

ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА, I. ИДЕАЛЬНАЯ РЕШЕТКА

§ 1. Основные предположения

Как известно из квантовой механики, для теоретического исследования любой системы частиц, в частности для вычисления возможных значений ее энергии, надо решить соответствующее уравнение Шредингера. Последнее представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных, содержащее столько переменных, сколько степеней свободы имеет рассматриваемая система. В физике твердого тела в эту систему входят, строго говоря, все электроны и атомные ядра атомов, составляющих кристалл. Таким образом, число степеней свободы, а с ним и число переменных в уравнении Шредингера, оказывается макроскопически большим — порядка $10^{22} \div 10^{23}$. В результате взаимодействия между частицами переменные не разделяются, и мы приходим к математической задаче исключительной трудности. Прямое решение ее в настоящее время невозможно. Более того, даже если бы решение поставленной задачи удалось найти, физическая интерпретация его представила бы, видимо, не меньше трудностей, чем сам процесс решения, ибо объем информации, таким путем полученной, был бы необычайно велик.

По этим причинам современная квантовая теория твердого тела вынуждена основываться на ряде упрощений. Последние выбираются с таким расчетом, чтобы сохранить лишь наиболее характерные черты системы, исключив все, сравнительно мало существенное. Зонная теория (смысл названия будет ясен из дальнейшего) представляет собой, по-видимому, самую простую квантовомеханическую схему, учитывающую наиболее важные особенности движения электронов во многих кристаллах. Как мы увидим, она позволяет успешно интерпретировать ряд экспериментальных данных.

Зонная теория базируется на следующих основных предположениях, составляющих в своей совокупности так называемое «зонное приближение»:

1) При изучении движения электронов атомные ядра, ввиду их большой массы, рассматриваются как неподвижные источники поля, действующего на электроны.

2) Расположение ядер в пространстве считается точно периодическим: они размещаются в узлах идеальной решетки данного кристалла.

3) Взаимодействие электронов друг с другом заменяется некоторым эффективным внешним полем. Иначе говоря, система электронов, взаимодействующих с атомными ядрами и друг с другом по закону Кулона, заменяется системой независимых электронов, движущихся в некотором заданном поле. Последнее складывается из поля атомных ядер и эффективного поля, приближенно описывающего взаимодействие между электронами.

Первое предположение позволяет рассматривать поведение электронов, не интересуясь движением тяжелых частиц. Эта возможность не является самоочевидной, ибо в результате взаимодействия между электронами и ядрами движения их не независимы: строго говоря, расположение ядер не задано, а изменяется с изменением состояния электронов. Смысл предположения 1) заключается в утверждении, что последний эффект мал.

Второе предположение ограничивает класс рассматриваемых систем: речь идет о кристаллических твердых телах, а не о жидкостях, стеклах и т. п.

Наконец, третье предположение сводит многоэлектронную задачу к одноэлектронной. Вместо одного уравнения Шредингера для всей системы атомных ядер и электронов мы получаем теперь совокупность идентичных, не связанных между собой уравнений Шредингера для каждого электрона в отдельности. Тот факт, что рассматриваемая система состоит из многих частиц, найдет свое явное отражение лишь позднее, когда мы будем интересоваться статистическим распределением электронов по состояниям (гл. V). Иначе говоря, вместо электронной жидкости — системы взаимодействующих друг с другом частиц — мы рассматриваем идеальный электронный газ в эффективном внешнем поле. Разумеется, такая трактовка может быть только приближенной и качество аппроксимации зависит от выбора эффективного поля. Метод подбора и явное вычисление его, равно как и общий вопрос об обосновании и установлении пределов применимости сделанных предположений, рассматриваются в гл. XVII. Там показывается, что ряд основных результатов зонной теории действительно удастся обосновать с довольно общих позиций. Вместе с тем есть и важные задачи, выходящие за рамки зонного приближения. Они также обсуждаются в гл. XVII.

В настоящей главе мы примем предположения 1)—3) в качестве постулатов.

Заметим, что в большинстве электрических, магнитных и оптических явлений в твердых телах электроны внутренних атомных оболочек не играют активной роли. Действительно, энергия связи этих электронов со «своими» ядрами — порядка нескольких десятков или даже сотен электронвольт (на электрон). Это значительно

больше средней энергии взаимодействия их со многими внешними полями, равно как и энергии квантов электромагнитного поля в видимой и более длинноволновых областях. Поэтому во многих задачах оказывается возможным другое (также приближенное) разделение частиц на тяжелые и легкие. Именно, в «систему электронов», рассматриваемых явно, можно включить только валентные электроны атомов, составляющих решетку; электроны же внутренних оболочек вместе с ядрами образуют атомные остовы, состояния которых практически не изменяются в рассматриваемых явлениях. При этом роль неподвижных источников поля играют уже не ядра, а атомные остовы. Соответственно предположения 1) и 2) надо переформулировать, заменив в них слова «атомные ядра» на «атомные остовы».

§ 2. Волновая функция электрона в периодическом поле

Как мы видели в предыдущем параграфе, в рамках зонного приближения квантовомеханическая задача о системе электронов в твердом теле сводится к задаче об одном электроне, движущемся в заданном внешнем поле. Обозначим потенциальную энергию электрона в нем через $U(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r}(x, y, z)$ — радиус-вектор данной точки пространства. Явный вид функции $U(\mathbf{r})$ нам пока неизвестен. В дальнейшем (гл. XVII) выяснится, что даже приближенное вычисление $U(\mathbf{r})$ связано с большими математическими трудностями. Однако многие важные особенности рассматриваемой системы можно выяснить, не задавая явного вида $U(\mathbf{r})$, а пользуясь лишь некоторыми общими свойствами этой функции. Именно этим, по существу, и объясняется успех зонного приближения при интерпретации экспериментальных данных.

Для выяснения свойств функции $U(\mathbf{r})$ заметим, прежде всего, что наша система зарядов в целом нейтральна: полный заряд валентных электронов равен по величине и противоположен по знаку заряду всех атомных остовов. Далее, следует ожидать, что не только остовы, но и электроны будут расположены в пространстве в среднем периодически. (В дальнейшем это будет показано явно.) Следовательно, и поле, создаваемое данной системой зарядов, должно быть периодически в пространстве:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n), \quad (2.1)$$

т. е. потенциальная энергия электрона в кристалле инвариантна относительно сдвига на вектор решетки \mathbf{a}_n . Итак, мы пришли к задаче о движении электрона в периодическом поле.

В этой главе будут рассматриваться только стационарные состояния электронов. Соответственно уравнение Шредингера имеет вид

$$H\psi = E\psi. \quad (2.2)$$