

Функции Блоха. Общие свойства

В настоящей главе мы обсудим ряд общих свойств собственных функций для бесконечной периодической решетки при наличии внешнего электрического и магнитного полей. Эти свойства будут изложены в основном в виде теорем.

Теорема Блоха

Теорема 1. Теорема Блоха утверждает, что если потенциал $V(\mathbf{x})$ — периодическая функция с периодом решетки, то решение $\varphi(\mathbf{x})$ волнового уравнения

$$H\varphi(\mathbf{x}) = \left(\frac{1}{2m} p^2 + V(\mathbf{x}) \right) \varphi(\mathbf{x}) = E\varphi(\mathbf{x}) \quad (9.1)$$

имеет вид

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.2)$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ — периодическая функция с периодом прямой решетки.

Аналитическое доказательство этой центральной теоремы можно найти в обычных элементарных учебниках по теории твердого тела. Наиболее прямое и изящное доказательство основано на использовании элементов теории групп.

Доказательство. Если принять, что в кристалле выполняются периодические граничные условия и область периодичности представляет собой объем, содержащий N^3 точек решетки, то трансляции образуют абелеву группу. Все операции абелевой группы коммутативны. Если все операции какой-либо группы коммутативны, то все неприводимые представления этой группы одномерны.

Рассмотрим оператор трансляции решетки, определенный следующим образом:

$$T\mathbf{x} = \mathbf{x} + \mathbf{t}_{mnp} = \mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (9.3)$$

где m, n, p — целые числа. Тогда

$$T_{mnp}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}). \quad (9.4)$$

Операции \mathbf{T} образуют циклическую группу. Поскольку мы имеем дело только с одномерными представлениями, то

$$T_{mnp}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = c_{mnp}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.5)$$

где c_{mnp} — константы. В силу того, что

$$T_{100}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = c_{100}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.6)$$

то, в частности, для решетки, имеющей вдоль ребра N узлов, должно иметь место соотношение

$$T_{N00}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + N\mathbf{a}) = (c_{100})^N \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (9.7)$$

Но мы предположили, что выполняются периодические граничные условия

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + N\mathbf{a}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.8)$$

и поэтому

$$(c_{100})^N = 1. \quad (9.9)$$

Следовательно, c_{100} является одним из N корней из единицы, т. е.

$$c_{100} = \exp \frac{2\pi i \xi}{N}, \quad \xi = 1, 2, \dots, N. \quad (9.10)$$

Это условие выполняется в общем случае для функции

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.11)$$

если $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ имеет период решетки и

$$N\mathbf{k} = \xi\mathbf{a}^* + \eta\mathbf{b}^* + \zeta\mathbf{c}^* \quad (\xi, \eta, \zeta — \text{целые числа}) \quad (9.12)$$

представляет собой вектор обратной решетки. Для трансляции \mathbf{t} решетки имеем

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{t}) &= \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{t})] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{t}) = \exp (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \exp (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \\ &= \exp (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \exp [i2\pi (m\xi + n\eta + p\zeta)/N] \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (9.13)$$

в соответствии с требованиями (9.5) и (9.10).

Другими словами, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n}$ есть собственное значение оператора трансляции решетки \mathbf{T}_n , т. е.

$$T_n \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.14)$$

где \mathbf{t}_n — вектор трансляции, $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ — собственный вектор оператора \mathbf{T}_n .

Теорема 2. Функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$, входящая в функцию Блоха $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$, удовлетворяет уравнению

$$\left(\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{x}) \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (9.15)$$

Это эквивалентно калибровочному преобразованию.

