

§ 2. Вероятность перехода. Условие применимости кинетического уравнения

Обозначим через λ совокупность квантовых чисел, характеризующих различные состояния невозмущенной системы. Соответствующие волновые функции обозначим через ψ_λ , а принадлежащие им собственные значения энергии — через E_λ :

$$H_0\psi_\lambda = E_\lambda\psi_\lambda. \quad (2.1)$$

Так, в случае одного электрона в идеальной решетке λ есть совокупность номера зоны l и компонент квазиимпульса \mathbf{p} (проекцию спина в случае необходимости будем включать в l). При этом ψ_λ представляет собой функцию Блоха (III.2.15'). Для электронов в колеблющейся решетке λ есть совокупность l , \mathbf{p} и чисел фононов во всех возможных состояниях; при этом ψ_λ представляет собой произведение функции Блоха на волновую функцию решетки (XII.5.5).

Подчиним функции Блоха и нормальные колебания решетки обычным условиям периодичности в кубе объема $V = L^3$. Тогда возможные значения компонент квазиимпульса электрона и квази-волнового вектора фонона даются (III.3.10) и (III.3.10').

Функции ψ_λ будем считать ортонормированными:

$$\int \psi_\lambda^* \psi_\lambda d\tau = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (2.2)$$

где $\delta_{\lambda\lambda'}$ символ Кронекера (многомерный), а символ $\int d\tau \dots$ означает интегрирование по координатам электрона (по фундаментальному объему) и по вещественным нормальным координатам решетки.

Волновую функцию, вычисленную с учетом энергии взаимодействия H' , обозначим через Ψ . Пусть в начальный момент времени ($t = 0$) система находится в состоянии λ :

$$\Psi|_{t=0} = \psi_\lambda. \quad (2.3)$$

В последующие моменты времени волновая функция Ψ будет изменяться в соответствии с уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi. \quad (2.4)$$

В отсутствие взаимодействия H' мы получили бы отсюда

$$\Psi = \psi_\lambda \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_\lambda t\right), \quad (2.5)$$

как и должно быть в стационарном состоянии. При учете взаимодействия это уже не так: функции ψ_λ не являются собственными функциями полного гамильтониана $H = H_0 + H'$ и, следовательно, не описывают стационарных состояний. Положим

$$\Psi(t) = \sum_{\lambda''} c_{\lambda''}(t) \psi_{\lambda''} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\lambda''} t\right), \quad (2.6)$$

где $c_{\lambda''}$ — пока неизвестные коэффициенты разложения. Согласно общим правилам квантовой механики величины $|c_{\lambda''}(t)|^2$ представляют собой вероятности обнаружить систему в момент времени t в состоянии λ'' . Сумма их, взятая по всем возможным значениям λ'' , равна единице при всех t :

$$\sum_{\lambda''} |c_{\lambda''}(t)|^2 = 1. \quad (2.7)$$

Уравнения для коэффициентов $c_{\lambda''}$ легко найти, подставляя функцию (2.6) в уравнение (2.4), умножая результат слева на $\psi_{\lambda'}^*$ и пользуясь равенствами (2.1) и (2.2). Мы получаем

$$i\hbar \frac{\partial c_{\lambda'}(t)}{\partial t} = \sum_{\lambda''} c_{\lambda''}(t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_{\lambda'} - E_{\lambda''})t\right] \int \psi_{\lambda'}^* H' \psi_{\lambda''} d\tau. \quad (2.8)$$

Начальное условие к этой системе уравнений, согласно (2.3), имеет вид

$$c_{\lambda'}|_{t=0} = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (2.9)$$

Интегралы в правой части (2.8) представляют собой матричные элементы оператора H' в системе функций ψ_{λ} . Введем для них обозначение

$$\int \psi_{\lambda'}^* H' \psi_{\lambda''} d\tau = (\lambda' | H' | \lambda''). \quad (2.10)$$

Таким образом,

$$i\hbar \frac{\partial c_{\lambda'}(t)}{\partial t} = \sum_{\lambda''} (\lambda' | H' | \lambda'') c_{\lambda''}(t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_{\lambda'} - E_{\lambda''})t\right]. \quad (2.8')$$

Как видно из уравнений (2.8'), при $t \neq 0$ коэффициенты $c_{\lambda'}$ при $\lambda' \neq \lambda$ становятся, вообще говоря, отличными от нуля, а величина $|c_{\lambda}|^2$, соответственно, уменьшается в силу (2.7). Это есть математическое выражение нестационарности состояния λ в присутствии возмущения H' .

