5.6 Bloch 定理中的近似

能带论是目前研究固体中的电子状态，说明固体性质最重要的理论基础。它的出现是量子力学与量子统计在固体中应用最直接、最重要的结果。能带论不但成功地解决了经典电子论和 Sommerfeld 自由电子论处理金属问题时所遗留下来的许多问题，而且成为解释所有晶体性质（包括半导体、绝缘体等）的理论基础。

能带论虽比自由电子论严格，它解决了自由电子理论中很多问题，但依然是一个近似理论。

能带理论的近似

晶体中包含电子和原子核，总 Hamiltonian 包含电子动能 T_e，电子间的 Coulomb 相互作用 U_{ee}；原子核的动能 T_n，原子核之间的 Coulomb 相互作用 U_{nn}；以及电子与原子核之间的 Coulomb 相互作用 U_{en}。

$$
\begin{aligned}
\mathcal{H} = & \sum_i \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} && \boxed{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}} \\
& + \sum_n \frac{\boldsymbol{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2}\sum_{n\neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m|} && \boxed{\hat{T}_n + \hat{U}_{nn}} \\
& - \sum_{in} \frac{Z_n e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_n|} && \boxed{U_{en}}
\end{aligned}
$$

但这是一个 $10^{23}\mathrm{cm}^{-3}$ 量级的复杂多体问题，不做简化处理根本不可能求解。

能带理论的近似

- （Born-Oppenheimer）绝热近似：分离电子与原子核的运动
  考虑到电子质量远小于原子核质量，电子运动速度远高于原子核运动速度，故相对于电子的运动，可以认为原子核不动，考察电子运动时，可以不考虑离子运动的影响，取系统中的原子核实部分的哈密顿量为零。复杂的多体问题简化为多电子问题。系统的哈密顿量简化为 $\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee}(\{\hat{\boldsymbol{r}}_i\}) + \hat{U}_{en}(\{\hat{\boldsymbol{r}}_i\}, \{\boldsymbol{R}_n\})$
  其中 $\boldsymbol{R}_n$ 变成是普通的参数，不再是算符。
- Hatree-Fock 平均场近似：多体问题 $\Rightarrow$ 单体问题
- 周期场近似

能带理论的近似

- （Born-Oppenheimer）绝热近似：分离电子与原子核的运动
- Hatree-Fock 平均场近似：多体问题 $\Rightarrow$ 单体问题
  多电子体系中由于相互作用，所有电子的运动都关联在一起，这样的系统无比复杂。作为最低阶近似，可以用平均场近似，让其余电子对一个电子的相互作用等价为一个不随时间变化的平均场。通常采用的是 Hatree-Fock 近似。
  $U_{ee}(\{\hat{\boldsymbol{r}}_i\}) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} = \sum_i u_e(\hat{\boldsymbol{r}}_i)$
- 周期场近似

能带理论的近似

- （Born-Oppenheimer）绝热近似：分离电子与原子核的运动
- Hatree-Fock 平均场近似：多体问题 $\Rightarrow$ 单体问题
- 周期场近似
  采用上面两个近似之后，Hamiltonian 变为单电子 Hamiltonian 之和。
  $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i = \sum_i [\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}_i)]$，
  其中 $V(\boldsymbol{r}_i) = u_e(\boldsymbol{r}_i) - \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_n|}$ 是单个电子感受到的有效势场。如果原子核 $\boldsymbol{R}_n$ 处于平衡位置，那么电子感受到原子核的作用具有晶格平移不变性。电子之间的 Coulomb 作用同样具有晶格平移不变性，因此作为最低阶近似，可以假设有效势场具有晶格平移不变性 $V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_l)$，$\boldsymbol{R}_l$ 为任意 Bravais 格矢。

能带理论的近似

- （Born-Oppenheimer）绝热近似：分离电子与原子核的运动
- Hatree-Fock 平均场近似：多体问题 $\Rightarrow$ 单体问题
- 周期场近似

在这三个通过上述近似，复杂多体问题变为周期势场下的单电子问题。单电子 Hamiltonian 就是

$$\mathcal{H} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) \qquad V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_l)$$

其本征波函数就是前面说的 Bloch 波函数。

到目前我们只分析了 Bloch 波函数的一般性质。对于具体的材料，我们需要针对实际势能 $V(\boldsymbol{r})$ 来求解单电子的 Schrödinger 方程。