\right).
\end{aligned}
\tag{42}
$$

该表达式类似于在能带极值点处展开至二阶的$\mathbf{q}_\parallel\cdot\mathbf{p}_\parallel$ 展开。

III. 屏蔽

本节讨论采用式（广义泊松方程（8）是否合理。该方程导出式（24）中的屏蔽的量子限域库仑势，该势进入式（22）中的多体库仑哈密顿量。

从头开始，我们必须考虑由系统的总电荷密度 ρ_{tot} 产生、并由高斯定律 $\left(\nabla_{\mathbf{r}_\parallel}\ \partial_z\right)^\top\cdot$推导出的总势的未屏蔽泊松方程$\phi_{\mathrm{tot}}$ $\mathbf{E}_\parallel(\mathbf{r}_\parallel,z,t) = \frac{1}{\epsilon_0}\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$ 表示纵向电场 $\mathbf{E}_\parallel(\mathbf{r}_\parallel,z,t) = -\left(\nabla_{\mathbf{r}_\parallel}\ \partial_z\right)^\top\phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$：

$$
\begin{pmatrix}\nabla_{\mathbf{r}_\parallel}\\ \partial_z\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}\nabla_{\mathbf{r}_\parallel}\\ \partial_z\end{pmatrix}\phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t) = -\frac{1}{\epsilon_0}\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t).
\tag{43}
$$

将总势用裸格林函数 $G_0(\mathbf{r}_\parallel,\ \mathbf{r}'_\parallel,\ z,\ z',\ t,\ t')$展开：

$$
\begin{aligned}
&\phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t) \\
&= \int \mathrm{d}^2 r'_\parallel\,\mathrm{d}z'\,\mathrm{d}t'\, G_0(\mathbf{r}_\parallel,\mathbf{r}'_\parallel,z,z',t,t')\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}'_\parallel,z',t'),
\end{aligned}
\tag{44}
$$

并对面内坐标$\mathbf{r}_\parallel$进行傅里叶变换，得到裸格林函数$G_{0,\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}$的以下方程：

$$
\begin{aligned}
&\left(-\left(\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel\right)^2+\partial_z^2\right)G_{0,\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z,z',t,t') \\
&\qquad = -\frac{1}{\epsilon_0}\delta(z-z')\delta(t-t')\delta_{\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}.
\end{aligned}
\tag{45}
$$

其解为：

$$
\begin{aligned}
G_{0,\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z,z',t,t') &= \delta_{\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}\delta(t-t')\frac{\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel||z-z'|}}{2\epsilon_0|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel|} \\
&\equiv G_{0,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel}(z-z')\delta_{\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}\delta(t-t'),
\end{aligned}
\tag{46}
$$

在$\mathbf{G}_\parallel$ 中是对角的，且不包含任何记忆效应。在这种情况下，若要计算薄半导体的光学响应，就必须在多体库仑相互作用中纳入大量能带，这会通过海森堡运动方程产生大量关联。因此，如果将考虑的能带限制为少数几条，例如仅考虑最上层价带和最低导带所对应的相空间，我们就会严重低估屏蔽效应。

为避免计算大量关联的必要性，我们将总电荷密度 $\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$ 分为背景贡献 $\rho_{\mathrm{b}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$ 和活性贡献 $\rho(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$：

$$
\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t) = \rho_{\mathrm{b}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t)+\rho(\mathbf{r}_\parallel,z,t),
\tag{47}
$$

其中，活性贡献 $\rho(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$ 包含数量减少的活性带，而背景贡献 $\rho_{\mathrm{b}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$ 包含所有其他能带，包括可能存在的下层/上层基底材料。接着，根据 $\rho_{\mathrm{b}}(\mathbf{r}_\parallel,z,t) = -\left(\nabla_{\mathbf{r}_\parallel}\ \partial_z\right)^\top\cdot\mathbf{P}_\parallel(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$，并利用纵向极化密度 $\mathbf{P}_\parallel(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$ 的线性响应；该极化密度由空间和时间上均为非局域的背景所引起，其背景由电子极化率 $\chi(\mathbf{r}_\parallel,\mathbf{r}'_\parallel,z,z',t,t')$ 描述，$\mathbf{P}_\parallel(\mathbf{r}_\parallel,z,t)$ =

$\epsilon_0 \int \mathrm{d}^2 r'_\parallel \, \mathrm{d}z' \, \mathrm{d}t' \, \chi(\mathbf{r}\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z', t, t')\mathbf{E}\parallel(\mathbf{r}'_\parallel, z', t')$，我们得到如下关系：

$$\rho_{\mathrm{b}}(\mathbf{r}_\parallel, z, t) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{r}_\parallel} \\ \partial_z \end{pmatrix} \cdot \int \mathrm{d}^2 r'_\parallel \, \mathrm{d}z' \, \mathrm{d}t' \times \chi(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z', t, t') \begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{r}'_\parallel} \\ \partial_{z'} \end{pmatrix} \phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}'_\parallel, z', t'), \quad (48)$$

通过定义非局域介电函数：

$$\epsilon(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z', t, t') = \delta(\mathbf{r}_\parallel - \mathbf{r}'_\parallel)\delta(z - z')\delta(t - t') + \chi(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z', t, t'), \quad (49)$$

可得广义泊松方程，亦即屏蔽泊松方程 [99,100],另见公式（8）：

$$\begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{r}_\parallel} \\ \partial_z \end{pmatrix} \cdot \int \mathrm{d}^2 r'_\parallel \, \mathrm{d}z' \, \mathrm{d}t' \, \epsilon(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z', t, t') \times \begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{r}'_\parallel} \\ \partial_{z'} \end{pmatrix} \phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}'_\parallel, z', t') = -\frac{1}{\epsilon_0}\rho(\mathbf{r}_\parallel, z, t). \quad (50)$$

现在，总势 $\phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}\parallel, z, t)$ 仅由活性电荷密度 $\rho(\mathbf{r}\parallel, z, t)$ 诱导，而背景的影响则编码在非局域介电率 $\epsilon(\mathbf{r}\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z', t, t')$ 中。我们将总势展开为屏蔽格林函数 $G(\mathbf{r}\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z', t, t')$ 与活性电荷密度 $\rho(\mathbf{r}\parallel, z, t)$ 的形式，另见公式（9）：

$$\phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel, z, t) = \int \mathrm{d}^2 r'_\parallel \, \mathrm{d}z' \, \mathrm{d}t' \, G(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z', t, t')\rho(\mathbf{r}'_\parallel, z', t'), \quad (51)$$

经过面内傅里叶变换后，我们得到：

$$\sum_{\mathbf{G}'_\parallel} \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' \int \mathrm{d}z' \begin{pmatrix} \mathrm{i}(\mathbf{q}_\parallel + \mathbf{G}_\parallel) \\ \partial_z \end{pmatrix}^{\top} \epsilon_{\mathbf{q}_\parallel, \mathbf{G}_\parallel, \mathbf{G}'_\parallel}(z, z', t, t') \times \begin{pmatrix} \mathrm{i}(\mathbf{q}_\parallel + \mathbf{G}'_\parallel) \\ \partial_{z'} \end{pmatrix} G_{\mathbf{q}_\parallel, \mathbf{G}'_\parallel, \mathbf{G}''_\parallel}(z', z'', t', t'') = -\frac{1}{\epsilon_0}\delta_{\mathbf{G}_\parallel, \mathbf{G}''_\parallel}\delta(z - z'')\delta(t - t''). \quad (52)$$

我们注意到，只要介电函数 $\epsilon_{\mathbf{q}\parallel,\mathbf{G}\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z, z', t, t')$ 在空间和时间上是非局域的，屏蔽格林函数 $G_{\mathbf{q}\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,\mathbf{G}''_\parallel}(z, z', t, t')$ 就不是关于 $\mathbf{G}\parallel$ 对角的，并且包含记忆效应。因此，相应的介电函数 $G_{\mathbf{q}\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,\mathbf{G}''_\parallel}(z, z', t, t')$ 是我们在公式（29）或公式（35）的少能带多体库仑哈密顿量中应使用的正确格林函数，而屏蔽问题则转化为求解微观介电函数 $\epsilon_{\mathbf{q}\parallel,\mathbf{G}\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z, z', t, t')$。

接下来，我们将给出宏观极限下三维和二维介电函数的常见文献定义链接。在静态极限下的三维周期晶格中（$\omega = 0$），通过重新定义：

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \frac{(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G}')}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|\,|\mathbf{q}+\mathbf{G}'|}\epsilon_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \quad (53)$$

也就是说，将标量积中与角度有关的部分计入介电矩阵 $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{q},\,\mathbf{G},\,\mathbf{G}'}$，通过矩阵求逆，我们得到静态极限下的屏蔽格林函数：

$$G_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \frac{\left(\tilde{\epsilon}^{-1}\right)_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|\,|\mathbf{q}+\mathbf{G}'|}, \quad (54)$$

这与参考文献 [74] 中 Rohlfing 和 Louie 给出的表达式完全一致。注意，$\left(\tilde{\epsilon}^{-1}\right)_{\mathbf{q},\,\mathbf{G},\,\mathbf{G}'}$ 是完整介电矩阵 $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{q},\,\mathbf{G},\,\mathbf{G}'}$的逆矩阵。

然而，在实际计算中，介电函数通过将外部扰动电势 ϕ_{ext} 与材料中的总势 ϕ_{tot} 联系起来定义。为了得到这样的描述，我们结合式（44）、式（47）和式（48）：

$$\phi_{\mathrm{tot},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(\omega) = \sum_{\mathbf{G}'} \frac{1}{2\pi} \int \mathrm{d}\omega' \left(\varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}\right)_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega, -\omega') \times \phi_{\mathrm{ext},\mathbf{q}+\mathbf{G}'}(\omega'), \quad (55)$$

其中：

$$\varepsilon_{\mathrm{mic},\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega, -\omega') = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}2\pi\delta(\omega - \omega') + \frac{(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G}')}{(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G})}\chi_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega, -\omega'), \quad (56)$$

或者，类似地，在实空间中：

$$\phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}, t) = \int \mathrm{d}^3 r' \, \mathrm{d}t' \, \varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')\phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}', t'). \quad (57)$$

注意，广义泊松方程（式（ϵ 49）中出现的介电函数，（式（50）中出现的介电函数 $\varepsilon_{\mathrm{mic}}$ 与式（56）中出现的介电函数不同；只要计入所有满足 $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$ 的局域场效应即可。

下面给出三维和二维静态（$\omega = 0$）宏观介电函数的表达式，这些表达式有助于将宏观屏蔽方法与完全微观的计算联系起来。

首先，我们考虑三维情形。我们对式（57）中的总势进行宏观平均：

$$\begin{aligned} \phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\mathcal{V}_{\mathrm{UC}}} \int_{\mathcal{V}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^3 r \, \phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \\ &= \int \mathrm{d}^3 r' \, \varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}')\phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\mathbf{R}'} \int_{\mathcal{V}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^3 r' \, \varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'+\mathbf{R}')\phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}'+\mathbf{R}'), \end{aligned} \quad (58)$$

其中， $\mathcal{V}_{\mathrm{UC}}$ 是三维晶胞的体积。接下来，我们假设外部微扰是宏观的，即 ϕ_{ext} 在一个晶胞的尺度内保持恒定：

$$\phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}'+\mathbf{R}') \approx \phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{R}') \quad \text{for } \mathbf{r} \in \mathcal{V}_{\mathrm{UC}}, \tag{59}$$

由此得到：

$$\phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{R}) \approx \mathcal{V}_{\mathrm{UC}} \sum_{\mathbf{R}'} \varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}(\mathbf{R},\mathbf{R}')\phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{R}'). \tag{60}$$

经过傅里叶变换后，该表达式可重新整理为：

$$\frac{\phi_{\mathrm{tot},\mathbf{q}}}{\phi_{\mathrm{ext},\mathbf{q}}} = \left(\varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}\right)_{\mathbf{q},\mathbf{0},\mathbf{0}} =: \frac{1}{\epsilon^{3\mathrm{D}}_{\mathbf{q}}} \quad \text{(three dimensions)}, \tag{61}$$

并由此得到三维情况下宏观介电函数的定义$\epsilon^{3\mathrm{D}}_{\mathbf{q}_\parallel,\, q_z}$。请注意，由于局域场效应， $\epsilon^{3\mathrm{D}}_{\mathbf{q}} \neq \varepsilon_{\mathrm{mic},\ \mathbf{q},\ \mathbf{0},\ \mathbf{0}}$。

对于二维受限半导体，必须特别注意面外方向。在从头算中，通常会构造一个超胞间距为 L_z 的周期排列层阵列。随后，通过选择L_z ，使各个单层在截断库仑势的作用下实现静电解耦，从而得到单层情形 [101, 102]。因此，如果沿超胞间距 L_z进行空间平均（该间距可以任意大），得到的二维介电函数将为 **1** [103, 104], ，这毫无意义。因此可以认为，决定介电性质的基本量不应是介电函数，而应是极化率或极化率 [103]。不过，只要我们知道通过从头算方法求得的各个量如何以及在何处进入屏蔽的描述，就可以避免这类讨论。在本工作中，我们采用了 Thygesen 研究组建立的 Computational Materials Repository 所提供的结果 [80]。通过这种方法，只要围绕材料中心 d在层厚度范围内进行平均 $z_0 = 0$ ，而不是对超胞长度进行平均L_z，就可以得到有意义的二维介电函数；其中 d 假定为相应块体材料中的层间距 [82, 104]:

$$\begin{aligned}
&\phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{R}_\parallel, 0) \\
&= \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel \, \frac{1}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \mathrm{d}z \, \phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_\parallel + \mathbf{R}_\parallel, z) \\
&= \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r_\parallel \, \frac{1}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \mathrm{d}z \sum_{\mathbf{R}'_\parallel} \int_{\mathcal{A}_{\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^2 r'_\parallel \int \mathrm{d}z' \\
&\quad \times \varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}(\mathbf{r}_\parallel + \mathbf{R}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel + \mathbf{R}'_\parallel, z, z') \phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}'_\parallel + \mathbf{R}'_\parallel, z').
\end{aligned} \tag{62}$$

与三维情形类似，我们假设外部微扰是面内宏观的，但完全独立于面外方向：$\phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}'_\parallel+\mathbf{R}'_\parallel,\ z') \equiv \phi_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}'_\parallel)$，其中$\mathbf{r}'_\parallel \in \mathcal{A}_{\mathrm{UC}}$。必须作出这一选择，否则面外方向上不同层之间会产生人工相互作用。进行傅里叶展开后：

$$\begin{aligned}
\varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z') = \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{\substack{\mathbf{q}_\parallel, \mathbf{G}_\parallel, \mathbf{G}'_\parallel, \\ G_z, G'_z}} & \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel)\cdot\mathbf{r}_\parallel} \mathrm{e}^{\mathrm{i}G_z z} \\
\times \left(\varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}\right)_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,G_z,G'_z} & \mathrm{e}^{-(\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel)\cdot\mathbf{r}'_\parallel} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}G'_z z'},
\end{aligned} \tag{63}$$

并重新整理式（62），可得：

$$\begin{aligned}
\frac{\phi_{\mathrm{tot},\mathbf{q}_\parallel}(0)}{\phi_{\mathrm{ext},\mathbf{q}_\parallel}} &= \sum_{G_z} \frac{1}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \mathrm{d}z \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}G_z z} \left(\varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}\right)_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0},G_z,0} \\
&=: \frac{1}{\epsilon^{2\mathrm{D}}_{\mathbf{q}_\parallel}} \qquad \text{(two dimensions)},
\end{aligned} \tag{64}$$

其中，空间积分可明确求得：

$$\frac{1}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \mathrm{d}z \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}G_z z} = \begin{cases} \frac{\sin\left(G_z \frac{d}{2}\right)}{G_z \frac{d}{2}}, & G_z \neq 0, \\ 1, & G_z = 0. \end{cases} \tag{65}$$

请注意，对 G_z 在式（64）中的求和并非计算上的人为处理。通过这种方式，可以利用采用面外方向周期排列层的第一性原理计算，构造出具有物理意义的孤立单层量子限域介电函数。

我们注意到，式（64）也可以从 Qiu 和 Louie 的方法 [77, 79]推导得出。与 H¨user、La- tini 和 Thygesen 不同，Qiu 和 Louie 直接使用格林函数，求得测试/主动电荷密度所诱导的总电势和外势。通过改写式（57），我们得到总屏蔽格林函数 G与裸未屏蔽格林函数 G_0之间的如下关系：

$$\begin{aligned}
&G(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z') \\
&= \int \mathrm{d}^2 r''_\parallel \, \mathrm{d}z'' \varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}''_\parallel, z, z'') G_0(\mathbf{r}''_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z'', z').
\end{aligned} \tag{66}$$

我们引入一个静态的、屏蔽的 V （未屏蔽的 V_0）量子受限库仑电势，参见式（24）：

$$V_{(0)}(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel) = \frac{e^2}{\mathcal{A}} \int \mathrm{d}z \, \mathrm{d}z' \, |\zeta(z)|^2 G_{(0)}(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z') |\zeta(z')|^2, \tag{67}$$

其中 $G_{(0)}(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z')$ 是求解式（52）（式（45））的屏蔽（未屏蔽）格林函数，且 $|\zeta(z)|^2$描述面外方向上的电荷分布。Qiu 和 Louie 现在通过以下方式定义二维电介质函数 $\epsilon_{2\mathrm{D}}^{-1}$：

$$V(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel) = \int \mathrm{d}^2 r'' \, \epsilon_{2\mathrm{D}}^{-1}(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}''_\parallel) V_0(\mathbf{r}''_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel). \tag{68}$$

对方程（68）进行傅里叶展开后，我们在面内宏观极限下得到以下关系：

$$\left(\epsilon_{2\mathrm{D}}^{-1}\right)_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0}} = \frac{V_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0}}}{V_{0,\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0}}}, \tag{69}$$

其中：

$$V_{(0),\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0}} = \frac{e^2}{\mathcal{A}} \int \mathrm{d}z \, \mathrm{d}z' \, |\zeta(z)|^2 |\zeta(z')|^2 \times \sum_{G_z, G'_z} \mathrm{e}^{\mathrm{i}G_z z} G_{(0),\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0},G_z,G'_z} \mathrm{e}^{-G'_z z'}. \tag{70}$$

若现在假设材料中心 z_0 周围采用阶跃函数限域：$|\zeta(z)|^2 = \frac{1}{d}\Theta(z - z_0 + \frac{d}{2})\Theta(\frac{d}{2} + z_0 - z)$；利用方程（66），可将方程（69）改写为方程（64），从而得到 $\left(\epsilon_2^{-1}{}_{\mathrm{D}}\right)_{\mathbf{q}\parallel,\,\mathbf{0},\,\mathbf{0}} \equiv \frac{1}{\epsilon^{2\mathrm{D}}{}_{\mathbf{q}\parallel,\mathbf{0}}}$。因此，我们发现，Louie 和 Thygesen 两种方法中二维介电函数的定义相同，唯一的区别源于面外限域的具体选择：前者采用狄拉克δ函数限域，且$|\zeta(z)|^2 = \delta(z - z_0)$；后者则采用阶跃函数限域 [77, 79]。

A. 微观屏蔽

本节中，我们推导微观介电函数 $\varepsilon_{\mathrm{mic}}$ 的显式表达式。为使符号尽可能简洁，我们强调，$\mathbf{r}$、$\mathbf{q}$ 和$\mathbf{G}$分别表示三维位置、动量和倒格矢。我们考虑总库仑哈密顿量：

$$H_{\mathrm{Coul,tot}} = \frac{1}{2} \int \mathrm{d}^3 r \, \rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}, t) \phi_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}, t). \tag{71}$$

现在，思路如下：我们将总电荷密度分为活性部分和背景部分：$\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}\ t) = \rho_{\mathrm{b}}(\mathbf{r}\ t) + \rho(\mathbf{r}\ t)$。例如，活性部分 $\rho(\mathbf{r}\ t)$ 可以是仅包含一个价带和一个导带的缩减相空间，而背景部分 $\rho_{\mathrm{b}}(\mathbf{r})$则包括所有其他能带。然后，我们计算背景对活性部分所造成“扰动”的响应。

傅里叶空间中的总哈密顿量为：

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mathrm{Coul,tot}} &= \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{G}} \hat{\rho}_{\mathrm{tot},-\mathbf{q}-\mathbf{G}}(t) G_{0,\mathbf{q}+\mathbf{G}} \hat{\rho}_{\mathrm{tot},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t) \\ &= \hat{H}_{\mathrm{Coul,bb}} + \hat{H}_{\mathrm{Coul,ba}} + \hat{H}_{\mathrm{Coul,aa}}. \end{aligned} \tag{72}$$

^ 背景-背景相互作用 $H_{\mathrm{Coul,\ bb}}$ 为：

$$\hat{H}_{\mathrm{Coul,bb}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda_1 \ldots \lambda_4, \\ \mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},s,s'}} V_{0,\mathbf{q}+\mathbf{G}} \overline{\Upsilon}^{\lambda_1,\lambda_4,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \overline{\Upsilon}^{\lambda_2,\lambda_3,s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G},\mathbf{k}'} \times \hat{a}^{\dagger s}_{\lambda_1,\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \hat{a}^{\dagger s'}_{\lambda_2,\mathbf{k}'-\mathbf{q}}(t) \hat{a}^{s'}_{\lambda_3,\mathbf{k}'}(t) \hat{a}^{s}_{\lambda_4,\mathbf{k}}(t), \tag{73}$$

背景与活性态之间的相互作用$H_{\mathrm{Coul,ba}}$ 为：

$$\hat{H}_{\mathrm{Coul,ba}} = -e \sum_{\lambda_1,\lambda_2,\mathbf{k},\mathbf{q},\mathbf{G},s} \tilde{\phi}_{\mathrm{ext},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t) \overline{\Upsilon}^{\lambda_1,\lambda_2,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \times \hat{a}^{\dagger s}_{\lambda_1,\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \hat{a}^{s}_{\lambda_2,\mathbf{k}}(t), \tag{74}$$

其中，$\overline{\Upsilon}^{\lambda}{}_{,\lambda',s\ \mathbf{k}',\mathbf{k}}$ 是式（30）的三维版本。~在式（74）中，由活性电荷 $\rho_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)$ 产生的外势 $\phi_{\mathrm{ext},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)$ 为：

$$\tilde{\phi}_{\mathrm{ext},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t) = \frac{1}{\mathcal{V}} G_{0,\mathbf{q}+\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t). \tag{75}$$

^ 活性-活性贡献 $H_{\mathrm{Coul,\ aa}}$ 被忽略，因为它不与背景耦合。接下来，我们计算背景电荷密度 $\rho_{\mathrm{b},\ \mathbf{q}+\mathbf{G}}$：

$$\rho_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t) = -e \sum_{\lambda,\lambda',\mathbf{k},s} \overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G},\mathbf{k}} \langle \hat{a}^{\dagger s}_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{a}^{s}_{\lambda',\mathbf{k}} \rangle(t), \tag{76}$$

其中，相干性 $\langle \hat{a}^{\dagger s}_{\lambda,\ \mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{a}^{s}_{\lambda',\ \mathbf{k}} \rangle(t)$ 必须通过海森堡运动方程求得。在 Hartree-Fock 近似和随机相位近似下，$\langle \hat{a}^{\dagger s}_{\lambda,\ \mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{a}^{s}_{\lambda',\ \mathbf{k}} \rangle$的运动方程为：

$$\begin{aligned} &\mathrm{i}\hbar \partial_t \langle \hat{a}^{\dagger s}_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{a}^{s}_{\lambda',\mathbf{k}} \rangle(t) \Big|_{0+\mathrm{ba}+\mathrm{bb}} \\ &= \left(\tilde{E}^{s}_{\lambda',\mathbf{k}} - \tilde{E}^{s}_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \mathrm{i}\hbar\gamma \right) \langle \hat{a}^{\dagger s}_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{a}^{s}_{\lambda',\mathbf{k}} \rangle(t) \\ &\quad - e \sum_{\mathbf{G}} \left(\tilde{\phi}_{\mathrm{ext},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t) + \tilde{\phi}_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t) \right) \overline{\Upsilon}^{\lambda',\lambda,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}-\mathbf{q}} \\ &\qquad \times \left(f^{s}_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f^{s}_{\lambda',\mathbf{k}} \right), \end{aligned} \tag{77}$$

其中 $f^{s}_{\lambda,\ \mathbf{k}}$ 为静态费米分布，γ 则是额外纳入的退相干项，源于哈特里–福克近似之外的高阶关联效应。请注意，式（77）并未描述随机相位近似导致的激子效应。随后，我们采用簇展开方法，根据式（29）在式（77）中的随机相位近似屏蔽云影响下计算这些激子效应。$E^{s}_{\lambda,\ \mathbf{k}}$ 是经电子-电子相互作用重整化后的能量色散关系：

$$\tilde{E}^{s}_{\lambda,\mathbf{k}} = E^{s}_{\lambda,\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{q}',\mathbf{G}',\lambda'} V_{0,\mathbf{q}'+\mathbf{G}'} \left| \overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda'}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{G}'} \right|^2 f^{s}_{\lambda',\mathbf{k}+\mathbf{q}'}, \tag{78}$$

~和 $\phi_{\mathrm{b},\ \mathbf{q}+\mathbf{G}}$ 为背景势：

$$\tilde{\phi}_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)=\frac{1}{\mathcal{V}}G_{0,\mathbf{q}+\mathbf{G}}\rho_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t). \tag{79}$$

