

Здесь  $\mu$  — химический потенциал, который должен быть определен так, чтобы соответствовать полному числу частиц системы  $N$  (см. обсуждение этого вопроса в гл. 7).

Применим выражение (E.1) к случаю состояния, в котором может находиться не более одного электрона. Когда состояние не занято, будем считать энергию равной нулю; отсюда следует, что

$$P(0, 0) \sim e^0 = 1. \quad (E.2)$$

Когда состояние занято электроном (в силу сказанного выше — единственным), то

$$P(1, \varepsilon) \sim \exp[(\mu - \varepsilon)/k_B T]. \quad (E.3)$$

Следовательно, вероятность того, что данное состояние занято, можно записать в виде

$$f(\varepsilon) = \frac{P(1, \varepsilon)}{P(0, 0) + P(1, \varepsilon)} = \frac{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (E.4)$$

Это и есть тот результат, который мы хотели получить.

## Г. ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ

Вопрос об образовании разрешенных и запрещенных полос полезно рассмотреть также с иной точки зрения, не так, как это было сделано в основном тексте. Рассмотрим систему нейтральных изолированных атомов и их энергетические уровни. Попытаемся выяснить, что будет происходить с уровнями, если распределения зарядов соседних атомов перекрываются, когда атомы сближаются, образуя металл.

Причины расширения энергетических уровней свободных атомов в зоны при сближении атомов можно понять, рассматривая систему из двух атомов

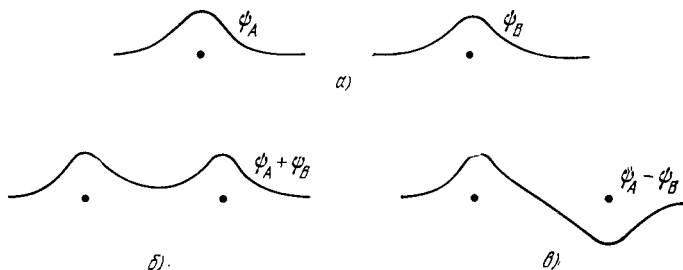


Рис. Г.1. а) Схематическое изображение волновых функций электронов двух атомов водорода, удаленных друг от друга. б) Волновая функция основного состояния двух атомов водорода, сближенных между собой. в) Волновая функция возбужденного состояния.

водорода, электроны которых находятся в основном  $1s$ -состоянии. На рис. F.1, *a* схематически изображены волновые функции  $\psi_A$  и  $\psi_B$  изолированных атомов. При сближении атомов их волновые функции перекрываются, и мы приходим к волновой функции системы из двух атомов. Эта волновая функция в простейшем случае представляет собой линейную комбинацию функций  $\psi_A$  и  $\psi_B$  вида  $\psi_A \pm \psi_B$ , т.е. имеются две возможности. В каждой комбинации электронное распределение между двумя протонами сохраняется, но энергия системы электронов в состоянии  $\psi_A + \psi_B$  будет несколько ниже, чем в состоянии  $\psi_A - \psi_B$ . Причины этого в следующем. В состоянии  $\psi_A + \psi_B$  (см. рис. F.1, *b*) электрон часть своего времени находится где-то на полпути между двумя протонами, под влиянием потенциального поля притяжения одновременно двух протонов, тем самым увеличивая энергию связи. В состоянии  $\psi_A - \psi_B$  (см. рис. F.1, *в*) плотность вероятности на середине расстояния между ядрами обращается в нуль и поэтому никакой добавки к энергии связи не возникает.

Таким образом, при сближении двух атомов каждый уровень изолированного атома образует два разделенных энергетических уровня. При сближении  $N$  атомов каждый уровень изолированного атома образует  $N$  уровней системы, и эти  $N$  уровней образуют одну или несколько зон.

По мере сближения свободных атомов кулоновское взаимодействие между атомными остовами и перекрывающиеся части электронных распределений будут приводить к расщеплению энергетических уровней системы атомов и к расширению уровней в зоны.

Состояние системы свободных атомов, характеризующееся квантовыми числами  $n, s$ , «расплывается» в металле в энергетическую зону. Здесь  $n$  означает главное квантовое число, а  $s$  показывает, что орбитальный момент количества движения равен нулю. Ширина зоны пропорциональна интенсивности взаимодействия, или степени перекрытия электронных распределений соседних атомов, каждый из которых находится в состоянии  $n, s$ . Зоны образуются также из  $p, d, \dots$  состояний ( $l = 1, 2, \dots$ ) свободных атомов. В свободном атоме  $(2l + 1)$  состояний вырождены и образуют  $(2l + 1)$  зон. Каждая из этих зон, вообще говоря, будет охватывать разные области энергий для данного интервала значений волнового вектора. Две или несколько зон могут охватывать одну и ту же область энергий для некоторой области волновых векторов  $\mathbf{k}$  в зоне Бриллюэна.