Доказательство. Заметим, что поскольку $\mathbf{p} = -i\nabla$, то имеет место операторное уравнение

$$\mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (\mathbf{p} + \mathbf{k}). \quad (9.16)$$

С другой стороны,

$$\mathbf{p}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (\mathbf{p} + \mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (9.17)$$

и

$$p^2\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.18)$$

откуда непосредственно вытекает уравнение (9.15). Уравнение (9.15) можно переписать в виде

$$\left(-\frac{1}{2m}(\nabla^2 + 2i\mathbf{k}\cdot\nabla) + V(\mathbf{x})\right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \lambda_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.19)$$

где

$$\lambda_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2m} k^2. \quad (9.20)$$

Здесь $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — собственные значения (9.15). Если $V(\mathbf{x}) \equiv 0$, то решение (9.19) имеет вид

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \text{const}, \quad \lambda_{\mathbf{k}} = 0 \quad (9.21)$$

и

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} k^2, \quad \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (9.22)$$

т. е. мы получаем обычные плоские волны. В точке $\mathbf{k} = 0$ уравнение для $u_0(\mathbf{x})$ записывается просто в виде

$$\left(-\frac{1}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x})\right) u_0(\mathbf{x}) = \varepsilon_0 u_0(\mathbf{x}); \quad (9.23)$$

следовательно, уравнение для $u_0(\mathbf{x})$ имеет ту же симметрию, что и потенциал $V(\mathbf{x})$, который обладает симметрией пространственной группы кристалла.

Спин-орбитальное взаимодействие. При наличии спин-орбитального взаимодействия наш гамильтониан имеет вид (см., например, [1])

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + V(\mathbf{x}) + \frac{1}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p}, \quad (9.24)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ — спиновый оператор Паули с компонентами

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.25)$$

Гамильтониан (9.24) инвариантен по отношению к трансляции решетки \mathbf{T} , если потенциал $V(\mathbf{x})$ инвариантен относительно этой

трансляции. Собственные функции (9.24) имеют блоховскую форму, но, вообще говоря, они не будут соответствовать чисто спиновым состояниям α или β , для которых $\sigma_z \alpha = \alpha$, $\sigma_z \beta = -\beta$. В общем случае

$$\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) = \chi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x})\alpha + \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}\beta = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}), \quad (9.26)$$

где стрелки в индексах блоховских функций $\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}$, $\varphi_{\mathbf{k}\downarrow}$ указывают спиновое состояние; например, в первом случае спин направлен, вообще говоря, вверх в том смысле, что $(\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}, \sigma_z \varphi_{\mathbf{k}\uparrow})$ положительно. Если спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, то φ_{\uparrow} содержит только α , а φ_{\downarrow} — только β . Стрелки в индексах $\chi_{\mathbf{k}\uparrow}$ и $\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}$ указывают лишь на то, что эти функции относятся к $\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}$.

Теорема 3. При наличии спин-орбитального взаимодействия функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ удовлетворяет уравнению

$$\left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{x}) + \frac{1}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V(\mathbf{x}) \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \epsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (9.27)$$

Доказательство следует непосредственно из (9.16) и (9.18). Члены

$$\frac{1}{m} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{4m c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V \right) \mathbf{k} = H' \quad (9.28)$$

часто трактуют как возмущение, когда векторы \mathbf{k} малы или мало изменяются относительно некоторого особого значения \mathbf{k}_0 .

Величина

$$\Pi \equiv \mathbf{p} + \frac{1}{4m c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V \quad (9.29)$$

в проблеме спин-орбитального взаимодействия играет ту же роль, что и величина \mathbf{p} для проблем, в которой спин-орбитальное взаимодействие не учитывается

Симметрия по отношению к обращению времени. Преобразование K , соответствующее обращению времени, переводит \mathbf{x} в \mathbf{x} , \mathbf{p} в $-\mathbf{p}$, $\boldsymbol{\sigma}$ в $-\boldsymbol{\sigma}$. Гамильтониан (9.24) инвариантен по отношению к изменению знака времени, и поэтому $[H, K] = 0$. Для системы, содержащей один электрон, применение оператора K , согласно Крамерсу (см., например, [2]), дает

$$K = -i\sigma_y K_0, \quad (9.30)$$

где K_0 в представлении Шредингера есть операция комплексного сопряжения. Поэтому по отношению к состояниям φ и $\bar{\varphi}$

оператор K_0 обладает тем свойством, что

$$(\varphi, \psi) = (K_0\psi, K_0\varphi). \quad (9.31)$$

Далее, поскольку $\sigma_y^2 = 1$

$$(K\psi, K\varphi) = (K_0\psi, \sigma_y^2 K_0\varphi) = (\varphi, \psi), \quad (9.32)$$

а также

$$K^2\varphi = (-i\sigma_y)(-i\sigma_y)\varphi = \varphi. \quad (9.33)$$

Важное применение обращенным по времени парам состояний нашел Андерсон [3]. Он показал, что в сверхпроводниках с большим количеством примесей пары следует определять при помощи оператора обращения времени, а не блоховскими функциями.