注意，式（75）和式（79）中使用的外部势和背景势（$\phi_{\mathrm{ext},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)$ 和 $\phi_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)$）并不是裸傅里叶变换（$\phi_{\mathrm{ext},\ \mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)$ 和 $\phi_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)$），因为我们还额外纳入了半导体体积 $\mathcal{V}$。这样一来，~（修正后的）傅里叶变换 $\phi_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)$ 与相应的实空间量 $\phi(\mathbf{r})$ 具有相同的单位。将总势确定为 $\phi_{\mathrm{ext},\ \mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)+\tilde{\ }\phi_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)=\phi_{\mathrm{tot},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(t)$ 后，在频域中求解式（77），可得到背景电荷密度的以下表达式：

$$\rho_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(\omega)=e^2\sum_{\lambda,\lambda',\mathbf{k},\mathbf{G}'}\frac{\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G},\mathbf{k}}\overline{\Upsilon}^{\lambda',\lambda,s}_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G}'}\left(f^s_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}}-f^s_{\lambda',\mathbf{k}}\right)}{\tilde{E}^s_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}}-\tilde{E}^s_{\lambda',\mathbf{k}}+\hbar\omega+\mathrm{i}\hbar\gamma}\times\tilde{\phi}_{\mathrm{tot},\mathbf{q}+\mathbf{G}'}(\omega). \tag{80}$$

此外，由式（48），我们得到以下表达式：

$$\rho_{\mathrm{b},\mathbf{q}+\mathbf{G}}(\omega)=-\mathcal{V}\sum_{\mathbf{G}'}\frac{1}{2\pi}\int\mathrm{d}\omega'\ (\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\times\epsilon_0\chi_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega,-\omega')\tilde{\phi}_{\mathrm{tot},\mathbf{q}+\mathbf{G}'}(\omega'). \tag{81}$$

现在将式（80）与式（81）进行比较，可以得到极化率 $\chi_{\mathbf{q},\ \mathbf{G},\ \mathbf{G}'}(\omega,\ -\omega')$ 的显式表达式，该极化率决定了微观介电函数：

$$\varepsilon_{\mathrm{mic},\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega,-\omega')=2\pi\delta(\omega-\omega')\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}+\frac{(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G}')}{(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G})}\chi_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega,-\omega'), \tag{82}$$

并明确得到：

$$\varepsilon_{\mathrm{mic},\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega,-\omega')=2\pi\delta(\omega-\omega')\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}-2\pi\delta(\omega-\omega')V_{0,\mathbf{q}+\mathbf{G}}\times\sum_{\lambda,\lambda',\mathbf{k}}\frac{\overline{\Upsilon}^{\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G},\mathbf{k}}\overline{\Upsilon}^{\lambda',\lambda,s}_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G}'}\left(f^s_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}}-f^s_{\lambda',\mathbf{k}}\right)}{\tilde{E}^s_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}}-\tilde{E}^s_{\lambda',\mathbf{k}}+\hbar\omega+\mathrm{i}\hbar\gamma}. \tag{83}$$

式（83）是文献中常见的（重整化的）林德哈德公式 [72, 73, 91, 105, 106]，，它描述了带间（$\lambda\neq\lambda'$）屏蔽，这种屏蔽在电中性半导体中占主导地位 [107]，，以及带内（$\lambda=\lambda'$）准自由载流子屏蔽，这种屏蔽在金属或掺杂半导体中占主导地位。通过在我们的海森堡运动方程方法中加入相应的哈密顿量，参见式（77），即可纳入其他式（83）中的屏蔽机制，例如声子屏蔽 [47, 108, 109]，是很直接的。

我们强调，方程（82）和方程（83）描述的是微观介电函数 ε，它出现在总电势与裸电势或格林函数之间的关系中，即方程（66）或方程（55），而不是介电函数ϵ 在方程（50）的广义泊松方程中所表示的形式，该方程为：

$$\epsilon_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega,-\omega')=2\pi\delta(\omega-\omega')\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}+\chi_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega,-\omega'). \tag{84}$$

如果考虑所有带有$\mathbf{G}\neq\mathbf{G}'$ 的局域场效应，方程（**82**）和方程（84）中的两个表达式会略有不同，但在$\mathbf{G}\ =\mathbf{G}'=\mathbf{0}$的宏观极限下二者一致。

我们注意到，方程（83）的逆矩阵 $\left(\varepsilon^{-1}\right)_{\mathbf{q},\ \mathbf{G},\ \mathbf{G}'}$ 始终有良好定义，因为实际上只考虑有限数量的倒格矢，且矩阵元随$\mathbf{G}$增大而迅速衰减。为了数值计算介电矩阵，通常采用结合多体微扰理论的GW近似密度泛函理论方法 [95, 110]，通过诸如 Quantum Espresso [111]、Yambo[112, 113]、BerkeleyGW [91, 95]、GPAW [114, 115] 或VASP [116]等软件包实现。

通常，我们在方程（$\omega=0$83）中采用静态近似，即假设诱导屏蔽电荷云（虚电荷，即极化，如果 $\lambda\neq\lambda'$；若为实电荷，则 $\lambda=\lambda'$）绝热地跟随微扰电子或空穴的动力学。这对应于单重态云的无记忆屏蔽响应，并消除了多体库仑哈密顿量方程（22）中的时间积分。对于带间介电函数方程（83），当$\lambda\neq\lambda'$激子能量远小于带间等离激元的共振能量时，这一近似是合理的 [74]。另一方面，如果还考虑掺杂剂费米海或光注入电子-空穴/激子气体的屏蔽，即将介电函数方程（83）中的额外带内贡献 $\lambda=\lambda'$纳入考虑 [117]，这一假设便不再成立。在此情况下，诱导电荷形成的屏蔽云不能被假定为绝热地跟随微扰电荷（例如光诱导电子-空穴对）的动力学，因为带内等离激元频率可能与相干衰减处于相近量级。在这一范围内，完整的量子动力学计算表明，至少在相干衰减的短时间尺度内，含时随机相位近似屏蔽的影响处于未屏蔽库仑势与静态屏蔽库仑势之间 [118]，。这一行为或许可以解释为何在非平衡超快光学实验中，不采用依赖于密度的介电函数的模拟也已能与实验结果很好地吻合 [15, 16, 21, 119–123]，，而在准平衡条件下，采用静态的依赖于密度的介电函数则至关重要 [124–130]。

现在，我们再次区分面内和面外坐标

$\mathbf{r} \to (\mathbf{r}_\parallel \;\; z)^\top$、晶体动量 $\mathbf{q} \to (\mathbf{q}_\parallel \;\; q_z)^\top$ 以及倒格矢 $\mathbf{G} \to (\mathbf{G}_\parallel \;\; G_z)^\top$。确定材料的介电函数（参见式（83））后，我们现在利用式（24）构造式（29）中的量子限域库仑势，这里借助式（66），并采用限域波函数 $\zeta_n(z)$:

$$\begin{aligned} V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(\omega,\omega') &= \frac{e^2}{\mathcal{A}} \int \mathrm{d}z\,\mathrm{d}z'\, \zeta^*_{n_1}(z)\zeta_{n_4}(z) \\ &\times G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z,z',\omega,\omega')\zeta^*_{n_2}(z')\zeta_{n_3}(z') \\ &= \frac{e^2}{\mathcal{A}} \int \mathrm{d}z\,\mathrm{d}z'\, \zeta^*_{n_1}(z)\zeta_{n_4}(z) \\ &\times \int \mathrm{d}z''\, \left(\varepsilon^{-1}\right)_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(z,z'',\omega,\omega') \\ &\times G_{0,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel}(z''-z')\zeta^*_{n_2}(z')\zeta_{n_3}(z'). \end{aligned} \tag{85}$$

在面外方向对介电矩阵作傅里叶展开，并代入截断的裸库仑格林函数 $G_{0,\,\mathbf{q}_\parallel}(z) \to G^{\mathrm{trunc}}_{0,\,\mathbf{q}_\parallel}(z) = \frac{\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel||z|}}{2\epsilon_0|\mathbf{q}_\parallel|}\Theta(z+L_{z,\,\mathrm{SC}}/2)\Theta(L_{z,\,\mathrm{SC}}/2-z)$，该函数消除了面外方向上不同超胞之间的静电相互作用，其中超胞长度为 $L_{z,\,\mathrm{SC}}$ 总面外晶格长度为 L_z，可得:

$$\begin{aligned} &V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(\omega,\omega') \\ &= \frac{e^2}{\mathcal{A}L_z} \int \mathrm{d}z\,\mathrm{d}z'\, \zeta^*_{n_1}(z)\zeta_{n_4}(z)\zeta^*_{n_2}(z')\zeta_{n_3}(z') \\ &\times \int_{z'-\frac{L_{z,\mathrm{SC}}}{2}}^{z'+\frac{L_{z,\mathrm{SC}}}{2}} \mathrm{d}z'' \sum_{q_z,G_z,G'_z} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_z+G_z)z} \\ &\times \left(\varepsilon^{-1}\right)_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,q_z,G_z,G'_z}(\omega,\omega')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(q_z+G'_z)z''} \\ &\times \frac{\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel||z''-z'|}}{2\epsilon_0|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel|}. \end{aligned} \tag{86}$$

令 $z'' \to z''+z'$ 平移，并定义限域形状因子:

$$F^{n,n'}_{q_z+G_z} = \int \mathrm{d}z\, \zeta^*_n(z)\zeta_{n'}(z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_z+G_z)z}, \tag{87}$$

并计算 z'' 积分:

$$\begin{aligned} &\int_{-\frac{L_{z,\mathrm{SC}}}{2}}^{\frac{L_{z,\mathrm{UC}}}{2}} \mathrm{d}z''\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(q_z+G'_z)z''}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel||z''|} \\ &= \frac{2|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel|}{|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel|^2+(q_z+G'_z)^2} \\ &\times \left(1-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel|\frac{L_{z,\mathrm{SC}}}{2}}\cos\left((q_z+G'_z)\frac{L_{z,\mathrm{SC}}}{2}\right)\right), \end{aligned} \tag{88}$$

我们得到以下表达式:

$$\begin{aligned} &V^{n_1,n_2,n_3,n_4}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel}(\omega,\omega') \\ &= \sum_{q_z,G_z,G'_z} \left(\varepsilon^{-1}\right)_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,q_z,G_z,G'_z}(\omega,\omega')F^{n_1,n_4}_{q_z+G_z}F^{n_2,n_3}_{-q_z-G'_z} \\ &\times V^{\mathrm{trunc}}_{0,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}'_\parallel,q_z+G'_z}, \end{aligned} \tag{89}$$

其中 $V^{\mathrm{trunc}}_{0,\,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}\parallel,\,q_z+G_z}$ 是倒易空间中的截断裸库仑势 [79, 102]:

$$\begin{aligned} &V^{\mathrm{trunc}}_{0,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel,q_z+G_z} \\ &= \frac{e^2}{\mathcal{A}L_z}\frac{1-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel|\frac{L_{z,\mathrm{SC}}}{2}}\cos\left((q_z+G_z)\frac{L_{z,\mathrm{SC}}}{2}\right)}{\epsilon_0(|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel|^2+(q_z+G_z)^2)}. \end{aligned} \tag{90}$$

注意，在实际计算中，方程（$V_{0,\,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}\parallel,\,q_z+G_z} = \frac{e^2}{\mathcal{V}\epsilon_0(|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}\parallel|^2+\mathbf{q}\mathbf{G}(q_z+G_z)^2)}$）中的三维未屏蔽库仑势83也必须替换为方程（$V^{\mathrm{trunc}}_{0,\,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}\parallel,\,q_z+G_z}$）中的截断库仑势90，以避免不同超胞中各层之间的静电镜像相互作用 [79, 102]。另请注意，通常会省略对 q_z 的依赖，因为只要相应地增大超胞长度，允许的 q_z值就已经很小；也就是说，面外方向上的大部分空间变化都发生在由所涵盖的超胞内部 G_z。此外，许多密度泛函理论代码只提供占主导地位的 $q_z = 0$分量。

利用方程（89），我们从方程（第一性原理方法与我们用于多体激子动力学的少能带海森堡运动方程方法之间，推导出了二者的明确联系；该联系始于方程（29）中的屏蔽库仑哈密顿量。

B. 宏观屏蔽

本节将采用宏观连续介质静电学方法，讨论材料屏蔽和环境屏蔽；它们对层状半导体异质结构的激子性质有着显著影响。

由于衬底屏蔽主要影响小动量处的屏蔽， [82], 而在此处，介电函数的宏观方法——包括材料的介电函数和环境屏蔽——是有效的，[79, 82, 131], 因此可以通过在真空中的孤立层，可靠地计算具有 $\mathbf{G}_\parallel \neq \mathbf{G}'_\parallel$ 的局域场贡献。由此，作为第一近似，可以绕过对层状介电材料中屏蔽的微观方法，例如注重性能的量子静电异质结构（QEH）模型 [80, 132] ，或更严格但计算成本更高的方

法，例如显式多层超胞计算 [49, 90]。

我们采用试探形式，见参考文献 [131], ，该形式通过相应块体材料的三维背景介电函数纳入材料屏蔽，并在分层介电环境中求解广义泊松方程，参见图3；该方程在 z方向和时间上是局域的。尽管纳入电介

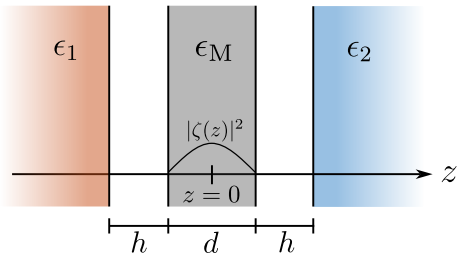


图3. 五种介电体积：灰色体积表示厚度为 d的半导体单层 ϵ_M；红色和蓝色分别表示上覆层 ϵ_1 和衬底 ϵ_2，并留有一小段真空间隙 h。

介电环境对于获得合理的激子束缚能 [3, 82, 133], 至关重要，但在宏观方法中应注意不要高估其影响。为此，我们在样品 ϵ_M 与周围介电材料 ϵ_1和 ϵ_2之间留出一小段真空间隙 h，其大小应调整至通常的范德华距离 [12, 110, 134]。请注意，通常采用的有效单层厚度 d 为0.65nm [135] ，实际上已经包含了范德华距离，因为样品的实际厚度，即硫属元素原子之间的距离，约为0.33nm [136]。因此，在连续介质静电学方法中加入一小段真空间隙 h 会导致层间距离略微高估，但在宏观方法中，为了获得合理的激子-带电激子能级分裂 [134], ，即合理且不过度屏蔽的库仑相互作用强度，这是必要的。还需注意，我们宏观模型中使用的介电常数对应于相应材料的块体极限。随后通过调整层厚度 d来实现限域，也就是维度降低。

静态极限下的宏观屏蔽的量子限域库仑势 $V_{\mathbf{q}_\parallel}$ （$\omega=\omega'=0$）表示为，另请参见式（21）和式（24）：

$$V^{1,1,1,1}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{0},\mathbf{0}} \to V_{\mathbf{q}_\parallel} = \frac{e^2}{\mathcal{A}} \int \mathrm{d}z\, \mathrm{d}z'\, |\zeta(z)|^2\, G^{\mathrm{mac}}_{\mathbf{q}_\parallel}(z,z')\, |\zeta(z')|^2\,, \tag{91}$$

其中，$G^{\mathrm{mac}}_{\mathbf{q}_\parallel}(z,\ z')$ 是在分层介电环境中求解宏观屏蔽泊松方程所得，其中介电常数 ϵ_1/ϵ_2 上覆层/衬底的介电常数及材料介电常数 ϵ_M，参见图 3：

$$\epsilon_{\mathbf{q}_\parallel}(z) = \begin{cases} \epsilon_1, & z \le -\frac{d}{2}-h \\ 1, & -\frac{d}{2}-h < z \le -\frac{d}{2}, \\ \epsilon_M, & -\frac{d}{2} < z \le \frac{d}{2}, \\ 1, & \frac{d}{2} < z \le \frac{d}{2}+h, \\ \epsilon_2, & \frac{d}{2}+h < z, \end{cases} \tag{92}$$

其表达式为：

$$-|\mathbf{q}_\parallel|^2 \epsilon_{\mathbf{q}_\parallel}(z) G^{\mathrm{mac}}_{\mathbf{q}_\parallel}(z,z') + \partial_z\left(\epsilon(z)\partial_z G^{\mathrm{mac}}_{\mathbf{q}_\parallel}(z,z')\right) = -\delta(z-z'). \tag{93}$$

在式（91）中，我们已将限域波函数 ζ_n（z）限制为各自的基态 $n=1$，并省略了限域量子数指标 ζ_1（z）$\equiv\zeta$（z）。

接下来，我们按照与文献 [137, 138]类似的步骤，求解式（93）中分层介电环境下的泊松方程。

1. *Poisson's Equation in Layered Media*

由于介电率 ϵ（z）在各个体积区域内定义为分段常数，即 ϵ（z）$=\epsilon_i$，$z\in\mathcal{V}_i$参见式（92），因此我们可以在各个体积区域内对式（93）中的泊松方程进行分段定义 $\mathcal{V}_i$:

$$-|\mathbf{q}_\parallel|^2 G^{\mathrm{mac}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') + \partial_z^2 G^{\mathrm{mac}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') = -\frac{1}{\epsilon_{i,\mathbf{q}_\parallel}}\delta(z-z'), \tag{94}$$

其中，$z\in\mathcal{V}_i$ 是薄半导体内的“观测点”，参见图3；而 $z'\in\mathcal{V}_j$ 是“源点”。

由第 j 个体积中的源引起的第 i 个体积内电势的解为：

$$\phi^{\mathrm{mac}}_{i,\mathbf{q}_\parallel}(z) = \sum_{j=1}^{n} \int_{\mathcal{V}_j} \mathrm{d}z' G^{\mathrm{mac}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z')\rho_{j,\mathbf{q}_\parallel}(z'). \tag{95}$$

边界条件（由相邻体积 $\mathcal{V}_i$ 和 $\mathcal{V}_{i+1}$ 之间边界处的 $\mathbf{n}\times\mathbf{E}_i = \mathbf{n}\times\mathbf{E}^{i+1}$ 和 $\mathbf{n}\cdot\mathbf{D}_i = \mathbf{n}\cdot\mathbf{D}^{i+1}$，以及 $\mathbf{E}(\pm\infty)=0$ [139]得出）为：

$$\begin{aligned} G^{\mathrm{mac}}_{1,j,\mathbf{q}_\parallel}(-\infty,z') &= G^{\mathrm{mac}}_{n,j,\mathbf{q}_\parallel}(\infty,z') = 0, \\ G^{\mathrm{mac}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z_i,z') &= G^{\mathrm{mac}}_{i+1,j,\mathbf{q}_\parallel}(z_i,z'), \\ \epsilon_i \partial_z G^{\mathrm{mac}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z')\Big|_{z=z_i} &= \epsilon_{i+1}\partial_z G^{\mathrm{mac}}_{i+1,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z')\Big|_{z=z_i}. \end{aligned} \tag{96}$$

通过求解格林函数的方程（式（94））, 我们区分出两种情况。对于 $i=j$ (源

点和观测点位于同一体积内的情况），我们必须求解非齐次方程：

$$-|\mathbf{q}_\parallel|^2 G^{\mathrm{mac}}_{i,i,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') + \partial_z^2 G^{\mathrm{mac}}_{i,i,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') = -\frac{1}{\epsilon_i}\delta(z-z'). \tag{97}$$

对于 $i \neq j$ （源点和观测点位于不同体积区域），我们必须求解齐次方程：

$$-|\mathbf{q}_\parallel|^2 G^{\mathrm{mac}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') + \partial_z^2 G^{\mathrm{mac}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') = 0, \quad i \neq j. \tag{98}$$

通过复积分得到的方程（97）的特解为：

$$G^{\mathrm{mac,p}}_{i,i,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') = \frac{1}{2\epsilon_i|\mathbf{q}_\parallel|}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel||z-z'|}. \tag{99}$$

式（98）的齐次解为：

$$G^{\mathrm{mac,h}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') = A_{i,j}\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|z} + B_{i,j}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|z}. \tag{100}$$

完整解为：

$$G^{\mathrm{mac}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') = \delta_{i,j}G^{\mathrm{mac,p}}_{i,i,\mathbf{q}_\parallel}(z,z') + G^{\mathrm{mac,h}}_{i,j,\mathbf{q}_\parallel}(z,z'). \tag{101}$$

由于我们希望研究单层半导体中的电子，因此必须计算源点和观测点均位于单层半导体 M 的体积区域内的格林函数，即 $i = j = \mathrm{M}$（参见图 3），其形式为：

$$G^{\mathrm{mac}}_{\mathrm{M,M},\mathbf{q}_\parallel}(z,z') = \frac{1}{2\epsilon_0\epsilon_s|\mathbf{q}_\parallel|}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel||z-z'|} + A_{\mathrm{M,M}}\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|z} + B_{\mathrm{M,M}}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|z}. \tag{102}$$

系数$A_{\mathrm{M,\,M}}$ 和 $B_{\mathrm{M,\,M}}$ 通过求解方程（96）中边界条件给出的线性方程组得到。对于半导体层中的格林函数，我们得到$G^{\mathrm{mac}}_{\mathrm{M,\,M},\,\mathbf{q}_\parallel}(z,\,z') \equiv G^{\mathrm{mac}}_{\mathbf{q}_\parallel}(z,\,z')$ [140]：

$$\begin{aligned}
G^{\mathrm{mac}}_{\mathbf{q}_\parallel}(z,z') &= \frac{1}{2\epsilon_0\epsilon_{\mathrm{M}}|\mathbf{q}_\parallel|}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel||z-z'|} \\
&+ \frac{1}{2\epsilon_0\epsilon_{\mathrm{M}}|\mathbf{q}_\parallel|g_{\mathbf{q}_\parallel}}\Big(\left(\epsilon_{\mathrm{M},-}\epsilon_{2,+}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|} - \epsilon_{\mathrm{M},+}\epsilon_{2,-}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\left(\epsilon_{1,+}\epsilon_{\mathrm{M},-}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|} - \epsilon_{1,-}\epsilon_{\mathrm{M},+}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\mathrm{e}^{-d|\mathbf{q}_\parallel|}\left(\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|(z-z')} + \mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|(z-z')}\right) \\
&\quad + \left(\epsilon_{\mathrm{M},-}\epsilon_{2,+}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|} - \epsilon_{\mathrm{M},+}\epsilon_{2,-}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\left(\epsilon_{1,+}\epsilon_{\mathrm{M},+}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|} - \epsilon_{1,-}\epsilon_{\mathrm{M},-}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|(z+z')} \\
&\quad + \left(\epsilon_{\mathrm{M},+}\epsilon_{2,+}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|} - \epsilon_{\mathrm{M},-}\epsilon_{2,-}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\left(\epsilon_{1,+}\epsilon_{\mathrm{M},-}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|} - \epsilon_{1,-}\epsilon_{\mathrm{M},+}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|(z+z')}\Big),
\end{aligned} \tag{103}$$

其中辅助函数$g_{\mathbf{q}_\parallel}$为：

$$\begin{aligned}
g_{\mathbf{q}_\parallel} = &-\epsilon_{\mathrm{M},-}\epsilon_{\mathrm{M},-}\left(\epsilon_{1,+}\epsilon_{2,+}\mathrm{e}^{-d|\mathbf{q}_\parallel|}\mathrm{e}^{2h|\mathbf{q}_\parallel|} - \epsilon_{1,-}\epsilon_{2,-}\mathrm{e}^{d|\mathbf{q}_\parallel|}\mathrm{e}^{-2h|\mathbf{q}_\parallel|}\right) \\
&- 2\epsilon_{\mathrm{M},+}\epsilon_{\mathrm{M},-}\left(\epsilon_1\epsilon_2 - 1\right)\left(\mathrm{e}^{d|\mathbf{q}_\parallel|} - \mathrm{e}^{-d|\mathbf{q}_\parallel|}\right) \\
&+\epsilon_{\mathrm{M},+}\epsilon_{\mathrm{M},+}\left(\epsilon_{1,+}\epsilon_{2,+}\mathrm{e}^{d|\mathbf{q}_\parallel|}\mathrm{e}^{2h|\mathbf{q}_\parallel|} - \epsilon_{1,-}\epsilon_{2,-}\mathrm{e}^{-d|\mathbf{q}_\parallel|}\mathrm{e}^{-2h|\mathbf{q}_\parallel|}\right),
\end{aligned} \tag{104}$$

其中定义：

$$\epsilon_{i,\pm} = \epsilon_i \pm 1. \tag{105}$$

注意，层间距趋于零的极限将在方程（110）中讨论。为计算量子限域库仑势，方程（91），我们对限域波函数采用以下试探形式，沿 z方向：

$$\zeta(z) = \sqrt{\frac{2}{d}}\cos\left(\frac{\pi}{d}z\right), \tag{106}$$

对于无限深势阱的基态。请注意，原则上，我们不能假设无限深势阱基态的式（106） $n = 1$ 适用于z方向上所有薄半导体中的电荷分布：虽然式（106对于常规量子阱[141, 142] 以及过渡金属二硫族化合物 [82] 的最低导带和最高价带是一个很好的近似，但对于六方氮化硼，具有 $n = 2$ 的第一激发态会更好地近似实际的从头算电荷分布计算结果在z方向上的分布 [82]。

