

в идеальной решетке, пренебрегая его взаимодействием с ее колебаниями?

Наконец, в-третьих, уравнение (III.2.4) описывает движение одного электрона. На самом деле в любой конденсированной среде, в том числе и в полупроводнике, мы всегда имеем дело со многими электронами, взаимодействующими друг с другом. Такая система описывается волновой функцией, зависящей от координат и спинов всех электронов, а не только одного из них. Для определения этой волновой функции надо было бы написать уравнение Шредингера с гамильтонианом, содержащим не только операторы кинетической энергии электронов и потенциальной энергии их в поле тяжелых частиц, но и операторы энергии взаимодействия электронов друг с другом.

Возникает вопрос: можно ли — и если да, то на каком основании — рассматривать одноэлектронную задачу (III.2.4) вместо многоэлектронной?

Проблема обоснования данной теории твердого тела состоит в том, чтобы выяснить, можно ли дать положительные ответы на три поставленных выше вопроса.

Как мы увидим, такая возможность действительно существует для определенного (достаточно широкого) класса материалов и круга явлений. Обращаясь к изучению других материалов и других явлений, мы тем самым перейдем к задачам, выходящим за рамки зонной теории.

§ 2. Адиабатическое приближение

Обратимся к вопросу о возможности отдельно рассматривать движение электронов и тяжелых частиц. Под последними пока будем понимать ядра атомов кристаллической решетки.

Физическая причина, оправдывающая указанное разделение, состоит в резком различии масс электрона и ядра. В силу этого различия можно ожидать, что скорости и ускорения электронов будут в среднем значительно превышать скорости и ускорения ядер. При этом характер движения электронов будет определяться мгновенным расположением ядер. С другой стороны, ядра, в силу инерционности своего движения, будут «замечать» лишь среднее расположение электронов.

Задача состоит теперь в квантовомеханическом оформлении этих полуинтуитивных соображений классического характера. При этом, в частности, надо придать и точный смысл словам «среднее расположение» и т. п.

Пронумеруем электроны индексами i, j , а тяжелые частицы — индексами a, b . Каждый из этих индексов принимает, независимо от других, столько значений, сколько соответствующих частиц есть в системе. Обозначим радиус-векторы электронов и тяжелых частиц,

соответственно, через \mathbf{r}_i и \mathbf{R}_a ; совокупности этих переменных обозначим для краткости через $r = \{\mathbf{r}_1, \dots\}$ и $R = \{\mathbf{R}_1, \dots\}$. Спиновые координаты электронов явно указывать не будем, подразумевая лишь в случае необходимости, что они включены в r . Массы тяжелых частиц обозначим через M_a . Для дальнейшего существенно лишь, что все они гораздо больше массы электрона m_0 . Потенциальные энергии взаимодействия двух электронов друг с другом, электрона с ядром и двух ядер друг с другом обозначим, соответственно, через $U_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, $U_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a)$ и $U_3(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b)$.

Уравнение Шредингера для рассматриваемой системы частиц имеет вид

$$H\Psi = W\Psi, \quad (2.1)$$

где W — полная энергия системы. Волновая функция Ψ зависит от совокупностей всех координат $r = \{\mathbf{r}_1, \dots\}$ и $R = \{\mathbf{R}_1, \dots\}$, а гамильтониан H дается выражением

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \\ + \sum_{i, a} U_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a) + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} U_3(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b). \quad (2.2)$$

Здесь символы ∇_i^2 и ∇_a^2 обозначают лапласианы по переменным \mathbf{r}_i и \mathbf{R}_a .

Нам предстоит выяснить, нельзя ли свести уравнение (2.1) к системе двух более простых уравнений, описывающих, соответственно, движение электронов при заданном расположении ядер и (более медленное) движение самих ядер. В соответствии с высказанной выше физической идеей представим волновую функцию Ψ в виде

$$\Psi(r, R) = \chi(r; R) \Phi(R). \quad (2.3)$$

Здесь χ и Φ — неизвестные пока функции, причем желательно, чтобы χ зависела от координат R только параметрически. Это означает следующее: желательно, чтобы переменные \mathbf{R}_1, \dots входили в уравнение для χ только как аргументы, от которых зависит потенциальная энергия, но не как координаты, по которым производится дифференцирование.