Теорема 4. Если функция φ является собственной одно-электронной функцией оператора H , то в отсутствие внешних магнитных полей функция $K\varphi$ также является его собственной функцией с тем же значением собственной энергии. Кроме того, функция $K\varphi$ ортогональна φ . Эту теорему называют теоремой Крамерса.

Доказательство. Гамильтониан коммутирует с оператором K . Следовательно, функция $K_0\varphi$ должна быть собственной функцией оператора H , если φ является его собственной функцией. Собственные значения у них одинаковы. Итак, согласно (9.32) и (9.33), получим

$$(\varphi, K\varphi) = (K^2\varphi, K\varphi) = -(\varphi, K\varphi) = 0. \quad (9.34)$$

Следовательно, $\varphi_{\mathbf{k}}$ и $K\varphi_{\mathbf{k}}$ линейно независимы, что и требовалось доказать.

Теорема 5. Поскольку состояния $K\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}$ и $K\varphi_{\mathbf{k}\downarrow}$ относятся к одному и тому же волновому вектору $-\mathbf{k}$, то $\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\downarrow}$ и $\varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\uparrow}$.

Доказательство. Поскольку

$K\varphi_{\mathbf{k}\uparrow} = -i\sigma_y K_0\varphi_{\mathbf{k}\uparrow} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \times$ (периодическая функция $\mathbf{x})_{\downarrow}$,
то с точностью до фазового множителя

$$K\varphi_{\mathbf{k}\uparrow} = \varphi_{-\mathbf{k}\downarrow}. \quad (9.35)$$

Напомним, что применение оператора σ_y приводит к переворачиванию спина. Припишем функциям φ и $K\varphi$ спиновые стрелки противоположного направления, поскольку

$$(\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}, \sigma_z \varphi_{\mathbf{k}\uparrow}) = (K\sigma_z \varphi_{\mathbf{k}\uparrow}, K\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}) = -(\varphi_{-\mathbf{k}\downarrow}, \sigma_z \varphi_{-\mathbf{k}\downarrow}).$$

При этом мы использовали соотношение $\sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y$. Из (9.35) и теоремы 4 имеем

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\downarrow}; \quad \varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\uparrow}, \quad (9.36)$$

что и требовалось доказать.

Уровни полос двукратно вырождены в том смысле, что каждая энергия встречается дважды, но не при одном и том же \mathbf{k} . Двукратное вырождение при той же энергии и том же \mathbf{k} имеет место лишь при наличии других элементов симметрии. Например, если оператор инверсии I является элементом симметрии, то энергетическая поверхность как бы удвоится в каждой точке \mathbf{k} -пространства.

Теорема 6. Если гамильтониан инвариантен по отношению к операции пространственной инверсии, то с точностью до фазового множителя

$$\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) = \varphi_{-\mathbf{k}\uparrow}(-\mathbf{x}), \quad (9.37)$$

и, кроме того,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\uparrow}. \quad (9.38)$$

Доказательство. Оператор пространственной инверсии I превращает \mathbf{x} в $-\mathbf{x}$, \mathbf{p} в $-\mathbf{p}$, и σ в σ . Причина сохранения знака σ состоит в том, что σ представляет собой момент количества движения и преобразуется как аксиальный вектор. Следовательно, если $IV(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x})$, то гамильтониан, содержащий члены спин-орбитального взаимодействия, инвариантен по отношению к операции I . Тогда функция $I\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x})$ вырождена, если вырождена функция $\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x})$, однако функция

$$I\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) \equiv e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}\uparrow}(-\mathbf{x}) \quad (9.39)$$

является блоховской функцией, соответствующей $-\mathbf{k}$, поскольку в данном случае собственное значение оператора T равно $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}\cdot\mathbf{n}}$. Мы можем считать $u_{-\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) = u_{\mathbf{k}\uparrow}(-\mathbf{x})$, откуда

$$\varphi_{-\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) = I\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) \quad (9.40)$$

и

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\uparrow}. \quad (9.41)$$

При желании легко непосредственно показать, что функция $u_{-\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x})$ удовлетворяет тому же дифференциальному уравнению, что и $u_{\mathbf{k}\uparrow}(-\mathbf{x})$.

