

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

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

Здесь H — оператор энергии (гамильтониан) рассматриваемой системы, E — его собственные значения, а ψ есть волновая функция — собственная функция оператора H , принадлежащая собственному значению E . В рассматриваемой нами задаче оператор H представляет собой сумму операторов потенциальной энергии электрона U и кинетической энергии $\hat{p}^2/2m_0$. Здесь m_0 есть масса свободного электрона, а \hat{p} — оператор импульса:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \quad (2.3)$$

т. е.

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla. \quad (2.3')$$

Через \hbar , как обычно, обозначена постоянная Планка h , деленная на 2π .

В соответствии со сказанным уравнение (2.2) применительно к задаче об электроне в периодическом поле принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi, \quad (2.4)$$

причем функция $U(\mathbf{r})$ обладает свойством (2.1).

Коль скоро потенциальная энергия $U(\mathbf{r})$ не зависит от спина электрона, каждым собственному значению энергии E и координатной волновой функции ψ отвечают два состояния, соответствующие двум возможным ориентациям спина. Об этом говорят как о спиновом вырождении.

При наложении магнитного поля \mathfrak{B} спиновое вырождение снимается, ибо энергия электрона становится зависящей от проекции магнитного момента на направление \mathfrak{B} . В отсутствие магнитного поля спиновое вырождение играет роль только при подсчете общего числа дозволённых квантовых состояний, приводя к появлению дополнительного множителя 2.

Наличие двух спиновых состояний можно отразить, рассматривая функцию ψ как матрицу:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Функции ψ_1 и ψ_2 отвечают двум разным значениям z -компоненты спина. В рассматриваемом нами случае $\psi_1 = \psi_2 = \psi$. Представление (2.5), однако, остается в силе и в более общем случае, когда принимается во внимание и спиновая зависимость энергии электрона. Эта зависимость возникает как во внешнем магнитном поле, так и в магнитном поле, обусловленном орбитальным движением самого электрона. Для учета последнего эффекта в гамильтониан электрона вводят оператор энергии спин-орбитального взаимодействия H_{so} . Явный вид его выводится в релятивистской квантовой механике [M2, M3]. Оказывается, что

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} [\nabla U \times \hat{\mathbf{p}}]). \quad (2.6)$$

Здесь c — скорость света в вакууме, $\boldsymbol{\sigma}$ — спиновый (матричный) вектор Паули.

В условиях (2.1) правая часть (2.6) периодически зависит от пространственных координат. Соответственно под U в уравнении (2.4) можно формально понимать и сумму потенциальной энергии и оператора (2.6). По этой причине учет спин-орбитального взаимодействия не влияет на последующие качественные выводы этого параграфа.

Определив из уравнения (2.4) волновую функцию ψ , мы можем найти средние значения любых физических величин, характеризующих поведение электрона. В частности, выражение

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

дает нам вероятность обнаружить электрон в элементе объема $d\mathbf{r} = dx dy dz$ около точки \mathbf{r} . По смыслу понятия вероятности должно выполняться условие нормировки

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1, \quad (2.8)$$

где интеграл берется по всему объему системы.

Условие сходимости этого интеграла играет роль одного из дополнительных условий к уравнению (2.4): физически допустимы только те решения, для которых интеграл (2.8) сходится.

Произведем в уравнении (2.4) замену аргумента

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{a}_n.$$

Принимая во внимание равенство (2.1) и опуская штрих у переменной \mathbf{r}' , получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) + U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = E \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n). \quad (2.4')$$

Сравнивая это с (2.4), видим, что функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$ удовлетворяют одному и тому же уравнению Шредингера с одним и тем же собственным значением энергии E . Если этому собственному значению принадлежит одна собственная функция (т. е. если это собственное значение не вырождено), то функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$ могут отличаться лишь постоянным множителем:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = c_n \psi(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Поскольку обе они должны быть нормированы, абсолютная величина c_n должна быть равна единице:

$$|c_n| = 1. \quad (2.10)$$

Таким образом,

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

— электрон с одинаковой вероятностью может быть обнаружен в элементе объема $d\mathbf{r}$ как около точки \mathbf{r} , так и около любой эквивалентной ей точки $\mathbf{r} + \mathbf{a}_n$. Иначе говоря, как мы и ожидали, среднее (в квантовомеханическом смысле) распределение электронов в решетке обладает пространственной периодичностью последней.

Если данному собственному значению энергии принадлежит несколько собственных функций (т. е. если оно вырождено), то рассуждения несколько усложняются: в правой части равенства (2.9) следует, вообще говоря, написать линейную комбинацию всех этих функций. Однако выбор собственных функций, принадлежащих данному вырожденному собственному значению E , не однозначен: любая линейная их комбинация тоже есть собственная функция, принадлежащая тому же собственному значению. В частности, можно выбрать собственные функции так, чтобы равенство (2.9) выполнялось для каждой из них в отдельности (см. Приложение I).

Легко найти явный вид зависимости c_n от вектора \mathbf{a}_n . Для этой цели произведем в уравнении (2.4) два последовательных сдвига аргумента — на \mathbf{a}_n и $\mathbf{a}_{n'}$, где вектор $\mathbf{a}_{n'}$ отличается от \mathbf{a}_n заменой чисел n_1, n_2, n_3 на n'_1, n'_2, n'_3 . Применяя дважды соотношение (2.9), получим

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'}) = c_n c_{n'} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.12')$$

С другой стороны, по определению

$$\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'} = \mathbf{a}_{n+n'},$$

и, следовательно,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'}) \equiv \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{n+n'}) = c_{n+n'} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.12'')$$

Сравнивая равенства (2.12') и (2.12''), находим

$$c_n c_{n'} = c_{n+n'}. \quad (2.13)$$

Прямой подстановкой легко убедиться, что это функциональное уравнение имеет решение

$$c_n = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_n}, \quad (2.14)$$

где \mathbf{k} — произвольный вектор. В силу равенства (2.10) компоненты \mathbf{k} должны быть вещественными.