通过采用以下方法计算方程（ z中出现的积分91）

方程（103）和方程（106）于是可写为：

$$\frac{4}{d^2}\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \mathrm{d}z\,\mathrm{d}z'\,\cos^2\left(\frac{\pi}{d}z\right)\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel||z-z'|}\cos^2\left(\frac{\pi}{d}z'\right) = \frac{1}{|\mathbf{q}_\parallel|d\left(4\pi^2+|\mathbf{q}_\parallel|^2d^2\right)} \times\left(8\pi^2+3|\mathbf{q}_\parallel|^2d^2-\frac{32\pi^4\left(1-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|d}\right)}{|\mathbf{q}_\parallel|d\left(4\pi^2+|\mathbf{q}_\parallel|^2d^2\right)}\right), \quad (107)$$

and:

$$\frac{4}{d^2}\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \mathrm{d}z\,\mathrm{d}z'\,\cos^2\left(\frac{\pi}{d}z\right)\mathrm{e}^{\pm|\mathbf{q}_\parallel|(\pm z\pm z')}\cos^2\left(\frac{\pi}{d}z'\right) = \left(\frac{8\pi^2\sinh\left(\frac{|\mathbf{q}_\parallel|d}{2}\right)}{|\mathbf{q}_\parallel|d\left(4\pi^2+|\mathbf{q}_\parallel|^2d^2\right)}\right)^2. \quad (108)$$

利用这些要素，可以推导出式（91）中宏观屏蔽库仑势的显式表达式：

$$\begin{aligned}V_{\mathbf{q}_\parallel} = {}& \frac{e^2}{2\mathcal{A}\epsilon_0\epsilon_\mathrm{M}|\mathbf{q}_\parallel|}\frac{1}{|\mathbf{q}|d\left(4\pi^2+|\mathbf{q}_\parallel|^2d^2\right)}\left(8\pi^2+3|\mathbf{q}_\parallel|^2d^2-\frac{32\pi^4\left(1-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|d}\right)}{|\mathbf{q}_\parallel|d\left(4\pi^2+|\mathbf{q}_\parallel|^2d^2\right)}\right)\\ &+\frac{e^2}{2\mathcal{A}\epsilon_0\epsilon_\mathrm{M}|\mathbf{q}_\parallel|}\frac{1}{g_{\mathbf{q}_\parallel}}\left(\frac{8\pi^2\sinh\left(\frac{|\mathbf{q}_\parallel|d}{2}\right)}{|\mathbf{q}_\parallel|d\left(4\pi^2+|\mathbf{q}_\parallel|^2d^2\right)}\right)^2\Big(\left(\epsilon_{\mathrm{M},-}\epsilon_{2,+}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|}-\epsilon_{\mathrm{M},+}\epsilon_{2,-}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\left(\epsilon_{1,+}\epsilon_{\mathrm{M},-}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|}-\epsilon_{1,-}\epsilon_{\mathrm{M},+}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)2\mathrm{e}^{-d|\mathbf{q}_\parallel|}\\ &+\left(\epsilon_{\mathrm{M},-}\epsilon_{2,+}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|}-\epsilon_{\mathrm{M},+}\epsilon_{2,-}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\left(\epsilon_{1,+}\epsilon_{\mathrm{M},+}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|}-\epsilon_{1,-}\epsilon_{\mathrm{M},-}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)+\left(\epsilon_{\mathrm{M},+}\epsilon_{2,+}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|}-\epsilon_{\mathrm{M},-}\epsilon_{2,-}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\\ &\times\left(\epsilon_{1,+}\epsilon_{\mathrm{M},-}\mathrm{e}^{h|\mathbf{q}_\parallel|}-\epsilon_{1,-}\epsilon_{\mathrm{M},+}\mathrm{e}^{-h|\mathbf{q}_\parallel|}\right)\Big). \quad (109)\end{aligned}$$

当真空间隙趋于零（$h=0$纳米）时，宏观格林函数也可表示为：

$$\begin{aligned}G^{\mathrm{mac}}_{\mathbf{q}}(z,z') = {}& \frac{1}{2\epsilon_0\epsilon_\mathrm{M}|\mathbf{q}_\parallel|}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel||z-z'|}\\ &+\frac{1}{2\epsilon_0\epsilon_\mathrm{M}|\mathbf{q}_\parallel|}\frac{1}{\delta_-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|d}-\gamma_+\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|d}}\Big(\gamma_-\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|(z+z')}\\ &+\delta_+\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|(z+z')}-\delta_-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|(z-z')}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|d}\\ &-\delta_-\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|(z-z')}\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|d}\Big),\end{aligned} \quad (110)$$

其中：

$$\begin{aligned}\gamma_\pm &= (\epsilon_1+\epsilon_\mathrm{M})(\epsilon_2\pm\epsilon_\mathrm{M}),\\ \delta_\pm &= (\epsilon_1-\epsilon_\mathrm{M})(\epsilon_2\pm\epsilon_\mathrm{M}).\end{aligned} \quad (111)$$

式（110）中的第一项是非均匀贡献，而式（110）中的第二项是均匀贡献，源自介电环境，即像电荷。若假设 $\epsilon_1=\epsilon_2=\epsilon_\mathrm{M}$，则式（110）中的第二项消失，格林函数仅由式（110）第一项中的非均匀贡献给出。对于电荷采用狄拉克δ函数限域这一最简单的情况，即 $|\zeta(z)|^2=\delta(z)$，量子限域宏观库仑势 $V_{\mathbf{q}_\parallel}=\frac{e^2}{\mathcal{A}}\int\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z'\,|\zeta(z)|^2G^{\mathrm{mac}}_{\mathbf{q}_\parallel}(z,z')\,|\zeta(z')|^2$ 为：

$$V_{\mathbf{q}_\parallel} = \frac{e^2}{2\mathcal{A}\epsilon_0\epsilon_\mathrm{M}|\mathbf{q}_\parallel|}\frac{\gamma_-+\delta_+-\gamma_+\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|d}-\delta_-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|d}}{\delta_-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel|d}-\gamma_+\mathrm{e}^{|\mathbf{q}_\parallel|d}}. \quad (112)$$

将我们的结果与文献中的结果进行比较后，我们发现，式（110）并不等同于 Rytova公式，但与其相似，该公式推导见文献 [143, 144]。有趣的是，文献 [143] 中的表达式与文献 [144],

尽管两者都是在相同假设下推导得出的。若假设 $z \geq z'$，式（110）便与文献 [145]中的 Keldysh公式完全一致。关于较新的计算，我们的结果与文献 [146]完全吻合；或者，若 $z = z' = 0$，则与文献 [147]完全一致。这验证了我们在式（110）中给出的格林函数表达式，并有力地表明，我们需要对文献中的 Rytova 表达式稍作修改 [143, 144]。

2. *Analytical Model of Screening*

从头算 计算表明，准三维材料介电函数的常数近似，即 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$近似，$\epsilon^{3D}_{M,\,\mathbf{q}=\mathbf{0}} = \epsilon_M$参见图 3，会显著高估大动量下的屏蔽效应[77, 79, 82, 104]。在评估对库仑相互作用强度依赖不强的相互作用过程（如激子-声子散射）时，这种近似尚可接受；但它会显著低估双激子和带电激子的束缚能，也无法正确描述大动量转移时的库仑相互作用强度，例如动量暗激子的 Dexter耦合 [41–43, 148]，俄歇耦合[149] 或短程交换相互作用 [39, 78]，。

为在解析理论中捕捉这一性质，我们采用以下解析模型来描述三维材料介电函数$\epsilon^{3D}_{M,\,\mathbf{q}}$ 该模型来自文献 [131, 150] ，适用于静态（或绝热）极限，且 $\omega = 0$:

$$\epsilon^{3D}_{M,\mathbf{q}} = 1 + \frac{1}{(\epsilon_M - 1)^{-1} + \alpha_{TF}\frac{|\mathbf{q}|^2}{q^2_{TF}} + \frac{\hbar^2|\mathbf{q}|^4}{4m_0^2\omega^2_{pl}}}. \tag{113}$$

式（113）旨在根据温度为$T = 0$K时实际的 [107]第一性原理计算，对RPA中的宏观三维带间介电函数进行建模，即宏观极限下 $\lambda \neq \lambda'$ 的式（83）。我们注意到，还有其他更为严谨的方法 [151, 152], 能够满足克拉默斯–克罗尼希关系，甚至可用于构造包含所有局域场的完整微观介电矩阵 [152]。在式（113）中，ϵ_M 是静态体介电常数，参见图3；贡献项“$\alpha_{TF}\frac{|\mathbf{q}|^2}{q^2_{TF}}$”类似于半导体托马斯-费米极限，其拟合参数为 α_{TF}，托马斯-费米波矢为 $q^3_{TF} = \sqrt{\frac{3\omega^2_{pl}m_0^4}{\hbar^6\pi^4\epsilon_0^2}}$；贡献项“$\frac{\hbar^2|\ |^4}{4m_0^2\omega^2_{pl}}\mathbf{q}$”描述单个等离激元极点贡献，其中 ω_{pl} 是体等离激元频率。需要注意的是，式（113）中的托马斯-费米贡献不应与根据带内林德哈德函数（式（83）中的$\lambda = \lambda'$）推导出的金属或掺杂半导体中准自由电子气的托马斯-费米极限相混淆，因为它描述的是带间林德哈德函数（式（83）中的$\lambda \neq \lambda'$）在小$\mathbf{q}$下的极限，即由带间极化云引起的屏蔽而不是由真实载流子引起的屏蔽 [153]。因此，ω_{pl} 与带间等离激元相关，它描述了从费米能级以下完全占据的能带（包括芯能带）到空导带的所有可能跃迁所形成的集体模 [154]。

公式（113）为从头算屏蔽理论的宏观极限（$\mathbf{G} = \mathbf{G}' = \mathbf{0}$）提供了一个解析描述，并取代了公式（*109*）和公式（$\epsilon_M \to \epsilon^{3D}_{M,\,\mathbf{q}}$（112）中对材料介电函数的常数近似。需要注意的是，衬底和上覆层材料也可以采用类似的方式处理。

为了根据块体材料的三维介电函数$\epsilon^{2D}_{M,\,\mathbf{q}_\parallel}$ 构造二维材料介电函数$\epsilon^{3D}_{M,\,\mathbf{q}}$ 我们将该块体材料作为层状介电结构中的材料“背景”纳入处理（参见图3），采用公式（64）和公式（68），可写为:

$$\left(\epsilon^{2D}_{M,\mathbf{q}_\parallel}\right)^{-1} = \frac{V_{\mathbf{q}_\parallel}}{V_{0,\mathbf{q}_\parallel}} \tag{114}$$

其中，$V_{\mathbf{q}_\parallel}$ 是公式（91）中的宏观屏蔽库仑势，而 $V_{0,\mathbf{q}_\parallel} = V_{\mathbf{q}_\parallel}|_{\epsilon^{3D}_{M,\,\mathbf{q}_\parallel}=1}$ 是通过将背景材料介电函数$\epsilon^{3D}_{M,\,\mathbf{q}_\parallel}$（参见公式（113））设为 1，由公式（91）得到的未屏蔽库仑势。在图4（a）中，展示了由公式（114）得到的有效二维介电函数$\epsilon^{2D}_{M,\,\mathbf{q}_\parallel}$ ：对于常数“$\epsilon^{2D}_{M,\,\mathbf{q}_\parallel}(\epsilon^{3D}_{M,\,\mathbf{0}})$”（蓝色实线）以及 q 依赖的“$\epsilon^{2D}_{M,\,\mathbf{q}_\parallel}(\epsilon^{3D}_{M,\,\mathbf{q}_\parallel})$”（红色实线），分别采用公式（113）中的三维材料介电背景函数。此外，“$\epsilon^{R\text{-}K}_{M,\,\mathbf{q}_\parallel}$”（绿色实线）表示真空中的Rytova-Keldysh薄膜极限 [145], ，该极限可通过对 $|\mathbf{q}_\parallel|d$ 进行一阶泰勒展开得到:

$$\epsilon^{R\text{-}K}_{M,\mathbf{q}_\parallel} = 1 + \frac{1}{2}\epsilon^{3D}_{M,\mathbf{0}}|\mathbf{q}_\parallel|d, \tag{115}$$

黑点表示从计算材料库（CMR） [80]中提取的、通过第一性原理方法计算得到的介电函数。图 4(a) 显示，常数近似 $\epsilon^{2D}_{M,\mathbf{q}_\parallel}(\epsilon^{3D}_{M},0)$ 在大动量下显著高估了屏蔽效应；通过相应地调整托马斯-费米参数 α_{TF}，我们得以使式 (113) 中的解析模型$\epsilon^{2D}_{M,\mathbf{q}_\parallel}(\epsilon^{3D}_{M},\mathbf{q}_\parallel)$与第一性原理计算结果吻合良好。线性 Rytova-Keldysh 极限（绿色实线）仅在晶体动量 $|\mathbf{q}_\parallel| \leq \frac{1}{d}$ 下是良好的近似；在更大的 $\mathbf{q}_\parallel$ 下，其效果甚至比常数近似更差（蓝色实线）。图 4(b) 展示了式 (114) 中三种不同层厚度 d 对应的二维介电函数，以及式 (113) 中的三维介电函数。我们发现，随着 d 增大，二维介电函数趋近于三维介电函数，这与实际的

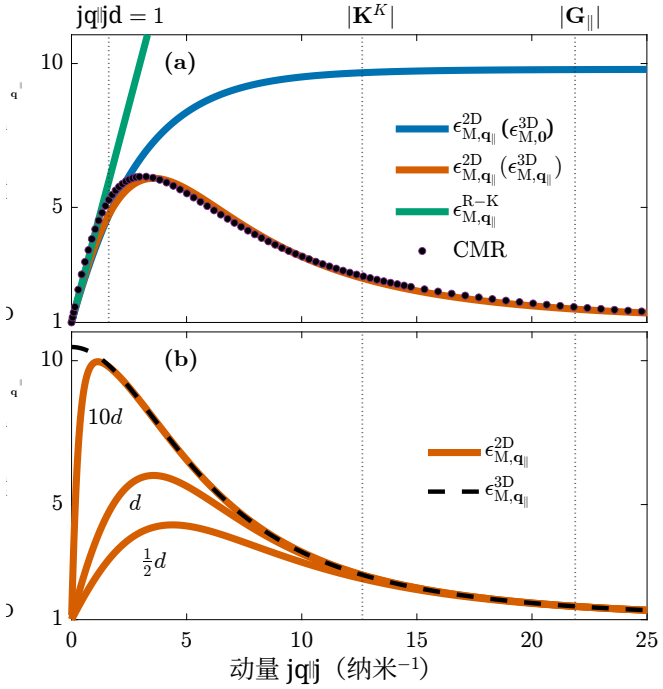


图 4。（a）展示了悬浮于真空中的一个 MoS_2 单层样例（ϵ_M, $_\parallel = 15.5$, ϵ_M ϵ_M , $_\perp = 6.2$, $_{,bulk} = 10.5$ [155] $d = 0.618$ 纳米 [135], $\hbar\omega_{pl} = 22.5$ [156] $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$ 电子伏特）根据公式（114）得到的二维介电函数 ϵ^{2D} M,q‖。"ϵ^{2D} M,q‖(ϵ^{3D}_M,0)"采用三维材料背景介电函数 ϵ^{3D}_M,0 的常数近似，而"ϵ^{2D} M,q‖(ϵ^{3D} M,q‖)"采用公式（113）中的 q‖ 依赖模型。"ϵ^{R-K} M,q‖"表示公式（115）中真空下的 Rytova-Keldysh 薄膜极限，"CMR"表示从计算材料库（CMR）[80]中提取的 *abinitio* 计算结果。K^K 是一个 K 谷动量，参见第 II B 节；G‖ 是一个倒格矢。（b）展示了三种不同层厚度下根据公式（114）得到的二维介电函数 ϵ^{2D} M,q‖，以及根据公式（113）得到的三维介电函数 ϵ^{3D} M,q‖。

第一性原理结果 [82, 104]，相符，从而验证了我们的方法。

一般而言，大动量下介电函数的衰减主要源于局域场效应，即来自包含$\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$ 和$\mathbf{G}' \neq \mathbf{0}$的项。由于屏蔽通过逆介电矩阵$\left(\epsilon^{-1}\right)_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ 影响库仑相互作用，所有包含$\mathbf{G}$和$\mathbf{G}'$ 的局域场都会影响逆介电矩阵$\left(\epsilon^{-1}\right)_{\mathbf{q},0,0}$的$\mathbf{G} = \mathbf{G}' = \mathbf{0}$分量；它并不只是介电矩阵$(\epsilon_{\mathbf{q},0,0})^{-1}$的$\mathbf{G} = \mathbf{G}' = \mathbf{0}$分量的倒数。

因此，只要对体材料介电函数建立参数设置恰当的解析模型$\epsilon^{3D}_{M,\mathbf{q}}$ 并将式（113）与解析介电平板模型结合（参见图3），我们便能获得与包含环境屏蔽的从头算方法相符的良好结果，而且只要我们不需要显式考虑83式中从头算方法计算微观介电函数时涉及的$\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$局域场效应，便可省去这一计算步骤。

IV. 激子与光学光谱

本节讨论束缚电子-空穴对，即激子的出现。首先，我们推导用于完整从头算计算的Bethe-Salpeter方程，然后讨论一种简化版本，即用于少能带激子方法的万尼尔方程，以及光学光谱中的激子特征。

由方程（29）可得以下贡献：空穴-空穴相互作用：

$$\hat{H}_{\text{Coul-hh}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}', \\ v_1,v_2,v_3,v_4}} V_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \times \overline{\Upsilon}^{v_1,v_4}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \overline{\Upsilon}^{v_2,v_3}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'} \hat{v}^\dagger_{1,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{v}^\dagger_{2,\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \hat{v}_{3,\mathbf{k}'} \hat{v}_{4,\mathbf{k}}, \quad (116)$$

电子-电子相互作用：

$$\hat{H}_{\text{Coul-ee}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}', \\ c_1,c_2,c_3,c_4}} V_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \times \overline{\Upsilon}^{c_1,c_4}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \overline{\Upsilon}^{c_2,c_3}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'} \hat{c}^\dagger_{1,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{c}^\dagger_{2,\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \hat{c}_{3,\mathbf{k}'} \hat{c}_{4,\mathbf{k}}, \quad (117)$$

直接电子-空穴相互作用：

$$\hat{H}^{\text{dir}}_{\text{Coul-eh}} = \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}', \\ v_1,v_2,c_1,c_2}} \frac{1}{2} \left(V_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{-\mathbf{q},-\mathbf{G}',-\mathbf{G}}\right) \times \overline{\Upsilon}^{c_1,c_2}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \overline{\Upsilon}^{v_1,v_2}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'} \hat{c}^\dagger_{1,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{v}^\dagger_{1,\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \hat{v}_{2,\mathbf{k}'} \hat{c}_{2,\mathbf{k}}, \quad (118)$$

以及交换电子-空穴相互作用：

$$\hat{H}^{\text{exch}}_{\text{Coul-eh}} = \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}', \\ v_1,v_2,c_1,c_2}} \frac{1}{2} \left(V_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{-\mathbf{q},-\mathbf{G}',-\mathbf{G}}\right) \times \overline{\Upsilon}^{c_1,v_2}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \overline{\Upsilon}^{v_1,c_2}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'} \hat{c}^\dagger_{1,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{v}^\dagger_{1,\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \hat{c}_{2,\mathbf{k}'} \hat{v}_{2,\mathbf{k}}. \quad (119)$$

注意，我们对能带和自旋采用复合指标 $\lambda \equiv \lambda, s$ 此处仅考虑面外方向的基态：$V_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \equiv V^{1,1,1,1}_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\omega = 0)$ 处于静态极限，参见方程（24）。此外，为简化符号，我们假设采用三维准动量。然后，我们针对零质心动量下的光学活性带间跃迁 $\langle \hat{v}^\dagger_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{q}} \rangle$ 推导海森堡运动方程：

$$i\hbar \partial_t \langle \hat{v}^\dagger_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{q}} \rangle = \langle [\hat{v}^\dagger_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{q}}, \hat{H}_{\text{tot}}] \rangle, \quad (120)$$

在玻恩–奥本海默近似下的总（完整）固体哈密顿量：

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{Coul-hh}} + \hat{H}_{\text{Coul-ee}} + \hat{H}^{\text{dir}}_{\text{Coul-eh}} + \hat{H}^{\text{exch}}_{\text{Coul-eh}}, \quad (121)$$

其中，单粒子哈密顿量为：

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},c} E_{c,\mathbf{k}} \hat{c}^\dagger_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k},v} E_{v,\mathbf{k}} \hat{v}^\dagger_{\mathbf{k}} \hat{v}_{\mathbf{k}} \tag{122}$$

对于价带态 ($\lambda = v$) 和导带态 ($\lambda = c$)，采用布洛赫电子色散 $E_{\lambda,\mathbf{k}}$，并在假设价带完全填满、导带为空的情况下进行哈特里–福克近似，这对应于电中性半导体的线性光学极限。请注意，在这种情况下，电子-电子相互作用哈密顿量 $H_{\text{Coul-ee}}$ 完全不起作用。最后，我们将电子-空穴跃迁展开如下：

$$\langle \hat{v}^\dagger_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{q}} \rangle = \sum_{\mu} \Phi_{\mu,v,c,\mathbf{q}} P_\mu, \tag{123}$$

为便于演示，我们在此只考虑质心动量为零的光学明亮跃迁。在方程（140）中，我们讨论有效质量方法，并给出了广义展开，其中也考虑了质心动量非零的激子跃迁。方程（$\Phi_{\mu,v,c,\mathbf{q}}$）中的展开系数满足以下本征值方程：

$$\begin{aligned}
&\left(E_{c,\mathbf{q}} - E_{v,\mathbf{q}} + \Sigma^{\text{H}}_{v,c,\mathbf{q}} + \Sigma^{\text{COH}}_{v,\mathbf{q}} + \Sigma^{\text{SEX}}_{c,\mathbf{q}}\right) \Phi_{\mu,v,c,\mathbf{q}} \\
&\quad + \sum_{\mathbf{q}',v',c'} \left(K^{\text{dir}}_{\text{eh}\ v,c,\mathbf{q}}{}^{v',c',\mathbf{q}'} + K^{\text{exch}}_{\text{eh}\ v,c,\mathbf{q}}{}^{v',c',\mathbf{q}'}\right) \Phi_{\mu,v',c',\mathbf{q}'} \\
&\qquad = E_\mu \Phi_{\mu,v,c,\mathbf{q}}.
\end{aligned} \tag{124}$$

方程（124）是 COHSEX 和 Tamm-Dancoff 近似下光学活性电子-空穴对的***Bethe-Salpeter***方程。在我们的运动方程方法中，后者自然出现，因为我们已经忽略了包含算符乘积（如 $\hat{v}^\dagger\hat{v}^\dagger\hat{c}\hat{c}$ 或 $\hat{c}^\dagger\hat{c}^\dagger\hat{v}\hat{v}$）的交换电子-空穴哈密顿量，这些算符乘积会导致$\langle \hat{v}^\dagger_{\mathbf{q}}\hat{c}_{\mathbf{q}}\rangle$ 与 $\langle \hat{c}^\dagger_{\mathbf{q}}\hat{v}_{\mathbf{q}}\rangle$ 之间发生耦合，即反共振贡献。在哈特里–福克近似下，直接电子-空穴相互作用不会导致共振-反共振耦合。

在式（124）中，$E_{c/v,\mathbf{q}}$ 是未重整化的电子/-空穴单粒子色散，取决于覆盖整个布里渊区的准动量$\mathbf{q}$。它们通过哈特里自能 $\Sigma^{\text{H}}_{v,c,\mathbf{q}}$进行重整化：

$$\Sigma^{\text{H}}_{v,c,\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}',v'} \overline{V}_{\mathbf{0},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{v',v'}_{\mathbf{q}'+\mathbf{G},\mathbf{q}'} \left(\overline{\Upsilon}^{c,c}_{\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{q}} - \overline{\Upsilon}^{v,v}_{\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{q}}\right), \tag{125}$$

对于$\mathbf{G} = \mathbf{G}' = \mathbf{0}$，该值通过直接库仑相互作用而消失——空穴自能 $\Sigma^{\text{COH}}_{v,\mathbf{q}}$：

$$\Sigma^{\text{COH}}_{v,\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}',v'} \overline{V}_{\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{v',v}_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{G},\mathbf{q}} \overline{\Upsilon}^{v,v'}_{\mathbf{q},\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{G}'}, \tag{126}$$

以及屏蔽交换自能 $\Sigma^{\text{SEX}}_{c,\mathbf{q}}$：

$$\Sigma^{\text{SEX}}_{c,\mathbf{q}} = -\sum_{\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}',v'} \overline{V}_{\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,v'}_{\mathbf{q},\mathbf{q}-\mathbf{q}'-\mathbf{G}} \overline{\Upsilon}^{v',c}_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'-\mathbf{G}',\mathbf{q}}. \tag{127}$$

电子-空穴相互作用由直接电子-空穴相互作用核 $K^{\text{dir}\ v',}_{\text{eh}\ v\ c}{}^{c'\ \ ',\mathbf{q},,\mathbf{q}}$ 决定：

$$K^{\text{dir}\ v',c',\mathbf{q}'}_{\text{eh}\ v,c,\mathbf{q}} = -\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{V}_{\mathbf{q}-\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,c'}_{\mathbf{q},\mathbf{q}'-\mathbf{G}} \overline{\Upsilon}^{v',v}_{\mathbf{q}'-\mathbf{G}',\mathbf{q}}, \tag{128}$$