Напомним, что оператор I коммутирует с σ_z , и поэтому среднее значение σ_z , вычисленное при помощи функций $\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}$, совпадает с вычисленным при помощи $\varphi_{-\mathbf{k}\uparrow}$. Следовательно,

пользуясь (9.36) и комбинируя элементы симметрии K и I , мы придем к выводу, что с точностью до фазового множителя

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow}, \quad (9.42)$$

причем

$$\varphi_{\mathbf{k}\downarrow} = KI\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}. \quad (9.43)$$

Результат действия произведения операторов K и I , т. е.

$$C = KI = -i\sigma_y KI = IK \quad (9.44)$$

будем называть *сопряжением*. При этой операции в состоянии, описываемом функцией Блоха, преворачивается спин, но волновой вектор остается неизменным; иначе говоря, с точностью до фазового множителя, имеем

$$C\varphi_{\mathbf{k}\uparrow} = \varphi_{\mathbf{k}\downarrow}. \quad (9.45)$$

Вывод ряда теорем, связанных со свойствами операторов K и C , предлагается читателю в качестве упражнений в задачах, приведенных в конце главы.

Теорема 7. Пусть \mathbf{G} — вектор обратной решетки; тогда в импульсном представлении можно написать

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}}, \quad (9.46)$$

где $f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ — c -числа, удовлетворяющие волновому уравнению, не содержащему членов спин-орбитального взаимодействия:

$$\frac{1}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{g}} V(\mathbf{G} - \mathbf{g}) f_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}), \quad (9.47)$$

где \mathbf{g} — вектор обратной решетки, а $V(\mathbf{G})$ — фурье-образ функции $V(\mathbf{x})$, т. е.

$$V(\mathbf{G}) = \int d^3x e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x}). \quad (9.48)$$

Уравнение (9.47) получается, если на функцию (9.46) подействовать оператором $H = T + V$ и составить скалярное произведение с $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}}$. Из представления (9.46) следует, что для среднего значения скорости \mathbf{v} справедливо выражение

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{v} | \mathbf{k} \rangle = \left\langle \mathbf{k} \left| \frac{\mathbf{p}}{m} \right| \mathbf{k} \right\rangle = \frac{1}{m} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}) |f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})|^2 = \text{grad}_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}). \quad (9.49)$$

Доказательство последнего результата мы предоставляем читателю. Другой способ вывода дается ниже в качестве теоремы 11.

Из полученных результатов также следует, что тензор эффективной массы определяется выражением

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial k_\mu} \frac{\partial}{\partial k_\nu} \varepsilon(\mathbf{k}), \quad (9.50)$$

или же

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{m} \left(\delta_{ij} + \sum_{\mathbf{G}} G_i \frac{\partial}{\partial k_j} |f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})|^2 \right). \quad (9.51)$$

Вывод формулы (9.51) предоставляется читателю в качестве упражнения (см. задачу 9.8).

Теорема 8. Энергия $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ является периодической функцией \mathbf{k} с периодичностью обратной решетки, т. е.

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}. \quad (9.52)$$

Доказательство. Рассмотрим состояние $\varphi_{\mathbf{k}}$ с энергией $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Можно написать

$$\varphi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}] u_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}, \quad (9.53)$$

где функция

$$u_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{x}) \equiv e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (9.54)$$

имеет периодичность прямой решетки. Тогда функцию $\varphi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}$ можно составить из $\varphi_{\mathbf{k}}$, откуда следует, что $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}$.