Приближенную теорию, в которой исходят из волновых функций свободных атомов, называют *приближением сильной связи*. Простой пример ее применения дается ниже. Приближение сильной связи вполне себя оправдывает для внутренних электронов атомов, но часто не дает хорошего описания самих электронов проводимости. Однако она используется для приближенного рассмотрения  $d$ -зон некоторых переходных металлов и валентных зон в кристаллах инертных газов.

Предположим, что электрон в основном состоянии, движущийся в поле потенциала  $U(r)$  изолированного атома, описывается волновой функцией  $\varphi(\mathbf{r})$  и его энергия равна  $E_0$ . Предположим, далее, что состояние, описываемое функцией  $\varphi$ , есть  $s$ -состояние. Отметим попутно, что подход к зонной картине, исходя из вырожденных  $p, d, \dots$  атомных уровней, будет более сложным. Если влияние одного атома на другой мало, то приближенная волновая

Функция одного электрона в кристалле в целом может быть записана в виде линейной комбинации атомных функций  $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j C_{\mathbf{k}j} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (\text{F.1})$$

где сумма берется по всем узлам решетки. (Предполагается, что примитивный базис содержит один атом.) Функция  $\psi$  относится к числу функций Блоха, если коэффициенты в правой части (F.1) имеют вид  $C_{\mathbf{k}j} = N^{-1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$ , т. е. для кристалла из  $N$  атомов

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (\text{F.2})$$

Мы покажем, что функция (F.2) относится к числу функций Блоха, рассматривая преобразование трансляции на вектор  $\mathbf{T}$ , соединяющий два произвольных узла решетки:

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) &= N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{T} - \mathbf{r}_j) = \\ &= N^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{T})} \varphi[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{T})] = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

этот результат показывает, что функция  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к функциям Блоха.

Энергию в первом приближении мы найдем, вычислив диагональные матричные элементы гамильтониана кристалла. Запишем выражение для диагонального матричного элемента:

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{H} | \mathbf{k} \rangle = N^{-1} \sum_j \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_m | \mathcal{H} | \varphi_j \rangle, \quad (\text{F.4})$$

где  $\varphi_m \equiv \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ . Введем  $\rho_m = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j$ ; тогда

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{H} | \mathbf{k} \rangle = \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \rho_m} \int dV \varphi(\mathbf{r} - \rho_m) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}). \quad (\text{F.5})$$

Теперь пренебрежем в сумме (F.5) всеми интегралами за исключением тех, которые относятся к самому данному атому, и тех, которые являются его ближайшими соседями (т. е. в последнем случае сохраним лишь векторы  $\rho$ ). Тогда получим:

$$\int dV \varphi^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}) = -\alpha; \quad \int dV \varphi^*(\mathbf{r} - \rho) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}) = -\gamma; \quad (\text{F.6})$$

следовательно,

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{H} | \mathbf{k} \rangle = -\alpha - \gamma \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \rho_m}.$$

Итак, для энергии в первом приближении имеем выражение

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - \gamma \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \rho_m}. \quad (\text{F.7})$$

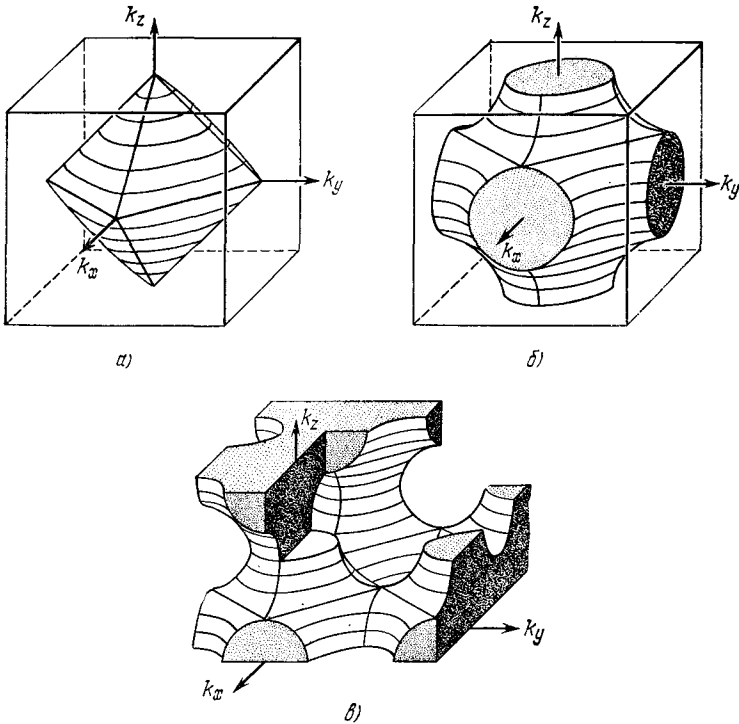


Рис. F.2. Поверхности постоянной энергии в зоне Бриллюэна простой кубической решетки; предполагается, что зависимость энергии от  $\mathbf{k}$  в энергетической зоне описывается выражением