它起吸引作用，而交换电子-空穴相互作用核 $K^{\text{exch}\ v',}_{\text{eh}\ v\ c}{}^{c'\ \ ',\mathbf{q},,\mathbf{q}}$：

$$K^{\text{exch}\ v',c',\mathbf{q}'}_{\text{eh}\ v,c,\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{V}_{\mathbf{0},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,v}_{\mathbf{q},\mathbf{q}-\mathbf{G}} \overline{\Upsilon}^{v',c'}_{\mathbf{q}'-\mathbf{G}',\mathbf{q}'}, \tag{129}$$

通常起排斥作用。这里我们使用以下简写：

$$\overline{V}_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \frac{1}{2}\left(V_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{-\mathbf{q},-\mathbf{G}',-\mathbf{G}}\right). \tag{130}$$

请注意，所有相互作用机制，无论是直接相互作用还是交换相互作用，都会受到非活性态背景的屏蔽，参见第IIIA节，因为我们仅将少数被光学激发的活性态显式纳入式（124）中的Bethe-Salpeter方程。

如果将式（124）简化为双能带模型，并在布里渊区的极值附近展开（此处能带结构适用有效质量近似），对布洛赫形状因子进行低波数近似（从而消除不同价带（$v \leftrightarrow v'$）与导带（$c \leftrightarrow c'$）之间的耦合），忽略涉及大谷动量转移的散射项（德克斯特相互作用）以及耦合不同激子构型的交换贡献（F¨orster 相互作用），则贝特–萨尔彼得方程可化简为类薛定谔方程，即万尼尔方程，适用于 $\Phi_{\mu,v,c,\mathbf{q}} \to \varphi^{\xi,}_{\mu\ \ \ \

此处，$\tilde{E}^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{带隙}}$ 为重整化带隙：

$$\tilde{E}^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{gap}} = E^{\xi',s'}_{c,\mathbf{0}} - E^{\xi,s}_{v,\mathbf{0}} + \Sigma^{\text{H},\xi,\xi',s,s'}_{v,c,\mathbf{0}} + \Sigma^{\text{COH},\xi,s}_{v,\mathbf{0}} + \Sigma^{\text{SEX},\xi',s'}_{c,\mathbf{0}}, \tag{132}$$

其中 $E^{\xi,s}_{c/v,\mathbf{0}}$ 是相对于谷 ξ 和自旋 s的未重整化导带/价带带边，$\Sigma^{\text{H},\xi\,\xi'\,s\,s'}_{v\,c\,\mathbf{0}}$,,,,,是（约化）哈特里自能：

$$\Sigma^{\text{H},\xi,\xi',s,s'}_{v,c,\mathbf{0}} = \sum_{\substack{\mathbf{G},\mathbf{G}',\\ \xi'',s''}} \overline{V}_{\mathbf{0},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{v,v,\xi'',\xi'',s''}_{\mathbf{G},\mathbf{0}} \left(\overline{\Upsilon}^{c,c,\xi',\xi',s'}_{\mathbf{0},\mathbf{G}'} - \overline{\Upsilon}^{v,v,\xi,\xi,s}_{\mathbf{0},\mathbf{G}'} \right), \tag{133}$$

以及 $\Sigma^{\text{COH}}_{,\xi,v\,\mathbf{0}\quad\ s}$,是（约化）库仑空穴自能：

$$\Sigma^{\text{COH},\xi,s}_{v,\mathbf{0}} = \sum_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}',\xi''} \overline{V}_{\mathbf{q}+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{v,v,\xi+\xi'',\xi,s}_{\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{0}} \overline{\Upsilon}^{v,v,\xi,\xi+\xi'',s}_{\mathbf{0},\mathbf{q}+\mathbf{G}'}, \tag{134}$$

以及 $\Sigma^{\text{SEX}}_{,\quad\ \xi'\,s'}$,,是（约化）屏蔽交换自能：

$$\Sigma^{\text{SEX},\xi',s'}_{c,\mathbf{0}} = -\sum_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}',\xi''} \overline{V}_{\mathbf{q}+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,v,\xi',\xi'-\xi'',s'}_{\mathbf{0},-\mathbf{q}-\mathbf{G}} \overline{\Upsilon}^{v,c,\xi'-\xi'',\xi',s'}_{-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{0}}. \tag{135}$$

在式（131）中，$\mathbf{q}_\parallel$ 是相对动量，$m^{\xi,\xi'\ r\,s,s'}_{\quad\ h/e} = \left(\frac{1}{m^{\xi,s}_h} + \frac{1}{m^{\xi',s'}_e}\right)^{-1}$ 是约化质量，其中空穴/电子的有效质量为 $m^{\xi,\quad\ s}_{h/e}$ 和 $\varphi^{\xi,\quad\ \xi'\,s\,s'}_{\mu\quad\ ,,\mathbf{q}}$ 是具有激子量子数 μ的激子波函数，其中第一个（第二个）谷指标和自旋指标始终属于空穴（电子），而 $E^{\xi,\quad\ \xi'\,s\,s'}_{\mu\quad\ ,,}$是相应的激子能量。激子波函数按如下方式归一化：

$$\sum_{\mathbf{q}} \varphi^{*\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}} \varphi^{\xi,\xi',s,s'}_{\nu,\mathbf{q}} = \delta_{\mu,\nu}, \tag{136}$$

并满足完备关系：

$$\sum_{\mu} \varphi^{*\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}} \varphi^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}'} = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}. \tag{137}$$

在公式（131）中，（约化后的）直接电子-空穴相互作用核为：

$$K^{\text{dir}\ \xi,\xi',s,s'}_{\text{eh}\ \mathbf{q}'} = \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{V}_{\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,c,\xi',\xi',s'}_{\mathbf{0},-\mathbf{q}'-\mathbf{G}} \overline{\Upsilon}^{v,v,\xi,\xi,s}_{-\mathbf{q}'-\mathbf{G}',\mathbf{0}}. \tag{138}$$

忽略所有局域场，并对形状因子关于动量转移 $\mathbf{q}'$ 作零阶泰勒展开，参见公式（40），公式（138）中的电子-空穴相互作用核可写为：

$$K^{\text{dir}\ \xi,\xi',s,s'}_{\text{eh}\ \mathbf{q}'} \approx V_{\mathbf{q}'}, \tag{139}$$

其中 $V_{\mathbf{q}} \equiv V_{\mathbf{q},\mathbf{0},\mathbf{0}}$，参见式（130）。

请注意，虽然我们仅在式（124）中给出了光学亮激子的 Bethe-Salpeter 方程——该方程可以直接扩展，以涵盖所有光学暗激子——但式（131）中的 Wannier 方程明确考虑了谷动量亮的谷内激子（$\xi = \xi'$）和谷动量暗的谷间激子（$\xi \neq \xi'$），以及自旋亮（$s = s'$）和自旋暗（$s \neq s'$）激子。

在少能带有效质量激子图像中，电子-空穴（带间）跃迁转换为激子跃迁的方式如下 [2]：

$$\hat{P}^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{Q}} = \sum_{\mathbf{q}} \varphi^{*\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}} \hat{v}^{\dagger\xi,s}_{\mathbf{q}+\beta^{s,s'}_{\xi,\xi'}\mathbf{Q}} \hat{c}^{\xi',s'}_{\mathbf{q}-\alpha^{s,s'}_{\xi,\xi'}\mathbf{Q}}, \tag{140}$$

其中 $\hat{}P^{\xi,\quad\ \xi'\,s\,s'}_{\mu\quad\ ,,\mathbf{Q}}$ ($\hat{}P^{\dagger\xi,\quad\ \xi'\,s\,s'}_{\mu\quad\ ,,\mathbf{Q}}$) 在激子态 μ 和质心动量 $\mathbf{Q}$ 处湮灭（产生）具有自旋-谷构型 ξ,ξ',s,s'，参见图 5。第一个（第二个）指标对应空穴（电子）。有效质量比如下：

$$\alpha^{s,s'}_{\xi,\xi'} = \frac{m^{\xi',s'}_e}{m^{\xi,s}_h + m^{\xi',s'}_e}, \quad \beta^{s,s'}_{\xi,\xi'} = \frac{m^{\xi,s}_h}{m^{\xi,s}_h + m^{\xi',s'}_e}. \tag{141}$$

在方程（140）中，我们明确考虑了动量为 $\mathbf{Q} \neq \mathbf{0}$ 的暗电子-空穴对。

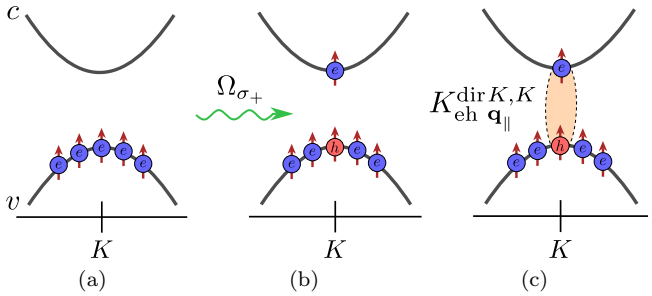


图5. 完全占据的价带（a）；以拉比频率 Ω_{σ_+} 、 σ_+偏振的光激发在 K 谷处产生一个电子-空穴对（b） [159],, 该电子-空穴对通过电子-空穴库仑吸引 $K^{\text{dir}\,K,}_{\text{eh}\ \mathbf{q}_\parallel\ K}$ 结合（参见方程（138））, 形成质心动量为零的激子 $\hat{}P^{K,\quad\ K\uparrow\uparrow\ ,,,}_{\mu\ \mathbf{0}}$（c）。

通过将激子耦合到经典横向麦克斯韦场 [160–162]，并采用薄膜和旋转波

近似，我们可以推导出线性吸收 $\alpha(\omega)$ 的表达式：

$$\alpha(\omega)=\frac{\omega}{c_0}\Im\left(\frac{\mathcal{A}}{\epsilon_0}\sum_{\mu}\frac{\left|\mathbf{d}_{\mathbf{0}}^{c,v,K,K,\uparrow}\varphi^{*K,K,\uparrow,\uparrow}_{\mu}(\mathbf{r}_{\parallel}=\mathbf{0})\right|^2}{E_{\mu}^{K,K,\uparrow,\uparrow}-\hbar\omega-\mathrm{i}\hbar\gamma_{\mu}^{K,K,\uparrow,\uparrow}}\right), \tag{142}$$

对于 σ_+偏振光，不失一般性，这对应于埃利奥特公式 [163]。在式（142）中，（半）均匀线宽为：$\hbar\gamma^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu}=\hbar\gamma^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\text{辐射}}+\hbar\gamma^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\text{非辐射}}$，其中 $\hbar\gamma^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\text{辐射}}$ 为辐射（半）线宽：

$$\hbar\gamma^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{rad},\mu}=\frac{E_{\mu}^{\xi,\xi,s,s}\mu_0 c_0\mathcal{A}}{\hbar n_{\text{ref}}}\left|\mathbf{d}_{\mathbf{0}}^{cv,\xi,\xi,s}\varphi^{*\xi,\xi,s,s}_{\mu}(\mathbf{r}_{\parallel}=\mathbf{0})\right|^2\delta^{s,s'}_{\xi,\xi'}, \tag{143}$$

其中 n_{ref} 是介电环境的平均折射率，而 $\hbar\gamma^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\text{非辐射}}$ 是由例如激子-声子相互作用 [164,165]或均匀分布的杂质 [166, 167]导致的非辐射（半）线宽。原则上，也可以将非均匀贡献计入线宽 [168–170]，但这需要进行系综平均，本文不予考虑。低波数近似下，α（ω）的振子强度由跃迁偶极矩$\mathbf{d}_{\mathbf{0}}^{cvKK\uparrow}$和激子波函数 $\varphi^{*K,K\uparrow\uparrow}_{\mu}$（$\mathbf{r}_{\parallel}=\mathbf{0}$）决定；后者表示电子和空穴在实空间中处于同一位置的概率。跃迁偶极矩可通过文献 [84]中的少能带$k\cdot p$-哈密顿量的本征函数解析计算得出：

$$\mathbf{d}_{\mathbf{0}}^{cv,\xi,\xi,s}=(\delta_{\xi,K}-\delta_{\xi,K'})\frac{\mathrm{i}e\gamma_{k\cdot p}\sqrt{2}}{E_{c,\mathbf{0}}^{\xi,s}-E_{v,\mathbf{0}}^{\xi,s}}\mathbf{e}_{\delta_{\xi,K'}-\delta_{\xi,K}}, \tag{144}$$

动量矩阵元 $\gamma_{k\cdot p}$ 和琼斯矢量$\mathbf{e}_{\pm}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & \pm\mathrm{i}\end{pmatrix}^{\top}$。

在图 6 中，我们绘出了考虑 A 系列和 B 系列后的六方氮化硼封装单层 $MoSe_2$ 的线性吸收光谱$\alpha(\omega)$，参见式（142）。图 6 中的蓝色实线表示使用式（131）进行的完整计算，即“激子”极限；红色实线表示未考虑电子-空穴库仑吸引时的计算，即式（131）中 $K^{\text{dir}}_{\text{eh}}{}^{\xi,\xi',s,s'}_{\mathbf{q}'_{\parallel}}\approx V_{\mathbf{q}'_{\parallel}}=0$，也就是“自由粒子”极限。

有几个特点值得讨论。

首先，通过比较自由粒子极限与激子情形，可以看到自由粒子带隙以下出现了额外的共振 E_{gap}，即激子共振。它们标记为 $1s$，$2s\ldots$，这与氢原子的标记方式类似，因为这些标记表示

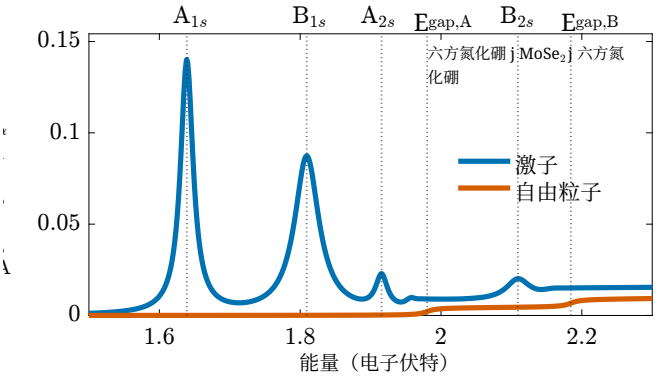


图 6. 线性吸收 $\alpha(\omega)$，由式（142）得到，针对考虑 A 系列和 B 系列后的六方氮化硼封装单层 $MoSe_2$。参数见表 AI。

电子和空穴通过吸引库仑势相互作用这一问题的束缚本征态。

其次，在自由粒子带隙及其以上能量处，激子吸收强于自由粒子吸收。这被称为索末菲增强 [171–173]，其源于这样一个事实：在带隙以上，相互作用的电子-空穴问题的非束缚本征态并不完全表现为自由平面波，而是仍受到库仑相互作用的扰动，并形成所谓的库仑波 [163, 174, 175]。其可量化为：

$$S(\omega)=\frac{\alpha_{\text{excitonic}}(\omega)}{\alpha_{\text{free-particle}}(\omega)}. \tag{145}$$

对于图6中的条件，我们得到的索末菲增强因子为 $S\left(\omega>\frac{E_{\text{gap,B}}}{\hbar}\right)\approx 1.6$，与传统量子阱中的情况相似 [173]。

第三，该光谱呈现出两个截然不同、能量各异的激子系，即*A* 系列和*B* 系列。A 系列对应于 K 谷处的电子-空穴对，其中电子和空穴均处于自旋向上态；而 B 系列对应于 K 谷处的电子-空穴对，其中电子和空穴处于自旋向下态。以 A_{1s} 激子和 B_{1s} 激子为例，它们之间的能量差源于自旋轨道相互作用通过内禀面内电场 [84, 159, 176–179] 导致的导带和价带分裂，以及由于能带曲率不同，即有效质量不同而产生的相应束缚能差异。在 σ_-激发的情况下，自旋和谷的标记会互换。

请注意，我们假设自旋结构略作理想化，其中自旋向上态和自旋向下态均为纯态。从头算 计算表明，[180, 181]，即使在能带极值点处，自旋也会因内禀面外电场引起的自旋轨道相互作用而略有混合。两种场分量——面内分量（引起自旋劈裂）和面外分量（引起自旋混合）——均由离子产生，并在晶胞内快速变化。

还要注意，我们在图 6中计算得到的光谱未包含其他激子贡献，例如：

能量较高的 C 激子，它们沿Γ-K 方向在布里渊区中离域 [79, 129] ，并会显著影响较高能量处的吸收光谱。这些激子无法通过有效质量近似准确描述，必须使用式（124）中的完整 Bethe-Salpeter方程进行描述。

V. 库仑散射过程 SES

由于式（131）中的万尼尔方程除了考虑库仑引起的带隙重整化外，只纳入了一种特定的库仑相互作用过程，即涉及能带极值点（谷）附近动量转移的电子-空穴库仑吸引，而这些动量转移相较于不同谷之间的距离很小，因此式（131）并未描述含时光学实验中相关的其他激子散射过程。因此，在库仑相互作用较强的材料中，其本征态更适合作为起点，构成一个合适的基底。本节将以万尼尔方程本征态构造的基底为基础，描述所有质心动量 $\mathbf{Q}\|$ 下的激子散射过程，这些动量可能远远超出光锥的范围，参见式（131）。

为使符号简洁，下文省略下标"$\|$"。尽管我们讨论的是二维材料，这些概念同样适用于三维。

回顾谷展开描述中的式（35）所给出的多体库仑哈密顿量：

$$\hat{H}_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda_1,\dots\lambda_4,\\ \mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\\ \mathbf{G},\mathbf{G}',\\ \xi,\xi',\xi'',s,s'}} V_{\mathbf{q}+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G},\mathbf{G}'}\,\overline{\Upsilon}^{\lambda_1,\lambda_4,\xi+\xi'',\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{G}}\,\overline{\Upsilon}^{\lambda_2,\lambda_3,\xi'-\xi'',\xi',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\mathbf{k}',-\mathbf{G}'} \times \hat{a}^{\dagger\xi+\xi'',s}_{\lambda_1,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\hat{a}^{\dagger\xi'-\xi'',s'}_{\lambda_2,\mathbf{k}'-\mathbf{q}}\hat{a}^{\xi',s'}_{\lambda_3,\mathbf{k}'}\hat{a}^{\xi,s}_{\lambda_4,\mathbf{k}}. \quad (146)$$

这里，我们已将面外限制在相应的基态，并取 $V^{1,1,1,1}_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \equiv V_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}$，并假设库仑势为静态屏蔽势。

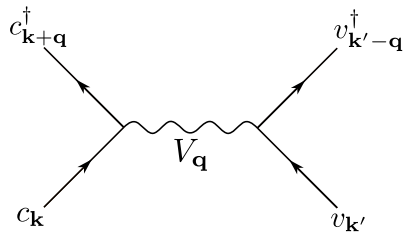
下文中，我们仅说明密度无关极限下的直接电子-空穴过程和交换电子-空穴过程，即忽略所有密度相关过程，例如非线性能量重整化、线宽展宽或俄歇散射 [15–17, 22, 124, 127, 149, 182, 183]。在此极限下，不会发生电子-电子过程，而空穴-空穴过程仅通过式（134）中的库仑空穴自能使带隙重整。因此，下文概述的过程仅在严格的 $\chi^{(3)}$-极限下才足够，例如，在弱非线性泵浦-探测实验中，对充分分离的激子共振附近的时间轨迹进行能量平均，此时除泡利阻塞诱导的漂白外，所有光谱特征均已被平均消除。

A. 直接电子-空穴相互作用

根据式（146），我们考虑电子-空穴相互作用过程，其中相应的电子和空穴始终处于各自的能带中（$\lambda_1 = \lambda_4$ 和 $\lambda_2 = \lambda_3$）。这些过程通常称为直接库仑相互作用。在双能带模型中，它们可表示为：

$$\hat{H}^{\mathrm{dir}}_{\mathrm{Coul\text{-}eh}} = \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}',\\ \xi,\xi',\xi'',s,s'}} \overline{V}_{\mathbf{q}+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G},\mathbf{G}'}\,\overline{\Upsilon}^{c,c,\xi+\xi'',\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}}\,\overline{\Upsilon}^{v,v,\xi'-\xi'',\xi',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'} \times \hat{c}^{\dagger\xi+\xi'',s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\hat{v}^{\dagger\xi'-\xi'',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}\hat{v}^{\xi',s'}_{\mathbf{k}'}\hat{c}^{\xi,s}_{\mathbf{k}}. \quad (147)$$

图 7展示了双能带模型中任意动量转移下的直接电子-空穴相互作用$\mathbf{q}$。



(a)

图 7. 直接电子-空穴库仑相互作用。

Small Momentum Transfer

小动量转移（$\mathbf{K}^{\xi''} = \mathbf{0}$下的直接电子-空穴库仑相互作用过程会导致电子-空穴对的束缚；在转变为激子图像时，通过求解式（131）中的万尼尔方程，将其与自由粒子哈密顿量一同对角化，参见式（140）。

该过程得到自由激子的哈密顿量：

$$\hat{H}_{\text{X-0}} = \sum_{\mu,\mathbf{Q},\xi,\xi',s,s'} E^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{Q}}\,\hat{P}^{\dagger\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{Q}}\,P^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{Q}}, \quad (148)$$

其中：

$$E^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu,\mathbf{Q}} = E^{\xi,\xi',s,s'}_{\mu} + \frac{\hbar^2\mathbf{Q}^2}{2(m^{\xi,s}_h + m^{\xi',s'}_e)}, \quad (149)$$

是激子色散，其激子能量为 $E^{\xi,\ \xi',s,s'}_{\mu}$，通过求解式（131）中的万尼尔方程并取质心动量 $\mathbf{Q}$ 得到。

Large Momentum Transfer

大动量转移（$\mathbf{K}^{\xi''} \neq \mathbf{0}$下的直接电子-空穴相互作用，代表了动量空间中谷间相互作用与实空间中库仑诱导电荷转移的对应情形，即德克斯特相互作用 [184]。它发生在布里渊区中不同的谷之间，并且就电子和空穴各自的散射而言始终是自旋守恒的。相应的哈密顿量由式（150）给出，条件为 $\mathbf{K}^{\xi''} \neq \mathbf{0}$:

$$\begin{aligned}&\hat{H}^{\mathrm{dir}}_{\mathrm{Dex}}\\&=\sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}',\\ \xi,\xi',\xi'',\\ (\xi''\neq 0),s,s'}} \overline{V}_{\mathbf{q}+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G},\mathbf{G}'}\,\overline{\Upsilon}^{c,c,\xi+\xi'',\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}}\overline{\Upsilon}^{v,v,\xi'-\xi'',\xi',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'}\\&\qquad\times \hat{c}^{\dagger\xi+\xi'',s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\hat{v}^{\dagger\xi'-\xi'',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}\hat{v}^{\xi',s'}_{\mathbf{k}'}\hat{c}^{\xi,s}_{\mathbf{k}}.\end{aligned}\tag{150}$$

在激子图像中，根据方程（140），德克斯特哈密顿量写为:

$$\begin{aligned}&\hat{H}_{\text{X-Dex}}\\&=\sum_{\substack{\mu,\nu,\mathbf{Q},\\ \xi,\xi',\xi'',\\ (\xi''\neq 0),s,s'}} D^{\xi,\xi',\xi'',s,s'}_{\mu,\nu,\mathbf{K}^{\xi''}}\hat{P}^{\dagger\xi,\xi'+\xi'',s,s'}_{\mu,\mathbf{Q}}\hat{P}^{\xi-\xi'',\xi',s,s'}_{\nu,\mathbf{Q}},\end{aligned}\tag{151}$$

其矩阵元为:

$$\begin{aligned}&D^{\xi,\xi',\xi'',s,s'}_{\mu,\nu,\mathbf{K}^{\xi''}}\\&=-\mathcal{C}^{\mathrm{dir}}_{\mathrm{Dex}}V_{\mathbf{K}^{\xi''}}\sum_{\mathbf{q}}\varphi^{*\xi,\xi'+\xi'',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}}\sum_{\mathbf{q}'}\varphi^{\xi-\xi'',\xi',s,s'}_{\nu,\mathbf{q}'},\end{aligned}\tag{152}$$

其中:

$$\begin{aligned}\mathcal{C}^{\mathrm{dir}}_{\mathrm{Dex}}&=\left(V_{\mathbf{K}^{\xi''}}\sum_{\mathbf{q}}\varphi^{*\xi,\xi'+\xi'',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}}\sum_{\mathbf{q}'}\varphi^{\xi-\xi'',\xi',s,s'}_{\nu,\mathbf{q}'}\right)^{-1}\\&\times\sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}'}\overline{V}_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G},\mathbf{G}'}\,\overline{\Upsilon}^{c,c,\xi'+\xi'',\xi',s'}_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'+\mathbf{G},\mathbf{0}}\overline{\Upsilon}^{v,v,\xi-\xi'',\xi,s}_{-\mathbf{q}+\mathbf{q}'-\mathbf{G}',\mathbf{0}}\\&\qquad\times\varphi^{*\xi,\xi'+\xi'',s,s'}_{\mu,\mathbf{q}}\varphi^{\xi-\xi'',\xi',s,s'}_{\nu,\mathbf{q}'},\end{aligned}\tag{153}$$

包含了相对于粗略估计 $V_{\mathbf{K}^{\xi''}}$ 的所有修正，包括可能的局域场效应。我们注意到，由于德克斯特矩阵元在质心动量为零时不消失 $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$，德克斯特相互作用已经会通过谷间 A-B 耦合 [42] 对线性光谱产生影响，引入微小的能量移动和展宽。