Равенство (2.14) с сочетанием с (2.11) позволяет в известной мере раскрыть вид функций $\psi(\mathbf{r})$, удовлетворяющих уравнению Шредингера с периодическим потенциалом $U(\mathbf{r})$. Именно, легко убедиться, что

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — функция, периодическая с периодом решетки:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n). \quad (2.16)$$

Действительно, в силу (2.11) $\psi(\mathbf{r})$ может отличаться от функции, периодической с периодом решетки, только фазовым множителем вида $e^{i\mathbf{f}(\mathbf{r})}$, где \mathbf{f} — вещественная функция. В силу (2.14) она должна быть линейной.

Равенства (2.15), (2.16) составляют содержание *теоремы Блоха*: волновая функция электрона, движущегося в периодическом поле,

представляет собой модулированную плоскую волну. Иначе говоря, это есть произведение экспоненциальной функции e^{ikr} на функцию, периодическую с периодом решетки. Сами функции вида (2.15), (2.16) иногда называют *функциями Блоха* *).

Вектор \mathbf{k} называют *квазиволновым*. Очевидно, его компоненты имеют размерность $[\text{см}^{-1}]$. Обычно \mathbf{k} пишут в виде

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \quad (2.17)$$

где \mathbf{p} — вектор размерности импульса. Он называется *квазиимпульсом*.

Соответственно

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (2.15')$$

Названия «квазиволновой вектор» и «квазиимпульс» указывают на известную аналогию между рассматриваемой задачей и случаем свободно движущегося электрона. Действительно, при свободном движении, когда потенциальная энергия электрона постоянна (и может быть положена равной нулю), уравнение Шредингера (2.2) имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi = E \psi. \quad (2.18)$$

Решения (2.18) суть плоские волны

$$\psi = N e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}}, \quad (2.19)$$

где N — нормировочный множитель. Вектор \mathbf{p} в данном случае есть обычный импульс, связанный с энергией E равенством

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0}. \quad (2.20)$$

Из формулы (2.17) непосредственно вытекает соотношение де Бройля, связывающее импульс с волновым вектором:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}.$$

Формула (2.15') несколько напоминает (2.19), причем квазиимпульс играет роль, в известной мере аналогичную импульсу. Формально (2.19) есть частный случай (2.15') при $u_{\mathbf{p}} = \text{const} \equiv N$. И действительно, выражение (2.19) можно получить с помощью тех же рассуждений, что и (2.15'), требуя лишь, чтобы вероятность обнаружить электрон не изменялась при переходе из любой точки

*) Задолго до применения квантовой механики к задачам теории твердого тела одномерный аналог уравнения (2.4) был исследован в теории колебаний. Равенство (2.15) (в одномерном случае) было установлено Хиллом; в связи с этим функции такого вида называют также функциями Хилла.

пространства в любую другую. Это условие означает, что вектор \mathbf{a}_n становится произвольным. Тогда в силу (2.11) должно иметь место равенство $|\psi|^2 = \text{const}$ — в соответствии с (2.19). Физически эквивалентность всех без исключения точек пространства означает отсутствие потенциальных сил, действующих на электрон. Действительно, при наличии таких сил потенциальная энергия электрона была бы различной в разных точках, т. е. по крайней мере некоторые из них были бы не эквивалентны другим.

Так обстоит дело, в частности, в периодическом поле, когда функция $u_k(\mathbf{r})$ отнюдь не сводится к константе и, следовательно, $|\psi|^2 \neq \text{const}$. При этом аналогия между импульсом и квазиимпульсом (или, соответственно, волновым и квазиволновым векторами) оказывается не полной. Так, например, легко проверить, что выражение (2.19) есть собственная функция оператора импульса (2.3'), принадлежащая собственному значению \mathbf{p} :

$$-i\hbar\nabla e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} = \mathbf{p}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}}.$$

С другой стороны, выражение (2.15') этим свойством не обладает и фигурирующие там компоненты квазиимпульса \mathbf{p} не являются собственными значениями операторов (2.3). Иначе говоря, значения компонент импульса в состоянии, описываемом волновой функцией (2.15'), точно не заданы.

Легко понять причины сходства и различия между импульсом и квазиимпульсом. Первый характеризует движение свободного электрона, когда система обладает инвариантностью относительно сдвига на любой вектор (все точки пространства эквивалентны). Второй характеризует движение в периодическом силовом поле, когда система обладает инвариантностью относительно сдвига на векторы решетки \mathbf{a}_n (эквивалентны только точки, отстоящие друг от друга на векторы \mathbf{a}_n). Наличие инвариантности относительно сдвига в обоих случаях приводит к возможности охарактеризовать состояние электрона некоторым постоянным вектором — импульсом или квазиимпульсом. Различие в допустимых сдвигах приводит к тому, что импульс и квазиимпульс представляет собой существенно разные физические величины.

§ 3. Зоны Бриллюэна

Введенный в предыдущем параграфе вектор квазиимпульса определяется равенствами (2.14) и (2.17). Комбинируя их, мы получаем

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{a}_n}\psi(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Таким образом, вектор \mathbf{p} (или $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$) характеризует закон преобразования волновой функции электрона при сдвиге ее аргу-