Теперь сформулируем важную теорему относительно тензора эффективной массы $(1/m^*)_{\mu\nu}$, определенного формулой (9.50), которая эквивалентна выражению

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} \left(\frac{m}{m^*}\right)_{\mu\nu} k_\mu k_\nu + \dots \quad (9.55)$$

$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теория возмущений. **Теорема 9.** Если в зоне γ состояние $\varphi_{\mathbf{k}}$ при $\mathbf{k} = 0$ не вырождено (если не считать вырождения по отношению к обращению времени), то тензор эффективной массы в этой точке определяется выражением

$$\left(\frac{m}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \frac{2}{m} \sum_{\delta} \frac{\langle \gamma 0 | \pi_\mu | 0\delta \rangle \langle \delta 0 | \pi_\nu | 0\gamma \rangle}{\varepsilon_{\gamma 0} - \varepsilon_{\delta 0}}, \quad (9.56)$$

где δ и γ — индексы зон, а второй индекс нуль показывает, что соответствующая величина берется для $\mathbf{k} = 0$. Если спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, то вместо π надо поставить \mathbf{p} ; замена π на \mathbf{p} обычно дает достаточную точность. Результат (9.56) называют также правилом f -сумм для $\mathbf{k} = 0$.

Доказательство. В уравнении (9.27) для $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ будем трактовать величину

$$H' = \frac{1}{m} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V \right) \cdot \mathbf{k} = \frac{1}{m} \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{k} \quad (9.57)$$

как возмущение, считая гамильтониан при $\mathbf{k}=0$ невозмущенным. Разложение можно было бы вести и по какому-либо другому волновому вектору, например по \mathbf{k}_0 .

Рассмотрим сначала диагональные матричные элементы оператора H' . Если кристалл имеет центр симметрии, то в силу четности

$$\langle \gamma 0 | \pi | 0 \gamma \rangle = 0; \quad (9.58)$$

далее (как показано в задаче 9.5)

$$\langle \gamma 0 | \pi | C \gamma \rangle = 0, \quad (9.59)$$

где через $|C\gamma\rangle$ обозначена функция, сопряженная $|0\gamma\rangle$. В принятых здесь обозначениях спиновый индекс не указан. Если же кристалл не имеет центра симметрии, то мы должны рассматривать матричные элементы для соответствующих операций симметрии. Например, в структуре цинковой обманки в точке Γ двузначные представления Γ_6 и Γ_7 двойной группы удовлетворяют правилам отбора (см. гл. 10)

$$\Gamma_6 \times \Gamma_V = \Gamma_7 + \Gamma_8; \quad \Gamma_7 \times \Gamma_V = \Gamma_6 + \Gamma_8, \quad (9.60)$$

где Γ_V — векторное представление. Эти правила вместе с таблицей характеров были получены Дрессельхаузом [4]. Поскольку π преобразуется как вектор, то из правил отбора следует, что H' не имеет диагональных матричных элементов в двузначном представлении. Таким образом, поправка к энергии за счет H' в первом приближении исчезает. В задаче 14.4 мы встретимся со случаем, когда поправка к энергии в первом приближении не исчезает.

Во втором приближении энергия записывается в виде

$$\varepsilon_\gamma(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_{\delta} \frac{\langle \gamma 0 | \pi_\mu k_\mu | 0 \delta \rangle \langle \delta 0 | \pi_\nu k_\nu | 0 \gamma \rangle}{\varepsilon_{\gamma 0} - \varepsilon_{\delta 0}}, \quad (9.61)$$

где в правую часть мы включили кинетическую энергию, связанную с модуляцией плоских волн $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$. Результат (9.56) получим, если перепишем (9.61) в форме

$$\varepsilon_\gamma(\mathbf{k}) = \varepsilon_\gamma(0) + \frac{1}{2m} \left(\frac{m}{m^*} \right)_{\mu\nu} k_\mu k_\nu + \dots \quad (9.62)$$

Переходя к более высоким приближениям теории возмущений, мы можем построить всю энергетическую поверхность. Описанную здесь форму теории возмущений называют иногда $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методом.