首先，我们讨论同谷激子的谷间散射。如果我们只考虑能量最低的激子，则存在一个过程:

$$K\text{-}K \leftrightarrow K'\text{-}K',\tag{154}$$

其方向 K-$K \to K'$-K' 如图8所示，采用自旋向上-自旋向上构型。对于图8所示的 Dexter 过程示例，必须在不同的谷之间计算约化形式因子Υ，式（30）:

$$\overline{\Upsilon}^{c,c,K',K,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}}\quad\text{and}\quad\overline{\Upsilon}^{v,v,K,K',s}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'}.\tag{155}$$

要精确计算方程（153），需要采用第一性原理方法。然而，在许多情况下，忽略局域场并将形状因子近似为如下形式即可： $\Upsilon^{c,\,c,\,K',\,K,\,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\,\mathbf{k}} = \Upsilon^{v,\,v,\,K,\,K',\,s}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\,\mathbf{k}'} \approx 1$，由此得到:

$$\mathcal{C}^{\mathrm{dir}}_{\mathrm{Dex}} \approx 1,\tag{156}$$

作为一个上限估计。在图8(a、b)中，我们描绘了相应德克斯特过程中的导带电子（a）和价带电子（b）的散射，其中灰色阴影区域表示所有可能的动量转移 $\mathbf{K}^{\xi''}+\mathbf{q}$ 的总集合。在这里，尽管存在三个等价过程，但总散射振幅并不乘以三，因为每个 K 或 K' 谷作为末态时，仅有三分之一被覆盖。请注意，我们没有绘制表示可能乌姆克拉普过程的特定倒格矢 $\mathbf{G}''$ 和 $\mathbf{G}'''$，这里的乌姆克拉普过程取狭义含义（不要与局域场贡献 $\mathbf{G}$ 和 $\mathbf{G}'$混淆），因为形状因子 Υ 不依赖于 $\mathbf{G}''$ 和 $\mathbf{G}'''$；关于这一点的讨论见第 II A 节。对于约化能带结构中的电子-空穴对，组合过程如图8(c)所示。注意，与图8(b)中的价带电子相比，图8(c)中的空穴沿相反方向散射。方程（156）中的估计已经给出了合理的德克斯特相互作用强度，并得到测量结果 [41–43, 148] 的支持。原因之一是，德克斯特过程的相互作用强度主要由带有较大自变量的库仑势决定，即 $V_{\mathbf{q}+\mathbf{K}^{\xi''}} \approx V_{\mathbf{K}^{\xi''}}$，其中 $\mathbf{K}^{\xi''}$ 是谷动量。所得相互作用强度约为几十毫电子伏，比由携带小动量自变量 $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}^{\xi''}|$ 的库仑势 $V_{\mathbf{q}}$ 所决定的激子束缚能小一个数量级。

除图*8*所示的谷内激子散射外，式（*151*）还描述了谷间激子散射。对于能量最低的电子-空穴对，空穴位于 K 和 Γ 谷，而电子位于 K、 K'、 Λ 和 Λ' 谷，有四种可能的过程:

$$\begin{aligned}&K\text{-}K' \leftrightarrow \Gamma\text{-}K\ (K\text{ momentum transfer}),\\&K'\text{-}K \leftrightarrow \Gamma\text{-}K'\ (K\text{ momentum transfer}),\\&K\text{-}\Lambda \leftrightarrow \Gamma\text{-}\Lambda'\ (\Lambda\text{ momentum transfer}),\\&K'\text{-}\Lambda' \leftrightarrow \Gamma\text{-}\Lambda\ (\Lambda\text{ momentum transfer}).\end{aligned}\tag{157}$$

在图 9中，我们以自旋向上-自旋向上构型为例，描绘了过程 K-$K' \to \Gamma$-K。与之前一样，

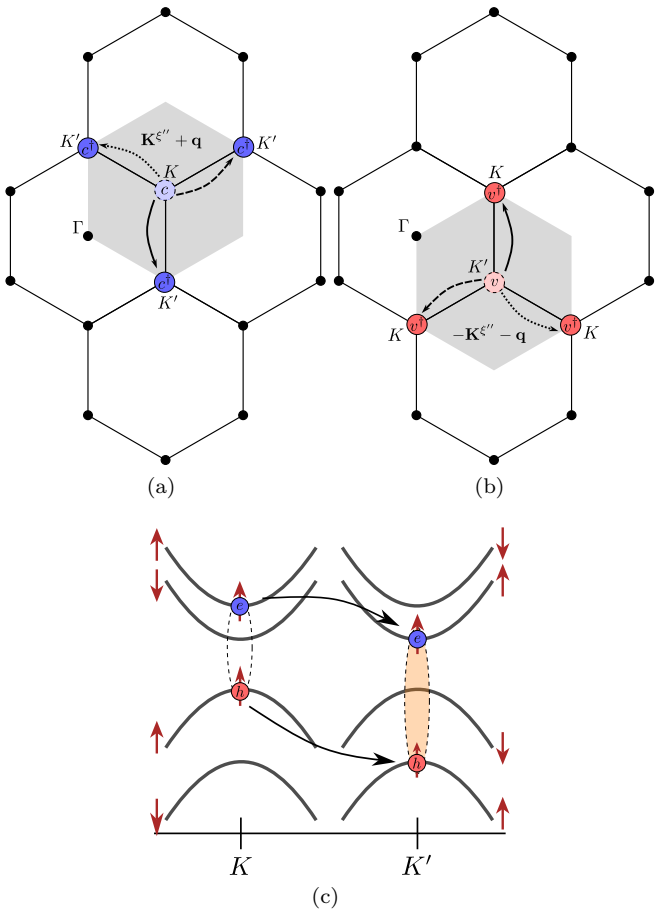


图8. 谷内激子（$\xi'' \neq \Gamma$）的谷间相互作用（$\xi = \xi'$）示例过程，涉及同时发生的 $K' \to K$和 $K \to K'$ 带内散射（Dexter）：实线、虚线和点线箭头表示三个等价过程，分别涉及电子散射（a）和空穴散射（b）。灰色阴影区域表示可能的动量转移总范围$\mathbf{K}^{\xi''}+\mathbf{q}$（导带电子散射）或 $-\mathbf{K}^{\xi''}-\mathbf{q}$（价带电子散射）。在约化能带结构中用电子-空穴对表示的组合过程（c），参见公式（151）。注意，自旋极化经过了理想化处理，因为即使在能带极值点，自旋轨道相互作用也会使自旋略微混合 [180, 181]。

存在三个等价过程，每个过程的权重均为三分之一。图9所示过程的约化形状因子为：

$$\overline{\Upsilon}^{c,c,K,K',s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \quad \text{and} \quad \overline{\Upsilon}^{v,v,K,\Gamma,s}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'}, \tag{158}$$

必须通过从头算方法进行计算。文献 [43], 指出，图中所示涉及谷间激子的 Dexter 过程9 在单层 WSe_2 的超快光激发之后，对动量暗材料的谷去极化起着关键作用，因为它打破了准稳定的 K-K' 构型。此处，忽略所有局域场并采用

对 $\Upsilon^{c}_{c,K,K',s}\,\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k} \approx \Upsilon^{v}_{v,K,\Gamma,s}\,\mathbf{k}'-\mathbf{q}=\mathbf{G}',\mathbf{k} \approx 1$进行粗略近似，这相当于将式（153）中的 $\mathcal{C}^{\text{dir}}_{\text{Dex}} \approx 1$ 代入式（152）。

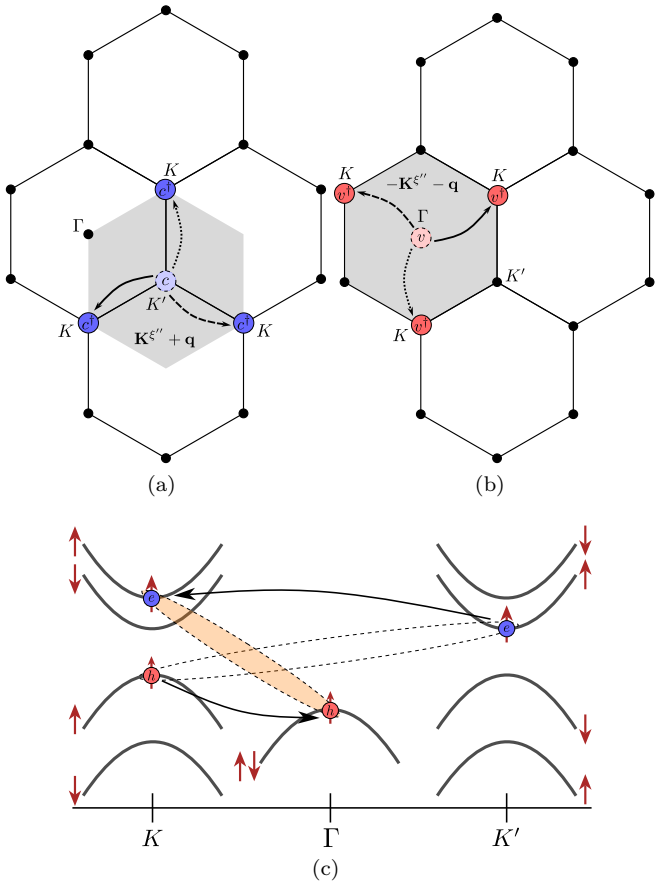


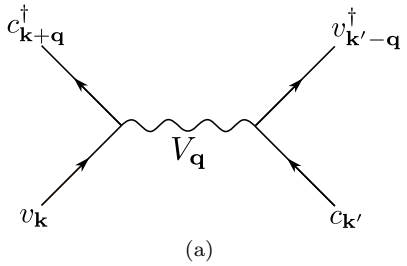
图 9. 谷间激子（$\xi'' \neq \Gamma$）的谷间相互作用（$\xi \neq \xi'$）示例过程，涉及同时发生的 $\Gamma \to K$和 $K' \to K$ 带内散射（Dexter）：实线、虚线和点线箭头表示三个等价过程，分别涉及电子散射（a）和空穴散射（b）。灰色阴影区域表示可能的动量转移总范围$\mathbf{K}^{\xi''}+\mathbf{q}$（导带电子散射）或 $-\mathbf{K}^{\xi''}-\mathbf{q}$（价带电子散射）。在约化能带结构中用电子-空穴对表示的组合过程（c），参见公式（151）。

B. 电子-空穴交换相互作用

根据式（146），我们考虑电子-空穴相互作用过程，其中相应的电子和空穴会翻转其能带，参见图 10。这些过程通常被重新-

称为库仑交换相互作用：

$$\hat{H}^{\text{exch}}_{\text{Coul-eh}} = \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}',\\ \xi,\xi',\xi'',s,s'}} \overline{V}_{\mathbf{q}+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,v,\xi+\xi'',\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \overline{\Upsilon}^{v,c,\xi'-\xi'',\xi',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'} \times \hat{c}^{\dagger\xi+\xi'',s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{v}^{\dagger\xi'-\xi'',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \hat{c}^{\xi',s'}_{\mathbf{k}'} \hat{v}^{\xi,s}_{\mathbf{k}}. \quad (159)$$



(a)

图10. 电子-空穴库仑交换相互作用。

与前文一样，我们区分涉及小（$\mathbf{K}^{\xi''}=\mathbf{0}$）和大（$\mathbf{K}^{\xi''}\neq\mathbf{0}$）动量转移的过程。

Small Momentum Transfer

小动量转移（$\mathbf{K}^{\xi''}=\mathbf{0}$）时的交换哈密顿量为：

$$\hat{H}^{\text{exch}}_{\text{Coul-eh}} = \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}',\\ \xi,\xi',s,s'}} \overline{V}_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,v,\xi,\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G},\mathbf{k}} \overline{\Upsilon}^{v,c,\xi',\xi',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{G}',\mathbf{k}'} \times \hat{c}^{\dagger\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{v}^{\dagger\xi',s'}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \hat{c}^{\xi',s'}_{\mathbf{k}'} \hat{v}^{\xi,s}_{\mathbf{k}}. \quad (160)$$

由于交换相互作用本质上是带间散射过程，且在动量相等时布洛赫因子彼此正交，$\Upsilon^{\lambda,\lambda',\xi,\xi,s}_{\mathbf{k},\mathbf{k}} = \delta_{\lambda,\lambda'}$，因此有必要进一步区分短程贡献（$\mathbf{G},\mathbf{G}'\neq\mathbf{0}$）和长程贡献（$\mathbf{G}=\mathbf{G}'=\mathbf{0}$）。前者源于晶胞尺度上空间变化的库仑场，后者则源于整个晶格尺度上空间变化的库仑场。

短程相互作用：

式（$\mathbf{G},\mathbf{G}'\neq\mathbf{0}$ 中的贡献属于短程相互作用，160），它们由晶胞内空间变化的局域场引起，并且在$\mathbf{q}=\mathbf{0}$时不会消失，因为$\Upsilon^{\lambda,\lambda',\xi,\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}}\neq 0$ 当 $\lambda\neq\lambda'$ 时，由于其与$\mathbf{G}\neq\mathbf{0}$存在动量不匹配。在$\mathbf{q}=\mathbf{0}$时，这些相互作用涉及以下约化形状因子：

$$\overline{\Upsilon}^{c,v,\xi,\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}}, \quad (161)$$

这些参数必须通过第一性原理方法进行计算，以及一个自变量较大的库仑势：

$V_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}\approx V_{\mathbf{G}}$ 如果 $\mathbf{G}=\mathbf{G}'$。利用式（140），相应的激子哈密顿量为：

$$\hat{H}^{\text{exch}}_{\text{X-SR}} = \sum_{\substack{\mu,\nu,\mathbf{Q},\\ \xi,\xi',s,s'}} X^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{SR},\mu,\nu} \hat{P}^{\dagger\xi,s,s}_{\mu,\mathbf{Q}} \hat{P}^{\xi',\xi',s',s'}_{\nu,\mathbf{Q}}, \quad (162)$$

矩阵元为：

$$X^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{SR},\mu,\nu,\mathbf{Q}} = \mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{SR}} V_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}} \varphi^{*\xi,\xi,s,s}_{\mu,\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \varphi^{\xi',\xi',s',s'}_{\nu,\mathbf{q}'}, \quad (163)$$

其中：

$$\mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{SR}} = (V_{\mathbf{G}})^{-1} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{V}_{\mathbf{Q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,v,\xi,\xi,s}_{\mathbf{Q}+\mathbf{G},\mathbf{0}} \overline{\Upsilon}^{v,c,\xi',\xi',s'}_{-\mathbf{Q}-\mathbf{G}',\mathbf{0}}, \quad (164)$$

包含通过 第一性原理 方法评估的所有修正[78] ，相较于对 $V_{\mathbf{G}}$的简单估算。式（162）中的短程交换相互作用只影响自旋亮谷内激子，导致单重态-三重态分裂[78, 185]，（参见图 11（b）——在略加理想化的图景中，自旋轨道相互作用会在能带极值点处也弱微混合自旋[180, 181]）——或相同能谷内的双自旋翻转过程，参见图 11（c）。因此，若已通过实验获知相应自旋亮激子和自旋暗激子的能量分裂，就可以在不使用 第一性原理 方法的情况下，利用少能带有效质量模型粗略估算 $\mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{SR}}$。

一个引人注目的经验事实是，存在谷内短程贡献（公式（163）中的$\xi=\xi'$ in），但谷间短程贡献（公式（163）中的$\xi\neq\xi'$ ）却为零，因为否则，P^{K}、$K\uparrow\uparrow$、，，Q 激子与 $P^{K'}$、$K'\downarrow\downarrow$、，，Q 激子之间在零质心动量 Q $=\mathbf{0}$处就会发生谷杂化，从而应在线性吸收测量中产生谷分裂激子谱线等可观测特征，或在非线性泵浦-探测实验中导致近乎瞬时的谷去极化。然而，实验中尚未观测到此类特征，因为并未出现谷分裂激子谱线，而谷去极化通常需要一定时间（皮秒尺度）[43, 186, 187]。因此，谷间短程交换相互作用的矩阵元必定为零，或者至少远小于其谷内对应项；下面将对此加以说明。由于公式（163）中的矩阵元包含对所有 G $\neq$ 0的求和（参见公式（164)），总矩阵元由大量项构成。即使将求和限制在最相关的第一组倒格矢，并假设 G =G′，总共也会有六项。在低波数近似下，各个谷内交换同自旋重叠以及 $|\mathbf{q}|\ll|\mathbf{G}|$ 的形式如下：

$$\sum_{\mathbf{G}\neq\mathbf{0}} V_{\mathbf{G}} \overline{\Upsilon}^{c,v,\xi,\xi,s}_{\mathbf{G},\mathbf{0}} \overline{\Upsilon}^{v,c,\xi,\xi,s}_{-\mathbf{G},\mathbf{0}} \quad \text{(intravalley)}, \quad (165)$$

而谷间交换反自旋重叠为：

$$\sum_{\mathbf{G}\neq\mathbf{0}} V_{\mathbf{G}}\overline{\Upsilon}^{c,v,\xi,\xi,s}_{\mathbf{G},\mathbf{0}}\overline{\Upsilon}^{v,c,\bar{\xi},\bar{\xi},\bar{s}}_{-\mathbf{G},\mathbf{0}} \quad \text{(intervalley)}, \tag{166}$$

由于布洛赫因子通过时间反演$^{-}$变换 $\mathbf{k}\to-\mathbf{k}$相联系，$\xi\to\xi$（对于 $\xi\in\{K,K'\}$），$s\to\bar{s}$，我们可以写出：

$$\sum_{\mathbf{G}\neq\mathbf{0}} V_{\mathbf{G}}\overline{\Upsilon}^{c,v,\xi,\xi,s}_{\mathbf{G},\mathbf{0}}\overline{\Upsilon}^{v,c,\bar{\xi},\bar{\xi},\bar{s}}_{-\mathbf{G},\mathbf{0}} = \sum_{\mathbf{G}\neq\mathbf{0}} V_{\mathbf{G}}\overline{\Upsilon}^{c,v,\xi,\xi,s}_{\mathbf{G},\mathbf{0}}\overline{\Upsilon}^{v,c,\xi,\xi,s}_{\mathbf{G},\mathbf{0}} \quad \text{（谷间）。} \tag{167}$$

因此，式（165）中的谷内交换矩阵元与式（167）中的谷间交换矩阵元之间唯一的区别，是第二个约化布洛赫因子中相位因子的符号（$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ 与 $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$）。因此，对所有相关的 $\mathbf{G}\neq\mathbf{0}$矢量求和时，谷间贡献应因相位不匹配而相互抵消，而谷内贡献则不会。在此，明确的第一性原理计算可以进一步阐明这一问题。

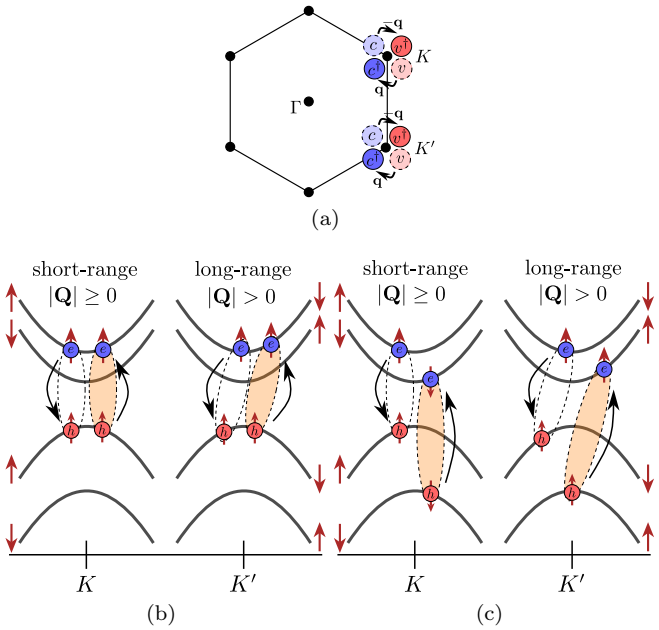


图 11. 谷内激子的谷内交换相互作用（$\xi=\xi'$），涉及同时发生的 $K\to K$ 带间散射（a）：同一谷内的自旋守恒（$s=s'$）（b）和自旋翻转（$s\neq s'$）（c）耦合，由短程（$\mathbf{G}\neq\mathbf{0}$，参见式（162））和长程（$\mathbf{G}=\mathbf{0}$，参见式（169））相互作用导致。

长程相互作用：

具有 $\mathbf{G}=\mathbf{G}'=\mathbf{0}$ 的贡献（见式（160））属于长程相互作用，因为相互作用的库仑场可在多个晶胞内变化。这些过程发生于相同能谷（$\xi=\xi'$）内，参见图 11；也发生于不同能谷（$\xi\neq\xi'$），参见图 12。与短程贡献不同，它们在 $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ 处消失。因此，我们可以将形状因子按 $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ 展开至首个非零阶，参见式（41）：

$$\overline{\Upsilon}^{\lambda,\bar{\lambda},\xi,\xi,s}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}} \approx -\frac{\mathrm{i}}{e}\mathbf{q}\cdot\mathbf{d}^{\lambda,\bar{\lambda},\xi,\xi,s}_{\mathbf{k}} \approx -\frac{\mathrm{i}}{e}\mathbf{q}\cdot\mathbf{d}^{\lambda,\bar{\lambda},\xi,\xi,s}_{\mathbf{0}}, \tag{168}$$

其中$\mathbf{d}^{\lambda,\bar{\lambda},\xi,\xi,s}_{\mathbf{0}}$是低波数近似下的偶极矩阵元，参见式（39）。相应的激子哈密顿量结合式（140）为：

$$\hat{H}^{\text{exch}}_{\text{X-LR}} = \sum_{\substack{\mu,\nu,\mathbf{Q},\\ \xi,\xi',s,s'}} X^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{LR},\mu,\nu,\mathbf{Q}}\hat{P}^{\dagger\xi,\xi,s,s}_{\mu,\mathbf{Q}}\hat{P}^{\xi',\xi',s',s'}_{\nu,\mathbf{Q}}, \tag{169}$$

矩阵元为：

$$X^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{LR},\mu,\nu,\mathbf{Q}} = V_{\mathbf{Q}}\left(\frac{1}{e^2}\left(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{d}^{cv,\xi,s}_{\mathbf{0}}\right)\left(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{d}^{vc,\xi',s'}_{\mathbf{0}}\right)+\mathcal{O}((\mathbf{Q}\cdot\mathbf{d})^3)\right) \times\sum_{\mathbf{q}}\varphi^{*\xi,\xi,s,s}_{\mu,\mathbf{q}}\sum_{\mathbf{q}'}\varphi^{\xi,\xi,s',s'}_{\nu,\mathbf{q}'}. \tag{170}$$

不同激子构型之间的长程相互作用，是库仑诱导能量转移（即实空间中的福斯特相互作用）的倒易空间对应过程：非共振长程相互作用导致相同能谷内 A 激子与 B 激子的耦合（双自旋翻转散射，$\xi=\xi'$，见式（169）），参见图 11(c)；也导致 K/K' 能谷间 A 激子与 B 激子的耦合（自旋守恒散射，$\xi\neq\xi'$，见式（169）），参见图 12(b)。此外，能谷间的共振长程交换会产生非解析色散 [78, 190]，并导致 K 与 K' 能谷间的双自旋翻转散射（Maialle-Silva-Sham 或 Bir-Aronov-Pikus 机制，$\xi\neq\xi'$，见式（169））[37–39, 191–193]，参见图 12(c)。此外，在同一能谷内，长程交换还会影响质心动量 Q 不为零时的激子色散（$\xi=\xi'$，见式（169）），参见图 11(b)。因此，长程交换相互作用会使激子的有效质量色散偏离原本纯粹的抛物线形式，并可能削弱双激子束缚 [190]。

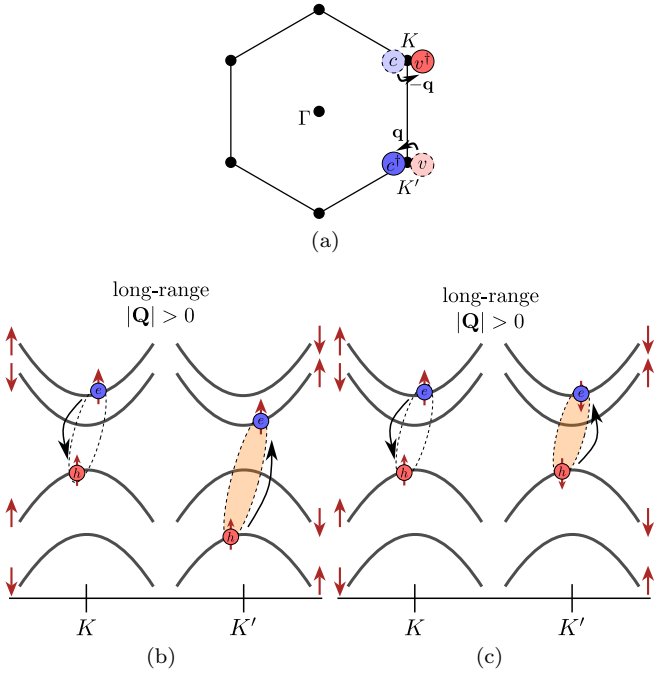


图12。涉及同时发生$\xi \neq \xi'$与 $K' \to K'$ 的 $K \to K$ 带间散射（a）的谷内激子谷间（$s = s'$）交换相互作用：通过非局域场（$s \neq s'$）实现自旋守恒（$\mathbf{G} = \mathbf{0}$）（F¨orster 转移；参见式（169）。自旋守恒（$K \to K$）谷转移（b）以及自旋翻转（$s \neq s'$）谷转移（c）