Точное решение системы (2.8') связано с серьезными математическими трудностями. Приближенное решение можно получить по методу возмущений. Именно, допустим, что энергия взаимодействия, описываемая оператором H' , достаточно мала. Тогда систему (2.8') можно решать итерациями, считая матричные элементы $(\lambda' | H' | \lambda'')$ величинами первого порядка малости.

Рассмотрим сначала случай $\lambda' \neq \lambda$. Тогда в первом приближении в правую часть (2.8') можно подставить невозмущенные значения $c_{\lambda''}$. Последние, очевидно, совпадают с начальными значениями (2.9). Действительно, из вида системы (2.8') непосредственно следует, что изменение коэффициентов $c_{\lambda'}$ со временем обусловлено только наличием взаимодействия H' . Таким образом,

при $\lambda' \neq \lambda$

$$i\hbar \frac{\partial c_{\lambda'}}{\partial t} = (\lambda' | H' | \lambda) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_{\lambda'} - E_{\lambda}) t \right]. \quad (2.11)$$

Отсюда, с учетом (2.9), легко находим

$$c_{\lambda'}(t) = \frac{-1 + \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_{\lambda'} - E_{\lambda}) t \right]}{E_{\lambda} - E_{\lambda'}} (\lambda' | H' | \lambda). \quad (2.12)$$

Следовательно, вероятность обнаружить систему в момент времени t в состоянии λ' есть

$$|c_{\lambda'}(t)|^2 = \frac{2 \left[1 - \cos \left(\frac{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}{\hbar} t \right) \right]}{(E_{\lambda} - E_{\lambda'})^2} |(\lambda' | H' | \lambda)|^2. \quad (2.13)$$

Подставляя (2.13) в левую часть равенства (2.7), можем найти $|c_{\lambda}(t)|^2$ — вероятность того, что система останется в состоянии λ .

Дифференцируя соотношение (2.13) по t , получим вероятность перехода, отнесенную к единице времени:

$$\frac{d|c_{\lambda'}(t)|^2}{dt} = \frac{2}{\hbar} \frac{\sin \left(\frac{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}{\hbar} t \right)}{E_{\lambda'} - E_{\lambda}} |(\lambda' | H' | \lambda)|^2. \quad (2.14)$$

Формулу (2.14) еще нельзя непосредственно использовать в кинетическом уравнении, ибо она относится к переходам между состояниями дискретного спектра: мы рассматривали компоненты квазимпульса, равно как и компоненты квазиволнового вектора фонона, как дискретные величины. В то же время в кинетическом уравнении (XIII.3.12) речь идет о состояниях непрерывного спектра. Переход от дискретного спектра к непрерывному легко выполнить, замечая, что фактически мы всегда имеем дело с системами макроскопически больших размеров. Это позволяет упростить выражение (2.14) при больших t . Именно, согласно (II. IV.6) второй сомножитель в правой части (2.14) асимптотически при $t \rightarrow \infty$ превращается в δ -функцию, и мы получаем

$$\frac{d|c_{\lambda}(t)|^2}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |(\lambda' | H' | \lambda)|^2 \delta(E_{\lambda'} - E_{\lambda}). \quad (2.15)$$

Таким образом, переходы происходят лишь между состояниями с одинаковой энергией: $E_{\lambda'} = E_{\lambda}$.