Подставляя выражение (2.3) в уравнение (2.1), получаем

$$\left\{ - \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i \nabla_i^2 \chi + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \chi + \sum_{i, a} U_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a) \chi \right\} \Phi + \\ + \left\{ - \frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \Phi + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} U_3(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b) \Phi \right\} \chi + \\ + \sum_a \left\{ \left(- \frac{i\hbar}{M_a} \nabla_a \chi, - i\hbar \nabla_a \Phi \right) - \frac{\hbar^2}{2M_a} \Phi \nabla_a^2 \chi \right\} = W \chi \Phi. \quad (2.4)$$

В третьей строке уравнения (2.4) выписаны слагаемые, содержащие производные от χ по координатам ядер: в первом члене на функцию χ действуют операторы скорости тяжелых частиц ($-i\hbar/M_a$) ∇_a , во втором — операторы их кинетической энергии ($-\hbar^2/2M_a$) ∇_a^2 . С другой стороны, в первой строке (2.4) на функцию χ действуют операторы кинетической энергии электронов ($-\hbar^2/2m_0$) ∇_i^2 . Поскольку ядра в среднем движутся гораздо медленнее легких частиц, можно ожидать, что при определении энергетического спектра электронов слагаемые в третьей строке (2.4) будут сравнительно несущественны. Пренебрегая ими, мы можем выполнить в (2.4) разделение «электронных» и «ядерных» переменных. В самом деле, приравняем коэффициент при Φ в первой строке (2.4) некоторой функции $E(R)\chi$. Получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i \nabla_i^2 \chi + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \chi + \sum_{i, a} U_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a) \chi = E(R) \chi, \quad (2.5a)$$

$$-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \Phi + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} U_3(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b) \Phi + E(R) \Phi = W\Phi. \quad (2.5b)$$

Равенство (2.5a) есть не что иное, как уравнение Шредингера для системы электронов, взаимодействующих друг с другом и с атомными ядрами, покоящимися в некоторых фиксированных точках пространства. Координаты последних \mathbf{R}_1, \dots входят в уравнение как параметры. Величина $E(R)$ имеет смысл собственного значения энергии рассматриваемой системы. Естественно, она зависит от параметров \mathbf{R}_1, \dots , входящих в уравнение, т. е. от расположения ядер в данный момент времени.

Как известно из квантовой механики, $E(R)$ можно рассматривать и как квантовомеханическое среднее значение энергии электронов при данной конфигурации ядер. Действительно, умножим уравнение (2.5a) слева на функцию χ^* (принадлежащую данному собственному значению E) и проинтегрируем по электронным координатам (включая и суммирование по спиновым координатам). Замечая, что имеет место условие нормировки

$$\int dr |\chi(r)|^2 = 1,$$

где dr есть произведение дифференциалов dr_1, \dots , получим

$$E(R) = \int \chi^* \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i \nabla_i^2 \chi + \frac{1}{2} \sum_{i, j} U_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \chi + \sum_{i, a} U_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a) \chi \right\} dr. \quad (2.6)$$

В правой части (2.6) стоит как раз выражение для квантовомеханического среднего значения полной энергии электронов при заданной конфигурации ядер.

Равенство (2.5б) представляет собой не что иное, как уравнение Шредингера для системы ядер. Потенциальная энергия ее есть

$$V(R) = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} U_3(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b) + E(R). \quad (2.7)$$

Видим, что в рамках принятого приближения ядра действительно испытывают лишь усредненное воздействие электронов: средняя энергия последних входит как потенциальная энергия в уравнение движения тяжелых частиц.

Уравнения (2.5а) и (2.5б) осуществляют программу, намеченную в начале этого параграфа. Приближение, в рамках которого они получены (пренебрежение слагаемыми в третьей строке уравнения (2.4)), называется *адиабатическим*: функция $\chi(r; R)$ описывает поведение системы электронов при бесконечно медленном («адиабатическом») изменении параметров R .

Слагаемые, содержащиеся в третьей строке уравнения (2.4), называются членами неадиабатичности; они представляют собой результат применения «оператора неадиабатичности»

$$\sum_a \left\{ -\frac{\hbar^2}{M_a} (\nabla_a \Phi, \nabla) - \frac{\hbar^2}{2M_a} \Phi \nabla^2 \right\}$$

к функции χ .

Таким образом, мы получили ответ на первый из вопросов, поставленных в предыдущем параграфе: раздельное рассмотрение движения электронов и ядер возможно в рамках адиабатического приближения.

Для оценки степени точности адиабатического приближения надо, рассматривая оператор неадиабатичности как возмущение, вычислить связанные с ним поправки к энергетическому спектру системы и к другим наблюдаемым величинам. В простейшем случае, когда основное состояние рассматриваемой системы электронов и ядер не вырождено и отделено достаточно большой энергетической щелью от первого возбужденного состояния, результат оказывается довольно простым [1]: поправки к адиабатическому приближению — порядка не ниже $(m_0/M)^{1/4}$, где M — масса ядра. При отказе от указанных только что предположений возникают трудности, связанные с применением теории возмущений в непрерывном спектре. Полная ясность здесь еще не достигнута.

Отметим, что есть явления, при изучении которых учет неадиабатичности необходим принципиально. Так обстоит дело, если мы интересуемся обменом энергией между электронами и решеткой *). Одна из важных задач этого типа есть задача о захвате свободных электронов и дырок ловушками.

*) Рассеяние электронов фононами (гл. XIV) также есть пример неадиабатического процесса. Не случайно константа C в выражении (XIV.4.19) содержит в числителе массу элементарной ячейки M .