Собственные функции в первом порядке по \mathbf{k} имеют вид

$$|\mathbf{k}\gamma\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \left(|0\gamma\rangle + \frac{1}{m} \sum_{\delta} \langle \delta 0 | \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi} | 0\gamma \rangle \frac{1}{\varepsilon_{\gamma 0} - \varepsilon_{\delta 0}} \right). \quad (9.63)$$

Если же в точке $k=0$ имеется вырождение, то следует применить теорию возмущений для случая вырождения (см., например, [1]). В важном случае полупроводниковых кристаллов мы имеем дело как раз с вырождением края валентной зоны. Форма энергетической поверхности для этого случая рассматривается в гл. 14, однако один пример будет разобран ниже.

Из рассмотрения (9.61) мы можем сразу же извлечь ряд следствий. Если разность $\epsilon_{\gamma 0} - \epsilon_{\delta 0}$ очень мала, то форма зоны γ вблизи $k=0$ будет определяться главным образом матричными элементами, связывающими эту зону с зоной δ , и наоборот: форма зоны δ будет зависеть от γ . Далее, если энергетический знаменатель очень мал, то отношение m^*/m тоже будет очень мало. Можно привести пример для одного предельного случая. Принято считать, что ширина энергетической щели в полупроводниковом кристалле $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,136$) меньше $0,006$ эв, и действительно для дна зоны проводимости эксперимент дает $m^*/m \leq 4 \cdot 10^{-4}$. По расчетам Хэма [5] эффективные массы электронов в щелочных металлах при $k=0$ в зоне проводимости имеют следующие значения.

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
Индекс зоны	2s	3s	4s	5s	6s
m^*/m	1,33	0,965	0,86	0,78	0,73

Предположим, что в щелочных металлах последовательность зон при $k \approx 0$ совпадает с последовательностью состояний в свободном атоме. Тогда в Li все возмущения в зоне проводимости 2s будут обусловлены p-уровнями с более высокой энергией, чем у 2s-уровней, поскольку 1p-уровень в Li отсутствует. Для лития $\epsilon_{s0} - \epsilon_{p0} < 0$, и поэтому $m < m^*$. В случае Na зона проводимости 3s испытывает примерно такие же возмущения, но противоположного направления: снизу — со стороны 2p-уровней и сверху — со стороны 3p-уровней, энергии которых соответственно меньше и больше энергии 3s-уровней. В результате получим $m^* \approx m$. Продвигаясь дальше по ряду щелочных металлов, мы увидим, что влияние нижележащих уровней оказывается больше влияния вышележащих, и поэтому $m^* < m$.

k-*p*-теория возмущений для вырожденного случая. Простейшим примером применения *k*-*p*-метода к случаю вырождения служит его применение к вырожденным зонам, встречающимся в одноосных кристаллах с центром симметрии. Рассмотрим зону с симметрией *s*-типа при $k=0$ и с энергией, на E_g большей энер-

гии пары зон, вырожденных при $\mathbf{k}=0$ и преобразующихся в этой точке, как x и y . Пусть ось симметрии кристалла совпадает с координатной осью z . Состоянием z -типа при $\mathbf{k}=0$ будем пренебрегать, так как предполагается, что потенциал кристалла отщепляет z -состояние от других состояний на энергетическое расстояние, которое велико по сравнению с E_g . В этом примере мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием.

Заметим, что в первом порядке теории возмущение $(1/m)\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ не дает поправки к энергии вследствие четности. Во втором порядке эта поправка содержит матричный элемент $\langle s|H''|x\rangle$, который также вследствие четности обращается в нуль, т. е.

$$\langle s|H''|x\rangle = \frac{1}{m^2 E_g} \sum_j \langle s|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|j\rangle \langle j|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|x\rangle = 0. \quad (9.64)$$

Здесь $j = x, y$. Далее

$$\langle x|H''|x\rangle = \frac{1}{m^2 E_g} \langle x|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|s\rangle \langle s|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|x\rangle = -\frac{k_x^2}{m^2 E_g} \langle x|p_x|s\rangle^2, \quad (9.65)$$

$$\langle x|H''|y\rangle = \frac{1}{m^2 E_g} \langle x|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|s\rangle \langle s|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|y\rangle = -\frac{k_x k_y}{m^2 E_g} \langle x|p_x|s\rangle \langle s|p_y|y\rangle. \quad (9.66)$$