Как уже говорилось, величины c_{λ} не обязательно характеризуют состояния только электрона: в зависимости от конкретных условий они могут относиться и к системе «электрон + фононы» или «электрон + электромагнитное поле световой волны» и т. д. С другой стороны, в интеграле столкновений фигурируют вели-

чины $\mathcal{P}_{1,2}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$, определяющие вероятности данного электронного перехода безотносительно к тому, что делается, например, с фононами. Чтобы получить их, надо просуммировать $\frac{d|c_{\lambda'}(t)|^2}{dt}$ по всем «неэлектронным» квантовым числам, входящим в состав λ' (например, по всем квазиволновым векторам фононов и по всем ветвям фононного спектра).

Обозначим, как и в гл. XII, совокупность чисел фононов во всех состояниях n_f через n . Тогда $\lambda = \{\mathbf{p}, l, n\}$ и отнесенная к единице времени вероятность электронного перехода будет

$$W(l, \mathbf{p}; l', \mathbf{p}') = \sum_{n'} \frac{d|c_{\lambda'}(t)|^2}{dt}. \quad (2.16)$$

В задаче о рассеянии носителей заряда нас интересуют вероятности W при $l' = l$. Величины $\mathcal{P}_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ и $\mathcal{P}_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ отличаются от них только нормировочным множителем. Вид его легко найти, вычисляя, например, интеграл «ухода» B через коэффициенты c_{λ} и сравнивая результат с формулой (XIII.3.8)*). Очевидно,

$$\begin{aligned} B &= \sum_{\mathbf{p}'} W(l, \mathbf{p}; l, \mathbf{p}') f(\mathbf{p}) [1 - f(\mathbf{p}')] = \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}' W(l, \mathbf{p}; l, \mathbf{p}') f(\mathbf{p}) [1 - f(\mathbf{p}')]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Мы воспользовались здесь правилом (П.Х.3). Функция распределения f относится, разумеется, к зоне номера l — единственной, с которой мы сейчас имеем дело.

Не следует удивляться тому, что в правой части (2.17) и далее явно фигурирует основной объем V . Он входит и в выражение для вероятности перехода W (например, через условие нормировки (2.2)) и выпадает из окончательных выражений для наблюдаемых на опыте величин. Там, как мы увидим, вместо V будут фигурировать только такие величины, как концентрация примеси или объем элементарной ячейки.

Сравнивая формулы (2.17) и (XIII.3.8), получаем

$$\mathcal{P}_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = VW(l, \mathbf{p}; l, \mathbf{p}'), \quad (2.18)$$

т. е. асимптотически при $t \rightarrow \infty$

$$\mathcal{P}_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \frac{2\pi}{\hbar} V \sum_{n'} |(l, \mathbf{p}', n' | H' | l, \mathbf{p}, n)|^2 \delta[E(l, \mathbf{p}', n') - E(l, \mathbf{p}, n)]. \quad (2.19)$$

В дальнейшем в этой главе мы будем для краткости опускать индекс l в формулах типа (2.18).

*) Разумеется, тот же самый результат получится, если вместо B вычислить член «прихода» A .

Пользуясь формулами (2.15) и (2.19), следует помнить, что при их выводе было сделано одно важное предположение. Именно, переходя от (2.14) к (2.15), мы совершили предельный переход $t \rightarrow \infty$. Однако фактически время t , в течение которого могут быть справедливы равенства (2.11) и (2.14), ограничено. Действительно, в первом приближении теории возмущений не учитываются повторные акты рассеяния. Но таковые с большой вероятностью должны произойти спустя время порядка времени свободного пробега τ . Таким образом, должно выполняться неравенство

$$t \ll \tau. \quad (2.20)$$

Как можно показать *), неравенство типа (2.20) не связано обязательно с использованием теории возмущений в принятой выше форме. Оно всегда появляется, коль скоро мы вообще имеем дело с кинетическим уравнением. Это обстоятельство очень существенно, ибо равенство (2.15) получено из (2.14) формальным предельным переходом $t \rightarrow \infty$. Физически это означает, что величина t должна значительно превышать характерное время, определяющее динамику столкновения. Чтобы понять, что это за время, запишем аргумент синуса в правой части (2.14) в виде

$$\frac{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}{E} \frac{\bar{E}}{\hbar} t.$$