Large Momentum Transfer

大动量转移（$\mathbf{K}^{\xi''} \neq \mathbf{0}$）时的交换哈密顿量由式（159）给出，条件为 $\xi'' \neq \Gamma$。由于动量转移的量级已达到较大的能谷动量 $\mathbf{K}^{\xi''}$，区分短程贡献与长程贡献已无意义。因此，我们区分以下两种情况：相同能谷中激子构型之间的谷内散射，满足 $\xi'' = \xi' - \xi \neq \Gamma$；以及不同能谷中激子构型之间的谷间散射，满足 $\xi'' \neq \xi' - \xi$和 $\xi'' \neq \Gamma$。

具有 $\xi'' = \xi' - \xi \neq \Gamma$的谷内散射：相应的激子哈密顿量为：

$$\hat{H}^{\text{exch}}_{\text{X-K,intra}} = \sum_{\substack{\mu,\nu,\mathbf{Q},\xi,\xi',s,s' \\ (\xi \neq \xi')}} X^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{K,intra},\mathbf{Q},\mu,\nu} \hat{P}^{\dagger\xi,\xi',s,s}_{\mu,\mathbf{Q}} \hat{P}^{\xi,\xi',s',s'}_{\nu,\mathbf{Q}}, \tag{171}$$

矩阵元为：

$$X^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{K,intra},\mathbf{Q},\mu,\nu} = \mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{K,intra}} V_{\mathbf{K}^{\xi'} - \mathbf{K}^{\xi}} \sum_{\mathbf{q}} \varphi^{*\xi,\xi',s,s}_{\mu,\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \varphi^{\xi,\xi',s',s'}_{\nu,\mathbf{q}'}. \tag{172}$$

其中，$\mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{K, intra}}$ 是对通过从头算计算得到的 $V_{\mathbf{K}^{\xi'} - \mathbf{K}^{\xi}}$ 简单估算值的修正：

$$\mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{K,intra}} = \left(V_{\mathbf{K}^{\xi'} - \mathbf{K}^{\xi}}\right)^{-1} \times \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{V}_{\mathbf{Q}+\mathbf{K}^{\xi'} - \mathbf{K}^{\xi},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,v,\xi',\xi,s}_{\mathbf{Q}+\mathbf{G},\mathbf{0}} \overline{\Upsilon}^{v,c,\xi,\xi',s'}_{-\mathbf{Q}-\mathbf{G}',\mathbf{0}}. \tag{173}$$

大动量转移交换相互作用中，相应的电子和空穴不改变所在的谷（$\xi + \xi'' = \xi'$和 $\xi' - \xi'' = \xi$），发生于所有可能的具有 $\xi \neq \xi'$的谷间激子之间，参见式（171）。自旋守恒的大动量转移交换会使自旋明亮谷间激子发生蓝移，参见图13(c)；自旋翻转的大动量转移交换相互作用则耦合谷间 A 和 B 激子，参见图13(d)，这类似于作用于谷内激子的对应小动量转移相互作用，参见图11。尤其是，自旋守恒的大动量转移交换相互作用导致自旋明亮谷间 K, K'-↑,↑激子相对于自旋暗谷内 K, K-↑,↓激子发生蓝移；若没有这种作用，两者本来能量简并，因为此处考虑的两个导带 K',↑和 K,↓具有相同的有效质量 [84]。

谷间散射（参数 $\xi'' \neq \xi' - \xi$和 $\xi'' \neq \Gamma$）：相应的激子哈密顿量为：

$$\hat{H}^{\text{exch}}_{\text{X-K,inter}} = \sum_{\substack{\mu,\nu,\mathbf{Q},\xi,\xi',\xi'',s,s' \\ (\xi'' \neq \xi' - \xi, \xi'' \neq 0)}} X^{\xi,\xi',\xi'',s,s'}_{\text{K,inter},\mathbf{Q},\mu,\nu} \hat{P}^{\dagger\xi,\xi+\xi'',s,s}_{\mu,\mathbf{Q}} \hat{P}^{\xi'-\xi'',\xi',s',s'}_{\nu,\mathbf{Q}}, \tag{174}$$

矩阵元为：

$$X^{\xi,\xi',s,s'}_{\text{K,inter},\mathbf{Q},\mu,\nu} = \mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{K,inter}} V_{\mathbf{K}^{\xi''}} \times \sum_{\mathbf{q}} \varphi^{*\xi,\xi+\xi'',s,s}_{\mu,\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \varphi^{\xi'-\xi'',\xi',s',s'}_{\nu,\mathbf{q}'}, \tag{175}$$

其中 $\mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{K, inter}}$ 是对通过第一性原理 计算得到的 $V_{\mathbf{K}^{\xi''}}$ 简单估算值的修正：

$$\mathcal{C}^{\text{exch}}_{\text{K,inter}} = \left(V_{\mathbf{K}^{\xi''}}\right)^{-1} \times \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{V}_{\mathbf{Q}+\mathbf{K}^{\xi''},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{\Upsilon}^{c,v,\xi+\xi'',\xi,s}_{\mathbf{Q}+\mathbf{G},\mathbf{0}} \overline{\Upsilon}^{v,c,\xi'-\xi'',\xi',s'}_{-\mathbf{Q}-\mathbf{G}',\mathbf{0}}. \tag{176}$$

另一方面，如果我们只考虑位于$\xi + \xi'' \neq \xi'$和 $\xi' - \xi'' \neq \xi$谷的能量最低的空穴，那么以下自旋明亮谷间激子之间会发生大动量转移交换相互作用，其中相应的电子和空穴会改变所在的谷，

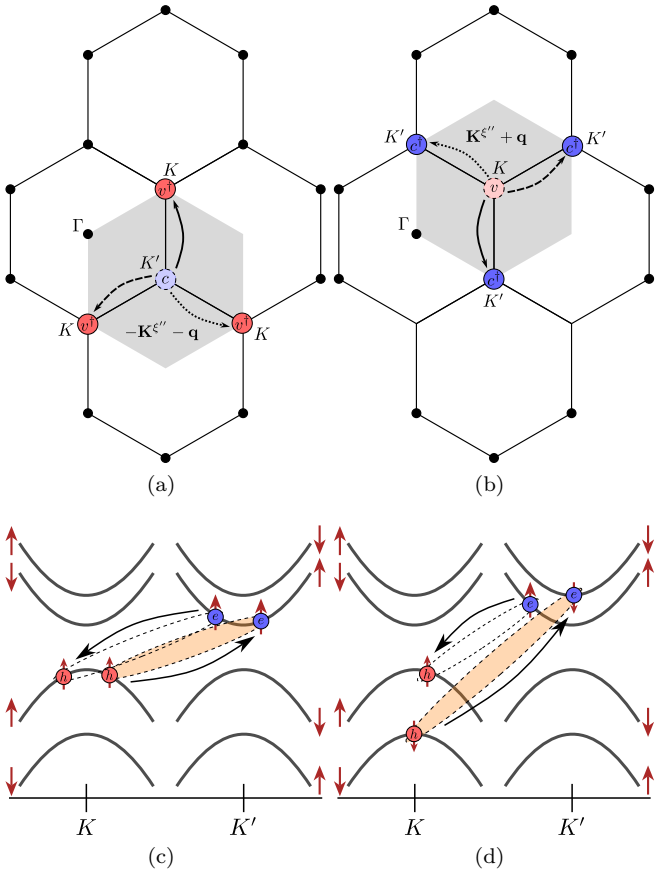


图 13. 谷间激子的谷内交换相互作用的示例散射通道（$\xi''=\xi'-\xi$），涉及同时发生的$\xi\neq\xi'$带间散射（a）。(b)：三个等效过程。在激子图像中，对应的自旋守恒（$K\leftrightarrow K'$）（c）和自旋翻转（$s=s'$）（d）过程，参见式（171）。

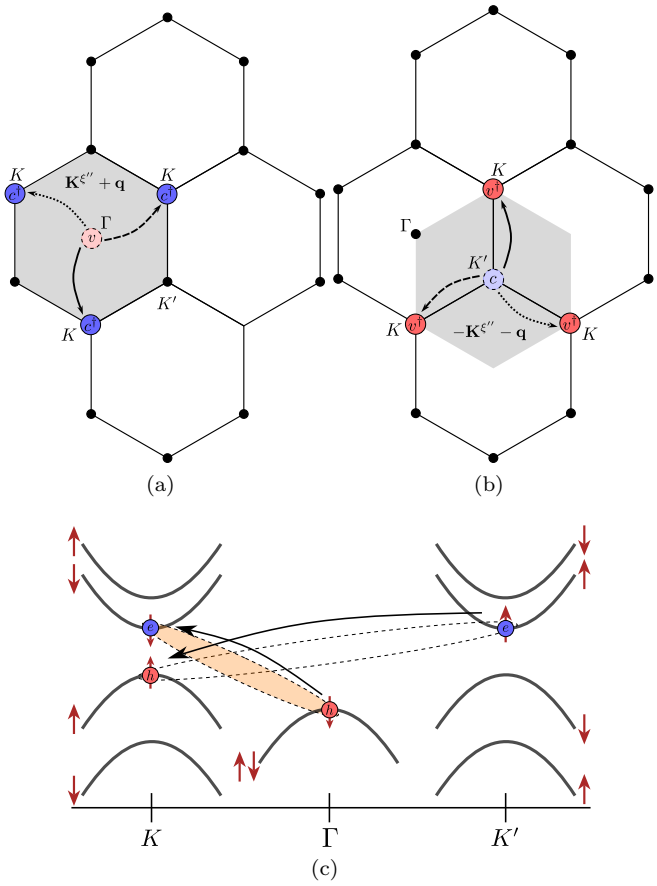


图 14. 谷间激子（$\xi''\neq\Gamma$）的谷间交换相互作用（$\xi''\neq\xi'-\xi$）示例散射通道，其中同时涉及 $\Gamma\to K$ 和 $K'\to K$ 以及带间散射（a）和（b）：三个等价过程。相应的激子图像中的自旋翻转过程（$s\neq s'$），参见式（174）。

K、 K' 和 Γ 谷中的空穴，以及位于能量最低的 K、 K' 和 Λ、 Λ' 谷中的电子：

$$\begin{aligned} K\text{-}K'&\leftrightarrow\Gamma\text{-}K,\\ K'\text{-}K&\leftrightarrow\Gamma\text{-}K',\\ K\text{-}\Lambda&\leftrightarrow\Gamma\text{-}\Lambda',\\ K'\text{-}\Lambda'&\leftrightarrow\Gamma\text{-}\Lambda. \end{aligned} \tag{177}$$

这些过程会在不同的谷之间引发能量转移，参见图14。图中以自旋翻转过程K-$K'\to\Gamma$-K 为例，该过程包含三个等效过程，类似于图9中的电荷转移过程。预计这一过程影响较小，因为较大的谷动量转移以及交换相互作用的性质会强烈抑制其幅度，使其远小于其他散射过程。不过，它可能会略微加快暗材料（如单层 WS_2 或 WSe_2 [43], ）中的谷退极化过程，但迄今尚无模拟明确考虑过这一过程。

VI. 结论

本文回顾并讨论了二维受限半导体中布洛赫电子之间的二次量子化库仑相互作用，并将其作为采用海森堡运动方程方法研究激子量子动力学的出发点。我们推导了包含所有乌姆克拉普过程的多体库仑相互作用，讨论了微观屏蔽的起源，并回顾了一种将介电环境纳入实际计算的有效宏观屏蔽方法。此外，我们讨论了由贝特-萨尔彼得方程描述的电子-空穴对（即激子）的束缚，以及该方程在未掺杂半导体中的少能带有效质量形式——万尼尔方程。最后，我们全面讨论了密度无关极限下相关的所有激子散射过程。

致谢

本研究由德国研究联合会（DFG，德国研究基金会）资助——项目编号 420760124（H.M.、A.K.）；556436549（A.K.）。H.M. 感谢项目 21209528（“信任证明”）提供的资助。T.D. 感谢德国研究联合会（DFG，德国研究基金会）通过项目编号 426726249（DE 2749/2-1 和 DE 2749/2-2）提供的经费支持。

H.M. 感谢 Alexander Steinhoff（奥尔登堡大学）、Jonas Grumm（柏林工业大学）、Robert Lemke（柏林工业大学）和 Michiel Snoeken（柏林工业大学）进行富有成效的讨论。

附录 A：超胞哈密顿量

在本节中，我们推导库仑哈密顿量，该哈密顿量直接使用通过超胞的从头算计算得到的布洛赫函数。由于哈密顿量首先始终描述我们感兴趣的整个系统，因此我们需要一种描述，能够涵盖包含多层的常见从头算超胞设置，然后将其约化为单层描述，作为实际量子动力学计算的起点。为简单起见，我们假设采用静态屏蔽。按照式（29）所示实现随时间变化的动态屏蔽也很简单。

一般形式的哈密顿量为：

$$H_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^2 r_\parallel \,\mathrm{d}z\, d^2 r'_\parallel \,\mathrm{d}z'\, \rho(\mathbf{r}_\parallel, z) G(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}'_\parallel, z, z') \rho(\mathbf{r}'_\parallel, z'). \tag{A1}$$

场算符表示为：

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}_\parallel, z, t) = \sum_{\lambda, \mathbf{k}_\parallel, k_z, s} \psi^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,k_z}(\mathbf{r}_\parallel, z)\chi_s \hat{a}^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,k_z}(t), \tag{A2}$$

其中：

$$\psi^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,k_z}(\mathbf{r}_\parallel, z) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{A}L_z}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel} \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_z\cdot z} u^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,k_z}(\mathbf{r}_\parallel, z) \tag{A3}$$

是三维晶格的布洛赫函数。为获得分层描述，我们对产生/湮灭算符作如下傅里叶展开：

$$\hat{a}^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,k_z} = \frac{L_z}{N_z}\sum_\ell \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_z\ell}\hat{a}^{\ell,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}, \tag{A4}$$

其中，ℓ 是沿 z方向的晶格矢量，L_z 是沿 z方向的整个晶格长度，N_z 是沿 z方向的晶胞数。于是场算符变为：

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}_\parallel, z, t) = \frac{\sqrt{L_z}}{\sqrt{\mathcal{A}N_z}} \sum_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,\ell,s} \chi_s \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel} u^{\ell,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel, z)\hat{a}^{\ell,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(t), \tag{A5}$$

其中：

$$u^{\ell,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel, z) = \frac{1}{\sqrt{N_z}}\sum_{k_z} \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_z(z-\ell)} u^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,k_z}(\mathbf{r}_\parallel, z), \tag{A6}$$

归一化条件为：

$$\frac{1}{L_z}\int \mathrm{d}z\, u^{*\ell,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel, z) u^{\ell',s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel, z) = \delta_{\ell,\ell'}. \tag{A7}$$

因此，式（A5）中的展开在面内方向 $\mathbf{r}_\parallel$ 采用布洛赫态表象，在面外方向 z采用瓦尼尔态表象。库仑哈密顿量变为：

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\mathrm{Coul}} = \frac{e^2 L_z^2}{2\mathcal{A}^2 N_z^2 \mathcal{A} L_z} \sum_{\substack{\lambda_1\ldots\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel 1}\ldots\mathbf{k}_{\parallel 4},\\ \ell_1\ldots\ell_4,\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,\\ q_z,G_z,G'_z,s,s'}} \\
\times \int \mathrm{d}^2 r_\parallel \,\mathrm{d}z\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{k}_{\parallel 4}-\mathbf{k}_{\parallel 1}+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel)\cdot\mathbf{r}_\parallel} \\
\times u^{*\ell_1,s}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel 1}}(\mathbf{r}_\parallel, z) u^{\ell_4,s}_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel 4}}(\mathbf{r}_\parallel, z) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_z+G_z)z} \\
\times \int \mathrm{d}^2 r'_\parallel \,\mathrm{d}z'\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{k}_{\parallel 3}-\mathbf{k}_{\parallel 2}-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}_\parallel)\cdot\mathbf{r}'_\parallel} u^{*\ell_2,s'}_{\lambda_2,\mathbf{k}_{\parallel 2}}(\mathbf{r}'_\parallel, z') \\
\times u^{\ell_3,s'}_{\lambda_3,\mathbf{k}_{\parallel 3}}(\mathbf{r}'_\parallel, z') \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(q_z+G'_z)z'} \\
\times G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}'_\parallel,q_z,G_z,G'_z} \hat{a}^{\dagger\ell_1,s}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel 1}} \hat{a}^{\dagger\ell_2,s'}_{\lambda_2,\mathbf{k}_{\parallel 2}} \hat{a}^{\ell_3,s'}_{\lambda_3,\mathbf{k}_{\parallel 3}} \hat{a}^{\ell_4,s}_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel 4}}.
\end{aligned} \tag{A8}$$

计算形状因子：

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\mathcal{A}L_z}\int \mathrm{d}^2 r_\parallel \,\mathrm{d}z\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{k}_{\parallel 4}-\mathbf{k}_{\parallel 1}+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel)\cdot\mathbf{r}_\parallel} \\
&\quad\times u^{*\ell_1,s}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel 1}}(\mathbf{r}_\parallel, z) u^{\ell_4,s}_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel 4}}(\mathbf{r}_\parallel, z) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_z+G_z)z} = \\
&\frac{1}{N_z}\sum_{\mathbf{G}''_\parallel} \delta_{\mathbf{G}''_\parallel,\mathbf{k}_{\parallel 4}+\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{k}_{\parallel 1}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}q_z\ell_1} \sum_{q'_z,\mathbf{G}_{\parallel,1},G_{z,1}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}q'_z(\ell_1-\ell_4)} \\
&\times u^{*s}{}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel 4}+\mathbf{q}_\parallel,q'_z+q_z,\mathbf{G}_{\parallel,1}+\mathbf{G}_\parallel,G_{z,1}+G_z} u^s_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel 4},q'_z,\mathbf{G}_{\parallel,1},G_{z,1}}.
\end{aligned} \tag{A9}$$

现在，我们假设布洛赫因子对 q_z的依赖很弱：

$$u^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,q_z,\mathbf{G}_\parallel,G_z} \approx u^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,0,\mathbf{G}_\parallel,G_z} \equiv u^s_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,G_z}, \tag{A10}$$

这是一个很好的近似，因为如果超胞长度 $L_{z,\ \mathrm{SC}}$ 选得足够大，允许的 q_z- 值本来就已经很小；也就是说，面外方向上的大部分空间变化都发生在超胞内。此外，许多密度泛函理论代码只提供占主导地位的 $q_z = 0$- 分量。于是我们可以进行

对 q_z'求和并得到：

$$\frac{1}{\mathcal{A}L_z}\int \mathrm{d}^2 r_\parallel \,\mathrm{d}z\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{k}_{\parallel 4}-\mathbf{k}_{\parallel 1}+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel)\cdot\mathbf{r}_\parallel} \times u^{*\ell_1,s}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel 1}}(\mathbf{r}_\parallel,z)u^{\ell_4,s}_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel 4}}(\mathbf{r}_\parallel,z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_z+G_z)z} = \sum_{\mathbf{G}_\parallel''}\delta_{\mathbf{G}_\parallel'',\mathbf{k}_{\parallel 4}+\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{k}_{\parallel 1}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}q_z\ell_1}\delta_{\ell_1,\ell_4} \times \sum_{\mathbf{G}_{\parallel,1},G_{z,1}} u^{*s}_{\lambda_1,\mathbf{k}_{\parallel 4}+\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_{\parallel,1}+\mathbf{G}_\parallel,G_{z,1}+G_z}u^{s}_{\lambda_4,\mathbf{k}_{\parallel 4},\mathbf{G}_{\parallel,1},G_{z,1}}, \tag{A11}$$

也就是说，现在仅当 $\ell_1=\ell_4$ 形状因子非零时才成立。于是多层库仑哈密顿量变为：

$$\hat{H}_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2}\frac{L_z^4}{N_z^2}\sum_{\substack{\lambda,\lambda',\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel',\\ \ell,\ell',\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',s,s'}} \times\sum_{G_z,G_z'}\overline{\Upsilon}^{\mathrm{sc}\,\lambda_1,\lambda_4,s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,G_z,0}\overline{\Upsilon}^{\mathrm{sc}\,\lambda_2,\lambda_3,s'}_{\mathbf{k}_\parallel'-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}_\parallel',\mathbf{k}_\parallel',-G_z',0} \times V^{\ell,\ell'}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'}\hat{a}^{\dagger\ell,s}_{\lambda_1,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{\dagger\ell',s'}_{\lambda_2,\mathbf{k}_\parallel'-\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{\ell',s'}_{\lambda_3,\mathbf{k}_\parallel'}\hat{a}^{\ell,s}_{\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel}, \tag{A12}$$

其中 $\overline{\Upsilon}^{\mathrm{sc}\,\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel',G_z,G_z'}$ 是（约化的）超胞形状因子：

$$\overline{\Upsilon}^{\mathrm{sc}\,\lambda,\lambda',s}_{\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel',G_z,G_z'} = \sum_{\mathbf{G}_{\parallel,1},G_{z,1}} u^{*s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel,0,\mathbf{G}_{\parallel,1},G_{z,1}+G_z}u^{s}_{\lambda',\mathbf{k}_\parallel',0,\mathbf{G}_{\parallel,1},G_{z,1}+G_z'}, \tag{A13}$$

而 $V^{\ell,\ell'}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'}$ 是分层库仑势：

$$V^{\ell,\ell'}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'} = \sum_{q_z}\mathrm{e}^{\mathrm{i}q_z(\ell-\ell')}V_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',q_z,G_z,G_z'} = \sum_{q_z}\mathrm{e}^{\mathrm{i}q_z(\ell-\ell')}\frac{e^2}{\mathcal{A}L_z}G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',q_z,G_z,G_z'}. \tag{A14}$$

注意，公式（$\frac{L_z^4}{N_z^2}$ A12）中的前因子源于 k_z中的傅里叶展开，参见公式（A4）。这使得分层算符的单位为长度的倒数，即$[\hat{a}^{(\dagger)\ell,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}]=$ 纳米$^{-1}$。对于格林函数，有：

$$G_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',q_z,G_z,G_z'} = \left(\varepsilon^{-1}_{\mathrm{mic}}\right)_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',q_z,G_z,G_z'}G_{0,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel',q_z+G_z'}. \tag{A15}$$

为了获得单层极限，避免与其他层（即超胞）中的像电荷相互作用，我们采用截断库仑势：

$$G_{0,\mathbf{q}_\parallel}(z)\to G^{\mathrm{trunc}}_{0,\mathbf{q}_\parallel}(z) = \frac{\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel||z|}}{2\epsilon_0|\mathbf{q}_\parallel|}\Theta\left(z+\frac{\Omega_z}{2}\right)\Theta\left(\frac{\Omega_z}{2}-z\right). \tag{A16}$$

在倒易空间中，这一势变换为：

$$G^{\mathrm{trunc}}_{0,\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel,q_z+G_z} = \frac{1-\mathrm{e}^{-|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel|\frac{\Omega_z}{2}}\cos\left((q_z+G_z)\frac{\Omega_z}{2}\right)}{\epsilon_0(|\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel|^2+(q_z+G_z)^2)}. \tag{A17}$$

由于 q_z 很小，我们可以放心地假设格林函数不依赖于它（理由与上文类似）：

$$G^{\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',q_z,G_z,G_z'} \approx G^{\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',0,G_z,G_z'} \equiv G^{\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'}. \tag{A18}$$

因此，分层库仑势变为：

$$V^{\ell,\ell'}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'}\to V^{\ell,\ell',\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'} \approx N_z\delta_{\ell,\ell'}V^{\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'}, \tag{A19}$$

其中：

$$V^{\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'} = \frac{e^2}{\mathcal{A}L_z}G^{\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'}. \tag{A20}$$

现在，层间（即超胞间）不需要的库仑相互作用已被移除。我们得到：

$$\hat{H}_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2}\frac{L_z^4}{N_z}\sum_{\substack{\lambda,\lambda',\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel',\\ \ell,\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',s,s'}}\sum_{G_z,G_z'}\overline{\Upsilon}^{\mathrm{sc}\,\lambda_1,\lambda_4,s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,G_z,0} \times\overline{\Upsilon}^{\mathrm{sc}\,\lambda_2,\lambda_3,s'}_{\mathbf{k}_\parallel'-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}_\parallel',\mathbf{k}_\parallel',-G_z',0}V^{\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'} \times\hat{a}^{\dagger\ell,s}_{\lambda_1,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{\dagger\ell,s'}_{\lambda_2,\mathbf{k}_\parallel'-\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{\ell,s'}_{\lambda_3,\mathbf{k}_\parallel'}\hat{a}^{\ell,s}_{\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel}. \tag{A21}$$

通过重新缩放 $L_z\hat{a}^{(\dagger)\ell,s}_{\lambda,\mathbf{k}_\parallel}\to\hat{a}^{(\dagger)\ell,s}_{\lambda,\mathbf{k}\parallel}$，从而得到无量纲的产生/湮灭算符，并完全省略层索引 ℓ（因为不再存在层间相互作用，因此层求和消失）：$\frac{1}{N_z}\sum_\ell=1$，我们得到：

$$\hat{H}_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda,\lambda',\mathbf{k}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel',\\ \mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',s,s'}}\sum_{G_z,G_z'}V^{\mathrm{trunc}}_{\mathbf{q}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{G}_\parallel',G_z,G_z'} \times\overline{\Upsilon}^{\mathrm{sc}\,\lambda_1,\lambda_4,s}_{\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel+\mathbf{G}_\parallel,\mathbf{k}_\parallel,G_z,0}\overline{\Upsilon}^{\mathrm{sc}\,\lambda_2,\lambda_3,s'}_{\mathbf{k}_\parallel'-\mathbf{q}_\parallel-\mathbf{G}_\parallel',\mathbf{k}_\parallel',-G_z',0} \times\hat{a}^{\dagger s}_{\lambda_1,\mathbf{k}_\parallel+\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{\dagger s'}_{\lambda_2,\mathbf{k}_\parallel'-\mathbf{q}_\parallel}\hat{a}^{\ell,s'}_{\lambda_3,\mathbf{k}_\parallel'}\hat{a}^{\ell,s}_{\lambda_4,\mathbf{k}_\parallel}. \tag{A22}$$