В силу симметрии $\langle s|p_y|y\rangle = \langle s|p_x|x\rangle$, и поэтому для i или j , равного x или y , можно написать

$$\langle i|H''|j\rangle = -A k_i k_j, \quad A = \frac{1}{m^2 E_g} |\langle x|p_x|s\rangle|^2. \quad (9.67)$$

Итак, секулярное уравнение для наших трех состояний имеет вид

$$\begin{vmatrix} E_g + A(k_x^2 + k_y^2) - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & -A k_x^2 - \lambda & -A k_x k_y \\ 0 & -A k_y k_x & -A k_y^2 - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (9.68)$$

Одно из его решений записывается следующим образом:

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) + \frac{k^2}{2m} + \lambda = E_g + \frac{1}{2m} k^2 + A(k_x^2 + k_y^2). \quad (9.69)$$

Отсюда следует, что во втором порядке по k энергетическая поверхность для s -состояния вблизи края зоны имеет вид сфероида, причем по оси z эффективная масса совпадает с массой m свободного электрона, а эффективные массы в плоскости xy определяются формулой

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2 E_g} |\langle x|p_x|s\rangle|^2, \quad (9.70)$$

где $m^* < m$.

Энергии вырожденных зон определяются решениями уравнения

$$\begin{vmatrix} Ak_x^2 + \lambda & Ak_x k_y \\ Ak_y k_x & Ak_y^2 + \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (9.71)$$

или

$$\lambda = 0 \text{ и } \lambda = -(k_x^2 + k_y^2). \quad (9.72)$$

Следовательно, энергии этих двух зон, вырожденные при $\mathbf{k}=0$, во втором порядке по \mathbf{k} запишутся в виде

$$\varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m} k^2; \quad \varepsilon_\beta(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m} k^2 - A(k_x^2 + k_y^2). \quad (9.73)$$

Уравнение (9.68) не является наиболее общим секулярным уравнением, поскольку коэффициенты недиагональных элементов обычно не равны коэффициентам диагональных. Предположим, что где-то выше энергии s -состояния имеется два вырожденных d -состояния, которые преобразуются как xz и yz . Тогда диагональные элементы секулярного уравнения будут содержать также член

$$\langle x | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | xz \rangle \langle xz | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | x \rangle = k_z^2 |\langle x | p_z | xz \rangle|^2, \quad (9.74)$$

а также равный ему член

$$\langle y | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | yz \rangle \langle yz | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | y \rangle.$$

Вклады от недиагональных элементов, обусловленных d -состояниями, исчезают. Тогда в общем случае уравнение (9.71) принимает вид

$$\begin{vmatrix} Ak_x^2 + Bk_z^2 + \lambda & Ak_x k_y \\ Ak_y k_x & Ak_y^2 + Bk_z^2 + \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (9.75)$$

Это уравнение имеет неаналитические собственные значения

$$\lambda_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} [A(k_x^2 + k_y^2) + 2Bk_z^2] \pm \left[\frac{1}{4} A^2 (k_x^2 + k_y^2)^2 + B^2 k_z^4 \right]^{1/2}. \quad (9.76)$$

Поверхности постоянной энергии представляют собой поверхности вращения относительно оси z . Одна поверхность (соответствующая в (9.76) знаку плюс) описывает тяжелые дырки, другая (соответствующая знаку минус) — легкие дырки.

Теоремы об ускорении. **Т е о р е м а 10.** В стационарном внешнем электрическом поле \mathbf{E} ускорение электрона в периодической решетке описывается соотношением

$$\dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}, \quad (9.77)$$

причем электрон остается внутри той же зоны. Мы предполагаем, что зона не вырождена.