При $\frac{E}{\hbar} t \gg 1$ этот аргумент становится, вообще говоря, очень большим и, соответственно, синус, а с ним и вся правая часть (2.14), рассматриваемая как функция E_{λ} , быстро осциллирует. Поэтому вклад ее в интеграл по \mathbf{p}' , фигурирующий в кинетическом уравнении, будет очень мал. Исключение составляет случай, когда отношение $\frac{|E_{\lambda'} - E_{\lambda}|}{E}$ достаточно мало: $\frac{|E_{\lambda'} - E_{\lambda}|}{E} \ll \frac{\hbar}{Et}$. В пределе при $t \rightarrow \infty$ это и дает условие сохранения энергии, выражаемое δ -функцией в формуле (2.15).

Таким образом, выражение « $t \rightarrow \infty$ » фактически означает неравенство

$$t \gg \hbar/E. \quad (2.21)$$

Чтобы теория была последовательной, это неравенство не должно противоречить (2.20). Следовательно, время релаксации должно быть достаточно большим:

$$\tau \gg \hbar/kT \quad (2.22a)$$

— в случае невырожденного электронного газа и

$$\tau \gg \hbar/\zeta \quad (2.22b)$$

*) См. сборник [1] (статьи №№ 5, 6), а также конец настоящего параграфа.

— в случае газа, полностью вырожденного (в случае полностью вырожденного дырочного газа знаменатель правой части (2.22б) следует заменить на $-E_g - \zeta$).

Подчеркнем, что отказаться от условия (2.21) (и, следовательно, от (2.22а, б)) нельзя: без него вообще нельзя было бы ввести представление о не зависящей от времени вероятности перехода (2.15), и стационарная постановка задачи, принятая нами в предыдущей главе (и невязанная опытом), потеряла бы смысл. Иначе говоря, неравенства (2.22а, б) составляют основное условие применимости кинетического уравнения. Вычислив для какого-нибудь механизма рассеяния время релаксации, мы должны затем проверить, удовлетворяется ли это условие. Только если оно удовлетворяется, результат имеет смысл и может быть использован для дальнейшего вычисления кинетических коэффициентов. В противном случае вся постановка задачи нуждается в пересмотре: энергию взаимодействия носителей заряда с соответствующими рассеивателями надо принимать во внимание уже при определении энергетического спектра системы.

Причину неизбежного появления неравенств (2.22а, б) в методе кинетического уравнения можно понять с помощью соотношения неопределенности между энергией и временем. При конечном времени наблюдения τ неопределенность в разности энергий начального и конечного состояний — порядка \hbar/τ . Чтобы можно было, хотя бы приближенно, говорить о сохранении энергии при столкновении, эта неопределенность должна быть мала по сравнению с характерной энергией электрона. Отсюда сразу вытекают неравенства (2.22а, б).

Во избежание недоразумений напомним, что E_λ и $E_{\lambda'}$ суть значения энергии невозмущенной системы. Точная энергия, которую надо было бы вычислять с учетом как H_0 , так и энергии взаимодействия H' , сохраняется, конечно, точно.

Формула (2.19) сводит задачу о расчете времени релаксации к вычислению матричных элементов оператора H' .

§ 3. Энергия взаимодействия носителей заряда с фононами

а. Общие соображения. По определению оператор H' описывает изменение энергии носителя заряда при смещении атомов решетки из положений равновесия. Вычисление этой энергии составляет весьма сложную задачу — хотя бы потому, что атомы обладают конечными размерами и при смещении могут деформироваться. Для определения этой деформации и связанного с ней изменения силового поля надо было бы решить динамическую задачу многих тел.

Положение, однако, значительно упрощается в случае, типичном для задачи о рассеянии. Именно, из дальнейшего (§ 4) будет