式（A22）是最终的二次量子化多体库仑哈密顿量，它直接使用通过从头算超胞计算获得的布洛赫因子和介电函数作为输入量。

附录 B：周期晶格中的傅里叶变换

本节将介绍所有相关的约定和关系。

任意函数关于时间域 t 和频率域 ω 的一般傅里叶变换：

$$f(t)=\frac{1}{2\pi}\int \mathrm{d}\omega\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} f(\omega), \quad f(\omega)=\int \mathrm{d}t\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} f(t). \tag{B1}$$

任意函数关于实空间 $\mathbf{r}$和动量空间 $\mathbf{k}$的一般傅里叶变换：f

$$f(\mathbf{r})=\frac{1}{(2\pi)^n}\int \mathrm{d}^n k\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_{\mathbf{k}}, \quad f_{\mathbf{k}}=\int \mathrm{d}^n r\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}), \tag{B2}$$

其中 n 表示维数。

Born-von K´arm´an 边界条件下的离散傅里叶级数 [68]:

$$f(\mathbf{R})=\frac{1}{\mathcal{V}_n}\sum_{\mathbf{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} f_{\mathbf{k}}, \quad f_{\mathbf{q}}=\frac{\mathcal{V}_n}{\mathcal{N}}\sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} f(\mathbf{R}), \tag{B3}$$

其中 $\mathbf{q}$是第一布里渊区中的晶体动量，$\mathbf{R}$ 是晶格矢量，$\mathcal{N}$ 是晶胞总数，$\mathcal{V}_n$ 是 n维整个晶格的体积。在正文中，我们记作：$\mathcal{V}_{n=1}\equiv L$，$\mathcal{V}_{n=2}\equiv\mathcal{A}$ 以及 $\mathcal{V}_{n=3}\equiv\mathcal{V}$。由公式（B3）可得：

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{R}\cdot(\mathbf{q}-\mathbf{q}')}&=\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'},\\ \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{\mathbf{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}&=\delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'},\end{aligned} \tag{B4}$$

and:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}}\sum_{\mathbf{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}&=\sum_{\mathbf{R}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}),\\ \frac{1}{\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^3 r\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}&=\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}.\end{aligned} \tag{B5}$$

这里，$\mathcal{V}_{n,\ \mathrm{UC}}$ 是晶胞的 n 维体积。

将式 $\mathbf{k}$（B2）中的任意动量 $\mathbf{k}=\mathbf{q}+\mathbf{G}$展开，其中 $\mathbf{q}$ 是第一布里渊区内的动量，而 $\mathbf{G}$ 是倒格矢，我们可以将式（B2）改写为：

$$f(\mathbf{r})=\frac{1}{(2\pi)^n}\sum_{\mathbf{G}}\int_{\mathcal{V}_{n,\mathrm{BZ}}} \mathrm{d}^n q\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} f_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}. \tag{B6}$$

通过使用离散求和与积分之间的转换关系，只要晶体动量 $\mathbf{q}$在第一布里渊区内足够密集，该关系便适用[56]:

$$\sum_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{q}} \leftrightarrow \frac{\mathcal{V}_n}{(2\pi)^n}\int_{\mathcal{V}_{n,\mathrm{BZ}}} \mathrm{d}^n q\, f_{\mathbf{q}}, \tag{B7}$$

其中，$\mathcal{V}_{n,\ \mathrm{BZ}}$ 表示布里渊区（倒格子的晶胞）的 n 维体积，我们得到：

$$f(\mathbf{r})=\frac{1}{\mathcal{V}_n}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} f_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}. \tag{B8}$$

逆变换可表示为：

$$f_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}=\sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}}\int_{\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^n r\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}+\mathbf{R}). \tag{B9}$$

如果函数 $f(\mathbf{r})$ 具有晶格周期性：

$$f(\mathbf{r}+\mathbf{R})=f(\mathbf{r}), \tag{B10}$$

则有以下关系：

$$f(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} f_{\mathbf{G}}, \quad f_{\mathbf{G}}=\frac{1}{\mathcal{V}_{\mathrm{UC}}}\int_{\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^n r\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}), \tag{B11}$$

其中我们确定：$f_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}\equiv f_{\mathbf{G}}\mathcal{V}_n\delta_{\mathbf{q},\ \mathbf{0}}$。

具有两个自变量 $f(\mathbf{r},\ \mathbf{r}')$ 的任意函数都可以相应地进行傅里叶展开：

$$f(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\frac{1}{\mathcal{V}_n^2}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{q}',\mathbf{G}'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}'+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} f_{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \tag{B12}$$

逆变换为：

$$\begin{aligned}f_{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{G},\mathbf{G}'}&=\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}'+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{R}'}\\ &\times\int_{\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^n r\, \mathrm{d}^n r'\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}'+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} f(\mathbf{r}+\mathbf{R},\mathbf{r}'+\mathbf{R}').\end{aligned} \tag{B13}$$

如果函数 $f(\mathbf{r},\ \mathbf{r}')$ 具有晶格周期性：

$$f(\mathbf{r}+\mathbf{R},\mathbf{r}'+\mathbf{R})=f(\mathbf{r},\mathbf{r}'), \tag{B14}$$

傅里叶展开可以表示如下：

$$f(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\frac{1}{\mathcal{V}_n}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} f_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \tag{B15}$$

其中我们确定了：$f_{\mathbf{q},\ \mathbf{q}',\ \mathbf{G},\ \mathbf{G}'}\equiv f_{\mathbf{q},\ \mathbf{G},\ -\mathbf{G}'}\mathcal{V}_n\delta_{\mathbf{q},\ -\mathbf{q}'}$。利用 $f(\mathbf{r},\ \mathbf{r}')$ 的晶格周期性，反变换可写为：

$$\begin{aligned}f_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'}&=\frac{1}{\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}}\sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}\\ &\times\int_{\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}} \mathrm{d}^n r\, \mathrm{d}^n r'\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} f(\mathbf{r},\mathbf{r}'+\mathbf{R}).\end{aligned} \tag{B16}$$

任意动量$\mathbf{k}$和任意空间坐标$\mathbf{r}$ 下的狄拉克 δ 分布为:

$$\frac{1}{(2\pi)^n}\int \mathrm{d}^n r\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \delta(\mathbf{k}), \quad \frac{1}{(2\pi)^n}\int \mathrm{d}^n k\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \delta(\mathbf{r}). \tag{B17}$$

将空间坐标按晶胞展开，并将动量按布里渊区展开，可得:

$$\frac{1}{(2\pi)^n}\int \mathrm{d}^n r\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \frac{\mathcal{V}_n}{(2\pi)^n}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{0}}\delta_{\mathbf{G},\mathbf{0}} \quad (\mathbf{q}\in\mathcal{V}_{n,\mathrm{BZ}}), \tag{B18}$$

$$\frac{1}{(2\pi)^n}\int \mathrm{d}^n k\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = \delta(\mathbf{r})\delta_{\mathbf{R},\mathbf{0}} \quad (\mathbf{r}\in\mathcal{V}_{n,\mathrm{UC}}). \tag{B19}$$

因此，对于第一布里渊区内的动量 $\mathbf{q}$，可以得到积分中的连续狄拉克 δ 函数与求和中的离散克罗内克 δ 函数之间的以下关系:

$$\delta(\mathbf{q}) \leftrightarrow \frac{\mathcal{V}_n}{(2\pi)^n}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{0}} \quad (\mathbf{q}\in\mathcal{V}_{n,\mathrm{BZ}}), \tag{B20}$$

另参见式（B7）。

附录 C：参数

$1s$ 激子能量 $E_{\mathrm{A}_{1s}}$	1.639 电子伏特 [197]
非辐射线宽$\hbar\gamma_{\mathrm{nrad},\ \mathrm{A}_{1s}}$	10 毫电子伏
非辐射线宽$\hbar\gamma_{\mathrm{nrad},\ \mathrm{B}_{1s}}$	$2\hbar\gamma_{\mathrm{nrad},\ \mathrm{A}_{1s}}$
能带结构参数	
$k\cdot p$-参数 $\gamma_{k\cdot p}$	0。5(0.253 + 0.22) 电子伏特纳米 [84]
有效电子质量 $m^{K,\ e^{\uparrow}}/m^{K,\ e^{\downarrow}}$	$0.5m_0/0.58m_0$ [84]
有效空穴质量 $m^{K,\ h^{\uparrow}}/m^{K,\ h^{\downarrow}}$	$0.6m_0/0.7m_0$ [84]
导带分裂	20 毫电子伏 [84]
价带分裂	184 毫电子伏 [84]
介电屏蔽参数	
单层宽度 d	0.6527 纳米 [135]
体材料的静态介电常数 $\mathrm{MoSe_2}$ $\epsilon_{s,0}=\sqrt{\epsilon_{s,\parallel,0}\epsilon_{s,\perp,0}}$	12.0474 [155]
层间隙 h	0.3 纳米 [134]
托马斯-费米参数 α_{TF}	1.9（拟合至 CMR [80]）
等离激元峰值能量 $\hbar\omega_{\mathrm{pl}}$	22.0 电子伏特 [156]
体材料的静态介电常数 六方氮化硼 $\epsilon_{\text{h-BN},\ 0}=\sqrt{\epsilon_{\text{h-BN},\ 0,\ \parallel}\epsilon_{\text{h-BN},\ 0,\ \perp}}$	4.8 [82]
面内光学介电常数 六方氮化硼$\epsilon_{\parallel,\ \infty,\ \text{h-BN}}$	4.87 [198]
选定的计算参数	
A_{1s} 束缚能	341.3 毫电子伏
B_{1s} 束缚能	375.1 毫电子伏
A_{1s} 库仑增强 $\sum_{\mathbf{q}}\varphi^{K,K,\uparrow,\uparrow}_{1s,\mathbf{q}}$	0.916
B_{1s} 库仑增强 $\sum_{\mathbf{q}}\varphi^{K,K,\downarrow,\downarrow}_{1s,\mathbf{q}}$	1.038

表 AI. 六方氮化硼封装的 $\mathrm{MoSe_2}$ 单层在图6中的计算参数。

[1]G. Wang、A. Chernikov、M. M. Glazov、T. F. Heinz、X. Marie、T. Amand 和 B. Urbaszek，《综述：原子级薄过渡金属二硫属化物中的激子》，现代物理评论**90**, 021001 (2018)。[2] F. Katsch、M. Selig、A. Carmele 和 A. Knorr，《单层过渡金属二硫属化物中激子–激子相互作用理论》，《固体物理学现状（B辑）》**255**, 1800185 2018()。[3] A. Chernikov、T. C. Berkelbach、H. M. Hill、A. Rigosi、Y. Li、B. Aslan、D. R. Reichman、M. S. Hybertsen 和 T. F. Heinz，《单层 WS_2中的激子结合能与非氢样里德伯级数》，**113, 076802 2014**《物理评论快报》**( )**。[4] R. Perea-Causin、S. Brem、O. Schmidt 和 E. Malic，《原子级薄半导体中的三激子光致发光与三激子稳定性》，《物理评论快报》**132**,036903 (2024)。[5] D. Van Tuan 和 H. Dery，《具有关联电子的单层半导体中的激子与带电激子》，物理评论**B108, 085303 (2023年)**。[6] F. Katsch 和 A. Knorr，《原子级薄半导体中掺杂依赖的光学响应的激子理论》，物理评论**B105, 045301 (2022年)**。[7] F. Katsch 和 A. Knorr，《掺杂引发的非马尔可夫干涉导致激子线宽

单层WSe中的展宽$_2$, 物理评论B 105, L041401 (2022). [8] D. K. Efimkin和A. H. MacDonald，强磁场中掺杂半导体的激子极化子，物理评论B 97, 235432 (2018). [9] R. Combescot，三体库仑问题，Phys. Rev. X 7, 041035 (2017). [10] D. K. Efimkin和A. H. MacDonald，二维半导体中三激子吸收特征的多体理论，物理评论B 95, 035417 (2017). [11] A. Esser、R. Zimmermann和E. Runge，半导体纳米结构中三激子光谱理论，《固体物理学现状（B辑）》227, 317 (2001). [12] M. Dr¨uppel、T. Deilmann、P. Kr¨uger和M. Rohlfing，MoS_2 单层光学性质中三激子态的多样性及衬底效应，Nat. Commun. 8, 2117 (2017). [13] A. Arora、T. Deilmann、T. Reichenauer、J. Kern、S. Michaelis de Vasconcellos、M. Rohlfing和R. Bratschitsch，单层WS中的激发态三激子$_2$，《物理评论快报》123, 167401 (2019). [14] T. Deilmann和K. S. Thygesen，MoS_2/WS_2 范德华异质结构中的层间三激子，《纳米快报》18, 1460 (2018). [15] T. Deckert、H. Mittenzwey、O. Dogadov、M. Bertolotti,

G. Cerullo、D. Brida、A. Knorr和S. Dal Conte，单层过渡金属二硫属化物中的相干库仑谷内与谷间多体效应，《物理评论快报》135, 066902 (2025). [16] F. Katsch、M. Selig和A. Knorr，激子散射诱导的二维半导体退相干，《物理评论快报》124, 257402 (2020). [17] F. Katsch、M. Selig和A. Knorr，单层过渡金属二硫属化物中相干泵浦-探测光谱理论，《二维材料》7, 015021 (2019). [18] A. Steinhoff、M. Florian、A. Singh、K. Tran、M. Ko- larczik、S. Helmrich、A. W. Achtstein、U. Woggon、N. Owschimikow、F. Jahnke和X. Li，单层过渡金属二硫属化物中的双激子精细结构，《自然·物理》14, 1199 (2018). [19] R. Takayama、N. H. Kwong、I. Rumyantsev、M. Kuwata-Gonokami和R. Binder，半导体量子阱非线性光学响应中双激子关联的T矩阵分析，欧洲物理学报B 25, 445 (2002). [20] J. Tang和C.-Z. Ning，单层半导体中四倍子的理论预言，物理评论B 111, L161409 (2025). [21] F. Sch¨afer、H. Mittenzwey、M. Stein、O. Voigt、L. Greten、D. Anders、I. M¨uller、F. Dobener、M. Cuccu、C. Fuchs、K. Watanabe、T. Taniguchi、A. Chernikov、K. Volz、A. Knorr和S. Chatterjee，$MoSe_2$ 单层与(Ga,In)As量子阱限域体系中的显著拉比分裂，Nat. Commun. 16, 8109 (2025). [22] H. Mittenzwey、O. Voigt和A. Knorr，高密度下二维量子限域半导体超快光学响应的激子理论，arXiv预印本 arXiv:2512.03198 10.48550/arXiv:2512.03198 (2025). [23] V. M. Axt、S. R. Bolton、U. Neukirch、L. J. Sham和D. S. Chemla，半导体量子阱六波混频信号中六粒子库仑关联的证据，物理评论B 63, 115303 (2001). [24] S. R. Bolton、U. Neukirch、L. J. Sham、D. S. Chemla和V. M. Axt，半导体单量子阱中六阶库仑关联的证明，《物理评论快报》85, 2002 (2000). [25] T. Meier和S. W. Koch，激子与非束缚电子-空穴对及其对激子漂白的影响：模型研究，物理评论B 59, 13202 (1999). [26] G. Bartels、G. C. Cho、T. Dekorsy、H. Kurz、A. Stahl和K. K¨ohler，半导体中差分透射信号的相干特征：理论与实验，物理评论B 55, 16404 (1997). [27] J. Choi、J. Li、D. Van Tuan、H. Dery和S. A. Crooker，WS_2 和$MoSe_2$ 单层中复合多体激子态的出现，物理评论B 109, L041304 (2024). [28] D. Van Tuan、S.-F. Shi、X. Xu、S. A. Crooker和H. Dery，单层WSe中的六体与八体激子态$_2$，《物理评论快报》129, 076801 (2022). [29] A. L. Ivanov和H. Haug，双激子光学非线性的自洽理论，物理评论B 48, 1490 (1993). [30] V. M. Axt和A. Stahl，半导体光学中密度矩阵层级的动力学控制截断方案，Z. Phys. B: Condens. Matter 93, 195 1994( ).

[31] K. Victor、V. M. Axt 和 A. Stahl，《相干半导体光学中的密度矩阵层级》，Phys. Rev. B 51，14164（1995）。[32] A. Thr¨anhardt、S. Kuckenburg、A. Knorr、T. Meier 和 S. W. Koch，《半导体量子阱中声子辅助激子形成与发光的量子理论》，Phys. Rev. B 62，2706（2000）。[33] M. Herbst、V. M. Axt 和 T. Kuhn，《电子-声子量子动力学的时间与空间分辨研究》，《固体物理学现状（B辑）》221，419（2000）。[34] V. M. Axt、K. Victor 和 A. Stahl，《声子浴对光激发半导体中电子密度层级的影响》，Phys. Rev. B 53，7244 1996（）。[35] M. Selig、G. Bergh¨auser、M. Richter、R. Bratschitsch、A. Knorr 和 E. Malic，《单层过渡金属二硫属化物中暗激子与亮激子的形成、热化和光致发光》，《二维材料》5，035017 2018（）。[36] S. Brem、A. Ekman、D. Christiansen、F. Katsch、M. Selig、C. Robert、X. Marie、B. Urbaszek、A. Knorr 和 E. Malic，《过渡金属二硫属化物单层中间接激子的声子辅助光致发光》，《纳米快报》20，2849（2020）。[37] M. Selig、F. Katsch、S. Brem、G. F. Mkrtchian、E. Malic 和 A. Knorr，《过渡金属二硫属化物中存在动量暗态时谷间交换耦合的抑制》，Phys. Rev. Res. 2，023322（2020）。[38] M. Selig、F. Katsch、R. Schmidt、S. Michaelis de Vasconcellos、R. Bratschitsch、E. Malic 和 A. Knorr，《单层过渡金属二硫属化物中的超快动力学：暗激子、声子与谷间交换的相互作用》，Phys. Rev. Res. 1，022007（2019）。[39] T. Yu 和 M. W. Wu，《单层 MoS 中由谷间和谷内电子-空穴交换相互作用引起的谷去极化》$_2$，Phys. Rev. B 89，205303（2014）。[40] M. Combescot、T. Amand 和 S.-Y. Shiau，《对含有 Wannier 激子的半导体中电子-空穴交换的从头算量子方法》，Phys. Rev. B 107，115206 2023（）。[41] G. Bergh¨auser、I. Bernal-Villamil、R. Schmidt、R. Schneider、I. Niehues、P. Erhart、S. Michaelis de Vasconcellos、R. Bratschitsch、A. Knorr 和 E. Malic，《光激发过渡金属二硫属化物中的反转谷极化》，Nat. Commun. 9，971（2018）。[42] I. Bernal-Villamil、G. Bergh¨auser、M. Selig、I. Niehues、R. Schmidt、R. Schneider、P. Tonndorf、P. Erhart、S. M. de Vasconcellos、R. Bratschitsch、A. Knorr 和 E. Malic，《Dexter 型谷间耦合导致的激子展宽与能带重整化》，《二维材料》5，025011 2018（）。[43] O. Dogadov、H. Mittenzwey、M. Bertolotti、N. Olsen、T. Deckert、C. Trovatello、X. Zhu、D. Brida、G. Cerullo、A. Knorr 和 S. Dal Conte，《剖析单层过渡金属二硫属化物中的谷间耦合机制》，《npj二维材料与应用》10，21（2026）。[44] R. Schmidt、G. Berghauser、R. Schneider、M. Selig、P. Tonndorf、E. Malic、A. Knorr、S. Michaelis de Vasconcellos 和 R. Bratschitsch，《原子级薄 WS 中的超快库仑诱导谷间耦合》$_2$，《纳米快报》 16，2945（2016）。[45] T. Amit、G. Vosco、M. Del Ben 和 S. Refaely-

Abramson, *Ab* 激子相干性的从头算密度矩阵方法：声子散射、库仑相互作用与辐射复合，Phys. Rev. B 112, 115441（2025）。[46] A. Steinhoff、F. Jahnke 和 M. Florian, 《基于 Wannier 函数的二维半导体中耦合激子-声子-光子动力学方法》，Phys. Rev. B 112，115415（2025）。[47] W. Lee、A. M. Alvertis、Z. Li、S. G. Louie、M. R. Filip、J. B. Neaton 和 E. Kioupakis, 《原子级薄半导体中的激子声子屏蔽》，《物理评论快报》133，206901（2024）。[48] Y.-h. Chan、J. B. Haber、M. H. Naik、S. G. Louie、J. B. Neaton、F. H. da Jornada 和 D. Y. Qiu, 《单层 MoS_2中的激子热化动力学：第一性原理玻尔兹曼方程研究》，Phys. Rev. B 111，184305（2025）。[49] C. Hu、M. H. Naik、Y.-H. Chan 和 S. G. Louie, 《范德华异质结构中的激子相互作用与超快层间光激发响应机制》，《物理评论快报》131，236904（2023）。[50] T. Amit 和 S. Refaely-Abramson, 《过渡金属二硫属化物异质结构中的超快激子解离》，Phys. Rev. B 108，L220305（2023）。[51] X.-W. Zhang 和 T. Cao, 《单层过渡金属二硫属化物中自旋非守恒激子-声子散射的第一性原理计算》，J. Phys. Con- dens. Matter 34, 264002（2022）。[52] E. Perfetto、Y. Pavlyukh 和 G. Stefanucci, 《实时GW：迈向二维材料中超快载流子与激子动力学的从头算描述》，《物理评论快报》128，016801（2022）。[53] G. Stefanucci、R. van Leeuwen 和 E. Perfetto, 《电子与声子的非平衡从头算理论》，Phys. Rev. X 13，031026（2023）。[54] A. Molina-S´anchez、D. Sangalli、L. Wirtz 和 A. Marini, 《二维材料中超短载流子动力学的第一性原理计算：单层 WSe_2, 中的谷去极化》，《纳米快报》17，4549（2017）。[55] C. Attaccalite、M. Gr¨uning 和 A. Marini, 《固体与纳米结构光学性质的实时方法：含时Bethe-Salpeter方程》，Phys. Rev. B 84, 245110（2011）。[56] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*（施普林格，2008）。[57] M. L. Cohen 和 S. G. Louie, *Fundamentals of Con-densed Matter Physics*（剑桥大学出版社，2016）。[58]J. M. Ziman, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*（牛津大学出版社，2001年）。[59] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*（施普林格纽约，2000）。[60] H. Haug 和 S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*，第5版（世界科学出版社，2009）。[61] W. Sch¨afer 和 M. Wegener, *Semiconductor Optics and Transport Phenomena*（施普林格出版社，柏林、海德堡，2002）。[62] C. Cohen-Tannoudji、J. Dupont-Roc 和 G. Grynberg, *Photons and Atoms*（威利，纽约，1989年）。[63] L. Hedin 和 S. Lundqvist, 《电子-电子和电子-声子相互作用对单电子固体态，载于 *Solid state physics*，第23卷（Elsevier, 1970），第1–181页。[64] L. ´A. Gergely, 《薛定谔系统的哈密顿量表述》，《物理年鉴》（纽约）298，394（2002）。[65] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*，第3版（麦格劳-希尔，纽约，1968）。[66] D. Gitman和I. V. Tyutin, *Quantization of Fields with Constraints* 2012 （Springer Berlin, Heidelberg, ）。[67] K. Sundermeyer, *Constrained Dynamics*，第1版，《物理学讲义》（Springer Berlin, Heidelberg，1982）。[68] T. von K´ar m´an和M. Born, 《空间晶格中的振动》，Phys. Z. 13,（1912）。[69] R. Resta, 《贝里相位在分子和凝聚态物质中的表现》，《凝聚态物理杂志》12，R107（2000）。[70] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* 2020 （剑桥大学出版社，）。[71] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*（威利，纽约，1963）。[72] N. Wiser, 《考虑局域场效应的介电常数》，Phys. Rev. 129, 62（1963）。[73] S. L. Adler, 《真实固体中介电常数的量子理论》，Phys. Rev. 126，413（1962）。[74] M. Rohlfing和S. G. Louie, 《基于第一性原理的电子-空穴激发和光学光谱》，物理评论B 62，4927（2000）。[75] M. S. Hybertsen和S. G. Louie, 《基于密度泛函方法的从头算静态介电矩阵。I. 表述及其在半导体和绝缘体中的应用》，物理评论B 35，5585（1987）。[76] S. G. Louie、J. R. Chelikowsky和M. L. Cohen, 《硅光学光谱中的局域场效应》，《物理评论快报》34，155（1975）。[77] D. Y. Qiu、F. H. Da Jornada和S. G. Louie, 《MoS_2的光学光谱：多体效应和激子态的多样性》，《物理评论快报》111，216805（2013）。[78] D. Y. Qiu、T. Cao和S. G. Louie, 《单层过渡金属二硫属化物中的非解析性、谷量子相和类光激子色散：理论与第一性原理计算》，《物理评论快报》115，176801（2015）。[79] D. Y. Qiu、F. H. Da Jornada和S. G. Louie, 《二维晶体中的屏蔽和多体效应：单层MoS_2, 》，物理评论B 93，235435（2016）。[80] K. Andersen、S. Latini和K. S. Thygesen, 《范德华异质结构的介电基因组》，《纳米快报》15，4616（2015）。[81] A. H. Søndersted、M. Kuisma、J. K. Svaneborg、M. K. Svendsen和K. S. Thygesen, 《改进固体的介电响应：将Bethe-Salpeter方程与随机相位近似相结合》，《物理评论快报》133，026403（2024）。[82] S. Latini、T. Olsen和K. S. Thygesen, 《范德华异质结构中的激子：介电屏蔽的重要作用》，物理评论B 92，245123（2015）。[83] K. S. Thygesen, 《计算二维材料和范德华异质结构中的激子、等离激元和准粒子》，《二维材料》4，022004（2017）。[84] A. Korm´anyos、G. Burkard、M. Gmitra、J. Fabian、V. Z´olyomi、N. D. Drummond和V. Fal'ko, 《二维过渡金属二硫族化物半导体的k·p理论》，《二维材料》2，022001（2015）。