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

а) Поверхность постоянной энергии, когда  $\epsilon = -\alpha + 2|\gamma|$ . б) Поверхность постоянной энергии, когда  $\epsilon = -\alpha$ . Во внутреннем объеме на элементарную ячейку приходится один электрон. в) Поверхность постоянной энергии, когда  $\epsilon = -\alpha$ , но для случая периодической зонной схемы. Здесь связь между состояниями видна более ясно, чем в случае б). Легко обнаружить дырочные и электронные состояния. (Рисунок из известной книги Зоммерфельда и Бете [13].)

В случае простой кубической решетки для координат атомов, являющихся ближайшими соседями, имеем:

$$\rho_{\mathbf{m}} = (\pm a, 0, 0); \quad (0, \pm a, 0); \quad (0, 0, \pm a), \quad (\text{F.8})$$

и из (F.7) в этом случае получим:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (\text{F.9})$$

Видно, что энергии заключены в зоне шириной  $12\gamma$ . Чем меньше перекрытие, тем уже энергетическая зона. Некоторые поверхности постоянной энергии для зон типа (F.9) показаны на рис. F.2.

При  $ka \ll 1$

$$\epsilon_k \approx -\alpha - 6\gamma + \gamma k^2 a^2. \quad (\text{F.10})$$

Энергия вблизи дна зоны не зависит от направления движения. Эффективная масса электрона

$$m^* = \hbar^2/2\gamma a^2 \quad (\text{F.11})$$

Когда интеграл перекрытия  $\gamma$  мал, зона является узкой, а эффективная масса — большой.

Каждому состоянию электрона в свободном атоме отвечает энергетическая зона в кристалле. Здесь мы рассматривали одно состояние свободного атома и получили одну зону. Число состояний в зоне, которое соответствует невырожденным атомным уровням, равно  $2N$ , где  $N$  — число атомов. Это сразу видно из (F.9), поскольку правая часть выражения для энергии является периодической функцией  $\mathbf{k}$  и, следовательно, лишь те значения  $\mathbf{k}$ , которые лежат в  $\mathbf{k}$ -пространстве в первой зоне Бриллюэна, определяют независимые волновые функции. В случае простой кубической решетки многогранник в  $\mathbf{k}$ -пространстве определяется плоскостями:  $k_x = \pm\pi/a$ ,  $k_y = \pm\pi/a$ ,  $k_z = \pm\pi/a$ ; его объем равен  $8\pi^3/a^3$ . Поскольку число состояний на единицу объема  $\mathbf{k}$ -пространства (с учетом двух ориентаций спина) равно  $V/4\pi^3$ , то полное число состояний мы найдем, умножив объем многогранника  $8\pi^3/a^3$  на  $V/4\pi^3$ ; в результате получим  $2V/a^3 = 2N$ . Здесь  $V$  — объем кристалла,  $1/a^3$  — число атомов на единицу объема.

Для ОЦК структуры (число ближайших соседей равно 8) в той же модели для  $\epsilon_k$  из (F.7) получим:

$$\epsilon_k = -\alpha - 8\gamma \cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2). \quad (\text{F.12})$$

Для ГЦК структуры (число ближайших соседей равно 12) аналогично получаем:

$$\epsilon_k = -\alpha - 4\gamma [\cos(k_x a/2) \cos(k_z a/2) + \cos(k_y a/2) \cos(k_x a/2) + \cos(k_z a/2) \cos(k_y a/2)]. \quad (\text{F.13})$$

Поверхность постоянной энергии, отвечающая форме (F.13), показана на рис. F.3. Отметим, что гексагональные грани этой поверхности совпадают с соответствующими границами энергетической зоны.

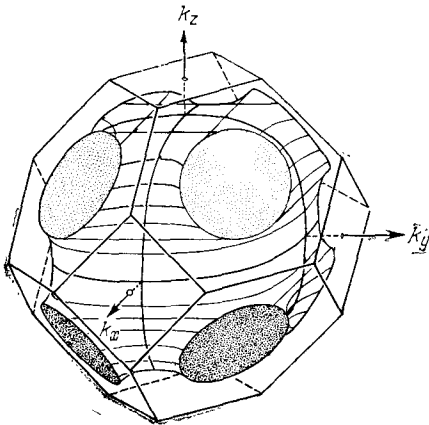


Рис. F.3. Поверхность постоянной энергии для ГЦК структуры. Случай приближения сильной связи, дополненного приближением ближайших соседей. Показанная поверхность соответствует  $\epsilon = -\alpha + 2|\gamma|$ .