[85] S. Ismail-Beigi、E. K. Chang和S. G. Louie，《非局域势与电磁场的耦合》，《物理评论快报》87，087402（2001）。[86] M. R¨osner、E. S¸a¸sıo˘glu、C. Friedrich、S. Bl¨ugel和T. O. Wehling，《采用瓦尼尔函数方法研究层状材料和异质结构中的真实库仑相互作用》，物理评论B 92，085102（2015）。[87] D. Erben、A. Steinhoff、C. Gies、G. Sch¨onhoff、T. O. Wehling和F. Jahnke，《原子级薄过渡金属二硫族化物半导体中激发诱导的间接带隙跃迁》，物理评论B 98，035434（2018）。[88] L. X. Benedict，《Bethe-Salpeter方程电子-空穴相互作用交换项中的屏蔽》，物理评论B 66，193105（2002）。[89] T. Deilmann和K. S. Thygesen，《屏蔽金属表面附近分子电子-空穴交换相互作用对光学性质的重要作用》，物理评论B 99，045133（2019）。[90] D. Y. Qiu、F. H. da Jornada和S. G. Louie，《二维材料中的环境屏蔽效应：少层黑磷的带隙、电子结构和光学光谱重整化》，《纳米快报》17，4706（2017）。[91] M. S. Hybertsen和S. G. Louie，《半导体和绝缘体中的电子关联：带隙和准粒子能量》，物理评论B 34，5390（1986）。[92] K. Kaasbjerg、K. S. Thygesen和A.-P. Jauho，《二维半导体中的声子散射限制迁移率：单层MoS_2 中的形变势和压电散射的第一性原理研究》，物理评论B 87，235312（2013）。[93] P. Vogl，《绝缘体或半导体中电子-声子相互作用的微观理论》，物理评论B 13，694（1976）。[94] D. Pines，*Elementary Excitations in Solids*（CRC出版社，2018）。[95] J. Deslippe、G. Samsonidze、D. A. Strubbe、M. Jain、M. L. Cohen和S. G. Louie，《BerkeleyGW：用于计算材料和纳米结构准粒子及光学性质的大规模并行计算软件包》，《计算物理通讯》183，1269（2012）。[96] C. Aversa和J. E. Sipe，《半导体的非线性光学极化率：长度规范分析结果》，物理评论B 52，14636（1995）。[97] D. Xiao、M.-C. Chang和Q. Niu，《贝里相位对电子性质的影响》，现代物理评论82，1959（2010）。[98] G. F. Mkrtchian、A. Knorr和M. Selig，《过渡金属二硫属化物中二阶激子非线性的理论》，物理评论B 100，125401（2019）。[99] B. Pasenow、M. Reichelt、T. Stroucken、T. Meier和S. W. Koch，《半导体光子晶体结构中的激子波包动力学》，物理评论B 71，195321（2005）。[100] A. Zimmermann、S. Kuhn和M. Richter，《用于提高库仑耦合矩阵元数值计算计算效率的泊松格林函数方法》，物理评论B 93，035308（2016）。[101] C. A. Rozzi、D. Varsano、A. Marini、E. K. U. Gross和A. Rubio，《用于超胞计算的精确库仑截断技术》，物理评论B 73，205119（2006）。[102] S. Ismail-Beigi，《周期性镜像相互作用的截断》，受限体系中的……，Phys. Rev. B 73, 233103 (2006). [103] T. Tian, D. Scullion, D. Hughes, L. H. Li, C.-J. Shih, J. Coleman, M. Chhowalla, and E. J. G. Santos，电子极化率作为二维材料介电性质的基本变量，《纳米快报》20, 841 (2019). [104] F. H¨user, T. Olsen, and K. S. Thygesen，二维晶体中的介电屏蔽如何影响激发态计算的收敛性：单层 MoS_2, Phys. Rev. B 88, 245309 (2013). [105] H. Ehrenreich and M. H. Cohen，针对多电子问题的自洽场方法，Phys. Rev. 115, 786 1959( ). [106] J. Lindhard，带电粒子气体的性质，丹麦皇家科学院数学与物理学通报 28, (1954). [107] J. P. Walter and M. L. Cohen，Si、Ge、砷化镓和硒化锌的波矢依赖介电函数，物理评论B 2, 1821 (1970). [108] A. Steinhoff, M. Florian, and F. Jahnke，基底声子对二维激子的动态屏蔽效应，物理评论B 101, 045411 (2020). [109] A. M. Alvertis, J. B. Haber, Z. Li, C. J. N. Coveney, S. G. Louie, M. R. Filip, and J. B. Neaton，第一性原理揭示有限温度下的声子屏蔽与激子解离，《美国国家科学院院刊》121, e2403434121 (2024). [110] T. Deilmann, M. Rohlfing, and K. S. Thygesen，二维半导体的光学激发，电子结构 5, 033002 2023( ). [111] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Giron- coli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerst- mann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin- Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO：用于材料量子模拟的模块化开源软件项目，《凝聚态物理杂志》21, 395502 2009( ). [112] A. Marini, C. Hogan, M. Gr¨uning, and D. Varsano，yambo：用于激发态计算的第一性原理工具，《计算物理通讯》180, 1392 (2009). [113] D. Sangalli, A. Ferretti, H. Miranda, C. Attaccalite, I. Marri, E. Cannuccia, P. Melo, M. Marsili, F. Paleari, A. Marrazzo, G. Prandini, P. Bonf`a, M. O. Atambo, F. Affinito, M. Palummo, A. Molina-S´ánchez, C. Hogan, M. Gr¨uning, D. Varsano, and A. Marini，使用 yambo 代码进行多体微扰理论计算，《凝聚态物理杂志》31, 325902 (2019). [114] J. J. Mortensen, A. H. Larsen, M. Kuisma, A. V. Ivanov, A. Taghizadeh, A. Peterson, A. Haldar, A. O. Dohn, C. Sch¨afer, E. ¨O. J´onsson, E. D. Hermes, F. A. Nils- son, G. Kastlunger, G. Levi, H. J´onsson, H. H¨akkinen, J. Fojt, J. Kangsabanik, J. Sødequist, J. Lehtom¨aki, J. Heske, J. Enkovaara, K. T. Winther, M. Dulak, M. M. Melander, M. Ovesen, M. Louhivuori, M. Walter, M. Gjerding, O. Lopez-Acevedo, P. Erhart, R. Warm- bier, R. W¨urdemann, S. Kaappa, S. Latini, T. M. Boland, T. Bligaard, T. Skovhus, T. Susi, T. Maxson,

T. Rossi, X. Chen, Y. L. A. Schmerwitz, J. Schiøtz, T. Olsen, K. W. Jacobsen, and K. S. Thygesen，GPAW：用于电子结构计算的开放式 Python 软件包，《化学物理学杂志》160, 092503 (2024). [115] A. Hjorth Larsen, J. Jørgen Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Du-lak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. Bjerre Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. Leonhard Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasb- jerg, S. Lysgaard, J. Bergmann Maronsson, T. Max- son, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rost- gaard, J. Schiøtz, O. Sch¨utt, M. Strange, K. S. Thyge- sen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, and K. W. Jacobsen，原子模拟环境——一个用于处理原子的 Python 库，《凝聚态物理杂志》29, 273002 (2017). [116] J. Hafner，使用 VASP 对材料进行第一性原理模拟：密度泛函理论及其拓展，《计算化学杂志》29, 2044 (2008). [117] H. Haug and A.-P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* 2 ，第卷。（施普林格，2008）。[118] L. B´anyai, Q. T. Vu, B. Mieck, and H. Haug，时变 RPA 屏蔽库仑散射的超快量子动力学，《物理评论快报》81, 882 (1998). [119] F. Sch¨afer, A. Trautmann, C. Ngo, J. T. Steiner, C. Fuchs, K. Volz, F. Dobener, M. Stein, T. Meier, and S. Chatterjee，II 型半导体异质结构中的光学斯塔克效应，物理评论B 109, 075301 (2024). [120] C. Trovatello, F. Katsch, Q. Li, X. Zhu, A. Knorr, G. Cerullo, and S. Dal Conte，剖析二维半导体相干光学响应中的多体效应，《纳米快报》22, 5322 (2022). [121] C. Ciuti, C. Piermarocchi, V. Savona, P. E. Selbmann, P. Schwendimann, and A. Quattropani，量子阱中强驱动的激子共振：光诱导缀饰与库仑散射，《物理评论快报》84, 1752 (2000). [122] A. Sch¨ulzgen, R. Binder, M. E. Donovan, M. Lind- berg, K. Wundke, H. M. Gibbs, G. Khitrova, and N. Peyghambarian，半导体中激子拉比振荡的直接观测，《物理评论快报》82, 2346 (1999). [123] S. T. Cundiff, A. Knorr, J. Feldmann, S. W. Koch, E. O. G¨obel, and H. Nickel，半导体中的拉比振荡，《物理评论快报》73, 1178 (1994). [124] A. Steinhoff, E. Wietek, M. Florian, T. Schulz, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Zhao, A. H¨ogele, F. Jahnke, and A. Chernikov，范德华异质双层中的激子-激子相互作用，Phys. Rev. X 14, 031025 2024( ). [125] A. Steinhoff, M. Rosner, F. Jahnke, T. O. Wehling, and C. Gies，激发载流子对 MoS2 光学与电子性质的影响，14, 3743 2014 《纳米快报》( ). [126] A. Steinhoff, M. Florian, M. R¨osner, G. Sch¨onhoff, T. O. Wehling, and F. Jahnke，单层过渡金属二硫属化物半导体中的激子裂变，Nat. Commun. 8, 1166 (2017). [127] D. Erkensten, S. Brem, R. Perea-Caus´ın, and E. Malic，范德华异质结构中反常层间激子输运的微观起源，物理评论材料 6 ，094006（2022年）。

[128] A. Steinhoff, J.-H. Kim, F. Jahnke, M. R¨osner, D.-S. Kim, C. Lee, G. H. Han, M. S. Jeong, T. O. Wehling 和 C. Gies，《直接与间接带隙单层 MoS_2, 中的高效激子光致发光》，《纳米快报》15，6841（2015年）。[129] D. Erben、A. Steinhoff、M. Lorke 和 F. Jahnke，《原子级薄过渡金属二硫属化物中激发载流子密度的光学非线性》，物理评论B 106, 045409（2022年）。[130] F. Lohof、A. Steinhoff、M. Florian、M. Lorke、D. Erben、F. Jahnke 和 C. Gies，《过渡金属二硫属化物激光增益材料的前景与局限》，《纳米快报》19，210（2019年）。[131] M. L. Trolle、T. G. Pedersen 和 V. V´eniard，《包含衬底屏蔽的二维半导体模型介电函数》，《科学报告》7，39844（2017）。[132] M. N. Gjerding、L. S. R. Cavalcante、A. Chaves 和 K. S. Thygesen，《二维范德华材料介电屏蔽的高效第一性原理建模：纳入声子、衬底和掺杂》，《化学物理C辑》124，11609 2020( )。[133] N. Peimyoo、H.-Y. Wu、J. Escolar、A. De Sanctis、G. Prando、F. Vollmer、F. Withers、A. C. Riis-Jensen、M. F. Craciun、K. S. Thygesen 和 S. Russo，《为二维材料中的激子势阱阵列设计介电屏蔽》，《应用材料与界面》12, 55134（2020年）。[134] M. Florian、M. Hartmann、A. Steinhoff、J. Klein、A. W. Holleitner、J. J. Finley、T. O. Wehling、M. Kaniber 和 C. Gies，《层间距对范德华异质结构中激子和带电激子束缚能的介电影响》，《纳米快报》18, 2725（2018年）。[135] I. Kyl¨anp¨a¨a 和 H.-P. Komsa，《过渡金属二硫属化物单层中激子复合物的束缚能及介电环境的影响》，物理评论B 92，205418（2015年）。[136] R. Narciso Pedrosa、C. E. P. Villegas、A. Reily Rocha、R. G. Amorim 和 W. Scopel，《$MoSe_2$/SeWS 双层中的层间激子与辐射寿命：对发光二极管的启示》，《ACS纳米材料应用》8, 5051（2025年）。[137] N. Kang, *Green's Function for Poisson Equation in Layered Nano-Structures Including Graphene*，硕士论文，滑铁卢大学（2015年）。[138] L. Meckbach、T. Stroucken 和 S. W. Koch，《有效层厚度对过渡金属二硫属化物系统基态和激子性质的影响》，物理评论B 97，035425（2018年）。[139] J. D. Jackson， *Classical Electrodynamics*（威利，纽约，1999）。[140] W. R. Inc.，Mathematica，14.2版，香槟，伊利诺伊州，2024。[141] E. Malic、M. J. P. Bormann、P. Hovel、M. Kuntz、D. Bimberg、A. Knorr 和 E. Scholl，《半导体量子点激光器中的库仑阻尼弛豫振荡》，IEEE量子电子学精选主题期刊 13，1242（2007年）。[142] A. Liu，《局域场效应对多量子阱中线性光学子带间吸收的影响》，物理评论B 50，8569（1994）。[143] N. S. Rytova，《薄膜中电子的库仑相互作用》，载于 *Dokl. Akad. Nauk SSSR*，第163卷（俄罗斯科学院，1965年），第1118–1120页。[144] N. S. Rytova，《薄膜中点电荷的屏蔽势》

薄膜中点电荷的屏蔽势，《莫斯科大学物理学通报》3，（1967年）。[145] L. V. Keldysh，《薄半导体和半金属薄膜中的库仑相互作用》，《实验与理论物理学杂志》29，658（1979年）。[146] J. Neuhaus、S. C. Liebscher、L. Meckbach、T. Stroucken 和 S. W. Koch，《过渡金属二硫属化物中的微观库仑相互作用》，《凝聚态物理杂志》33，035301（2020年）。[147] B. Scharf、D. Van Tuan、I. ˇ Zuti´c 和 H. Dery，《单层过渡金属二硫属化物中的动态屏蔽及其在激子谱中的表现》，《凝聚态物理杂志》31，203001（2019年）。[148] D. Timmer、M. Gittinger、T. Quenzel、A. R. Cadore、B. L. T. Rosa、W. Li、G. Soavi、D. C. L¨ unemann、S. Stephan、M. Silies、T. Schulz、A. Steinhoff、F. Jahnke、G. Cerullo、A. C. Ferrari、A. De Sio 和 C. Lienau，《单层 WS_2, 中的超快相干激子耦合与多体相互作用》，《纳米快报》24，8117（2024年）。[149] D. Erkensten、S. Brem、K. Wagner、R. Gillen、R. Perea-Caus´ín、J. D. Ziegler、T. Taniguchi、K. Watanabe、J. Maultzsch、A. Chernikov 和 E. Malic，《单层 WSe_2, 中的暗激子-激子湮灭》，物理评论B 104，L241406（2021年）。[150] G. Cappellini、R. Del Sole、L. Reining 和 F. Bechstedt，《半导体的模型介电函数》，物理评论B 47，9892（1993年）。[151] Z. H. Levine 和 S. G. Louie，《半导体和绝缘体的新型模型介电函数与交换关联势》，物理评论B 25，6310（1982年）。[152] M. S. Hybertsen 和 S. G. Louie，《用于准粒子自能计算的模型介电矩阵》，物理评论B 37，2733（1988年）。[153] D. R. Penn，《半导体的波数依赖介电函数》，Phys. Rev. 128，2093（1962）。[154] F. Bechstedt 和 R. Enderlein，《半导体芯能级谱中的电子极化（弛豫）效应。I. 半导体中电子极化（弛豫）的一般理论》，《固体物理学现状（B辑）》94，239 1979( )。[155] A. Laturia、M. L. Van de Put 和 W. G. Vandenberghe，《六方氮化硼和过渡金属二硫属化物的介电性质：从单层到块体》，《npj二维材料与应用》2，6（2018年）。[156] A. Kumar 和 P. K. Ahluwalia，《过渡金属二硫属化物 MX_2(M=Mo、W；X=S、Se、Te)的可调介电响应：量子限域效应》，《物理学B辑：凝聚态物质》407，4627（2012年）。[157] L. J. Sham 和 T. M. Rice，《Wannier激子有效质量方程的多粒子推导》，Phys. Rev. 144，708（1966年）。[158] G. H. Wannier，《绝缘晶体中电子激发能级的结构》，Phys. Rev. 52，191（1937年）。[159] D. Xiao、G.-B. Liu、W. Feng、X. Xu 和 W. Yao，《MoS_2 及其他第六族二硫属化物单层中的自旋与谷耦合物理》，《物理评论快报》108，196802 2012( )。[160] A. Knorr、S. Hughes、T. Stroucken 和 S. W. Koch，《半导体异质结构中超快时空动力学理论》，《化学物理》210，27（1996年）。[161] E. Malic 和 A. Knorr，*Graphene and Carbon Nanotubes: Ultrafast Relaxation Dynamics and Optics*（John Wiley & Sons，有限公司，2013年）。[162] F. Jahnke、M. Kira 和 S. W. Koch，《线性与非半导体量子阱和微腔中激子的线性光学性质，Z. Phys. B: Condens. Matter 104, 559 (1997). [163] R. J. Elliott，激子对光吸收强度的影响，Phys. Rev. 108, 1384 (1957). [164] M. Selig、G. Bergh¨auser、A. Raja、P. Nagler、C. Sch¨uller、T. F. Heinz、T. Korn、A. Chernikov、E. Malic 和 A. Knorr，单层过渡金属二硫属化物中的激子线宽与相干寿命，Nat. Com- mun. 7, 13279 (2016). [165] F. Lengers、T. Kuhn 和 D. E. Reiter，过渡金属二硫属化物单层中的吸收线形理论，物理评论B 101, 155304 (2020). [166] N. Ma 和 D. J ena，原子级薄半导体中的电荷散射与迁移率，Phys. Rev. X 4, 011043 (2014). [167] D. Jena 和 A. Konar，通过介电工程提升半导体纳米结构中的载流子迁移率，《物理评论快报》98, 136805 (2007). [168] S. Glutsch 和 F. Bechstedt，粗糙界面量子结构中激子的非对称展宽与位移理论，物理评论B 50, 7733 (1994). [169] A. Thr¨anhardt、C. Ell、S. Mosor、G. Rupper、G. Khitrova、H. M. Gibbs 和 S. W. Koch，半导体量子阱中声子散射与无序散射的相互作用，物理评论B 68, 035316 (2003). [170] A. Raja、L. Waldecker、J. Zipfel、Y. Cho、S. Brem、J. D. Ziegler、M. Kulig、T. Taniguchi、K. Watanabe、E. Malic、T. F. Heinz、T. C. Berkelbach 和 A. Chernikov，二维材料中的介电无序，Nat. Nanotechnol. 14, 832 (2019). [171] A. Sommerfeld，¨关于电子的衍射与减速，Ann. Phys. 403, 257 (1931). [172] R. Zimmermann，半导体纳米结构中的激子光谱，Jpn. J. Appl. Phys 34, 228 (1995). [173] R. Winkler，量子阱中的激子与本征吸收，物理评论B 51, 14395 (1995). [174] M. Shinada 和 S. Sugano，极端各向异性半导体中的带间光学跃迁。I. 束缚激子吸收与非束缚激子吸收，J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1936 (1966). [175] S. Gozem、A. O. Gunina、T. Ichino、D. L. Osborn、J. F. Stanton 和 A. I. Krylov，光电离中的光电子波函数：平面波还是库仑波？，《化学物理快报》6, 4532 (2015). [176] R. Winkler，*Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems* 191，第卷（Springer Berlin, Heidelberg，2003）. [177] A. Korm´anyos、V. Z´olyomi、N. D. Drummond 和 G. Burkard，单层过渡金属二硫属化物中的自旋轨道耦合、量子点与量子比特，Phys. Rev. X 4, 011034 (2014). [178] K. Ko´smider、J. W. Gonz´alez 和 J. Fern´andez-Rossier，过渡金属二硫属化物单层导带中的大自旋劈裂，物理评论B 88, 245436 2013( ). [179] M. Marsili、A. Molina-S´anchez、M. Palummo、D. Sangalli 和 A. Marini，*GW*-BSE方程的旋量表述及二维过渡金属二硫属化物中激子的自旋性质，物理评论B 103, 155152 (2021). [180] T. Deilmann、P. Kr¨uger 和 M. Rohlfing，关于激子 g 因子的从头算研究：单层过渡金属

二硫属化物中的磁场效应，《物理评论快报》124, 226402 2020( ). [181] P. E. Faria Junior、K. Zollner、T. Wo´zniak、M. Kur- pas、M. Gmitra 和 J. Fabian，应变过渡金属二硫属化物单层自旋谷物理的第一性原理见解，《新物理学杂志》24, 083004 (2022). [182] G. Vosco 和 S. Refaely-Abramson，多体库仑相互作用与声子相互作用介导的激子-激子湮灭：第一性原理研究，《物理评论快报》135, 206901 (2025). [183] A. Steinhoff、F. Jahnke 和 M. Florian，二维半导体中激子-激子湮灭的微观理论，物理评论B 104, 155416 (2021). [184] D. L. Dexter，固体中敏化发光理论，《化学物理学杂志》21, 836 (1953). [185] D. Y. Qiu、F. H. da Jornada 和 S. G. Louie，在子空间中求解Bethe-Salpeter 方程：低维材料中的近似及其影响，物理评论B 103, 045117 (2021). [186] S. Raiber、P. E. Faria Junior、D. Falter、S. Feldl、P. Marzena、K. Watanabe、T. Taniguchi、J. Fabian 和 C. Sch¨uller，多层WSe_2 和$MoSe_2$, 中的超快赝自旋量子拍频，Nat. Commun. 13, 4997 (2022). [187] S. Dal Conte、F. Bottegoni、E. A. A. Pogna、D. De Fazio、S. Ambrogio、I. Bargigia、C. D'Andrea、A. Lombardo、M. Bruna、F. Ciccacci、A. C. Ferrari、G. Cerullo 和 M. Finazzi，通过非平衡光学技术探测单层MoS_2 中的超快谷弛豫动力学，物理评论B 92, 235425 (2015). [188] T. F¨orster，分子间能量迁移与荧光，Ann. Phys. 437, 55 (1948). [189] L. Guo、M. Wu、T. Cao、D. M. Monahan、Y.-H. Lee、S. G. Louie 和 G. R. Fleming，交换作用驱动的单层过渡金属二硫属化物中激子谷内混合，《自然·物理》15, 228 (2019). [190] N.-H. Kwong、J. R. Schaibley 和 R. Binder，《单层$MoSe_2$, 中谷内和谷间电子-空穴交换对非线性光学响应的影响》，Phys. Rev. B 104, 245434 (2021年)。[191] G. Bir、A. Aronov 和 G. Pikus，《空穴散射导致的电子自旋弛豫》，Zh. Eksp. Teor. Fiz. 69, 1382–1397 (1975)。[192] M. Z. Maialle、E. A. de Andrada e Silva 和 L. J. Sham，《量子阱中的激子自旋动力学》，物理评论B 47, 15776 (1993)。[193] C. Lechner 和 U. R¨ossler，《自旋相关半导体布洛赫方程：Bir-Aronov-Pikus 自旋弛豫的微观理论》，物理评论B 72, 153317 (2005)。[194] P. Li、C. Robert、D. Van Tuan、L. Ren、M. Yang、X. Marie 和 H. Dery，《WS_2 和 WSe_2 单层中间接激子的谷间电子-空穴交换相互作用与杂质辅助复合》，物理评论B 106, 085414 (2022年)。[195] M. Yang、L. Ren、C. Robert、D. Van Tuan、L. Lombez、B. Urbaszek、X. Marie 和 H. Dery，《静电掺杂单层 WSe_2中激子复合物的弛豫与暗化：激子-电子和三元激子-电子相互作用的作用》，物理评论B 105, 085302 (2022年)。[196] M. He、P. Rivera、D. Van Tuan、N. P. Wilson、M. Yang、T. Taniguchi、K. Watanabe、J. Yan、D. G. Mandrus、H. Yu、H. Dery、W. Yao 和 X. Xu，《单层半导体中的谷声子与激子复合物》，Nat. Commun. 11, 618 (2020年)。[197] C. Robert、B. Han、P. Kapuscinski、A. Delhomme、C. Faugeras、T. Amand、M. R. Molas、M. Bartos、K. Watanabe、T. Taniguchi、B. Urbaszek、M. Potemski 和 X. Marie，《MoS_2 和 $MoSe_2$ 单层中自旋禁戒暗激子的测量》，Nat. Commun. 11, 4037 (2020年)。[198] Y. Cai、L. Zhang、Q. Zeng、L. Cheng 和 Y. Xu，《基于第一性原理计算的 BN 红外反射光谱》，Solid State Commun. 141, 262 (2007年)。