Первое доказательство. Если электрическое поле учитывается в гамильтониане обычным путем как скалярный потенциал $\varphi = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{x}$, то неограниченность значений \mathbf{x} вызывает некоторые математические трудности. Наиболее простой подход к задаче состоит в описании электрического поля векторным потенциалом \mathbf{A} , который линейно растет со временем t . Пусть

$$\mathbf{A} = -c\mathbf{E}t; \quad (9.78)$$

тогда, как и требуется,

$$\mathbf{E} \equiv -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (9.79)$$

Одноэлектронный гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{x}) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t)^2 + V(\mathbf{x}). \quad (9.80)$$

Полезно познакомиться с описанием классического движения свободного электрона в векторном поле $\mathbf{A} = -c\mathbf{E}t$; в этом случае гамильтониан равен

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t)^2. \quad (9.81)$$

Уравнения движения Гамильтона имеют вид

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} = 0; \quad \dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t)/m. \quad (9.82)$$

Квантовая теория для свободного электрона дает

$$i\dot{\mathbf{p}} = [\mathbf{p}, H] = 0; \quad i\dot{\mathbf{x}} = [\mathbf{x}, H] = i(k_0 + e\mathbf{E}t)/m, \quad (9.83)$$

где k_0 — собственное значение оператора \mathbf{p} — является интегралом движения.

Заметим, что гамильтониан (9.80) имеет периодичность решетки независимо от наличия или отсутствия поля \mathbf{E} . Следовательно, решения полностью совпадают с блоховскими функциями; в самом деле,

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, t) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, t), \quad (9.84)$$

где функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, t)$ обладают периодичностью решетки. Время t здесь следует рассматривать как параметр. Функции $u_{\gamma\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, t)$ для зоны γ можно представить в виде линейной комбинации функций $u_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{x}, 0)$, являющихся собственными функциями для всех зон в случае $\mathbf{E} = 0$. Как мы видим, зоны можно строго определить в электрическом поле и \mathbf{k} является хорошим квантовым числом, поскольку в нашей формулировке электрическое поле не изменяет \mathbf{k} .

Итак, будем рассматривать время как параметр и сравним член, описывающий кинетическую энергию $\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t + \mathbf{k})^2$ в эффективном гамильтониане для $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{E}, t)$, с членом, описывающим кинетическую энергию $\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t' + \mathbf{k}')^2$ в гамильтониане для $u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{E}, t')$. Эти гамильтонианы будут совпадать, если

$$e\mathbf{E}t + \mathbf{k} = e\mathbf{E}t' + \mathbf{k}', \quad (9.85)$$

и, следовательно, при выполнении данного условия волновые функции и собственные энергии при \mathbf{k}, t и при \mathbf{k}', t' одинаковы. Таким образом, свойства электрона в данном состоянии \mathbf{k} , *казалось бы*, изменятся по сравнению с его свойствами в том же состоянии при $t=0$ так, как если бы

$$\boxed{\dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}.} \quad (9.86)$$

Иначе говоря, электрон, находящийся при $t=0$ в состоянии $\psi_{\mathbf{k}}$, в более поздний момент времени t должен оказаться в состоянии с исходным значением \mathbf{k} , но все другие характеристики этого состояния (включая энергию) будут соответствовать $\mathbf{k} - e\mathbf{E}t$. Ток в состоянии с \mathbf{k} зависит от среднего значения $\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$; этот ток будет возрастать со временем по линейному закону, поскольку \mathbf{A} пропорционально t .

Величина $e\mathbf{E}(t-t')$ инвариантна по отношению к пространственным трансляциям, и поэтому такие трансляции не вызовут изменения \mathbf{k} . Мы должны еще показать, что электрон с квазиимпульсом \mathbf{k} в зоне γ к моменту времени t будет оставаться в той же зоне. Иными словами, мы должны воспользоваться адиабатической теоремой, согласно которой переход между состояниями α и γ вряд ли произойдет, если изменение гамильтониана в течение периода $1/\omega_{\alpha\gamma}$ мало по сравнению с разностью энергий $\omega_{\alpha\gamma}$, т. е.

$$\frac{\partial H}{\partial t} \frac{1}{\omega_{\alpha\gamma}} \cdot \frac{1}{\omega_{\alpha\gamma}} \ll 1. \quad (9.87)$$

Состояния α и γ — это состояния с одним и тем же \mathbf{k} , но они относятся к различным зонам. Условию (9.87) очень легко удовлетворить; трудно ожидать, что они нарушаются во всем объеме кристалла.

Доказательство сформулированной выше теоремы было дано Коном и Шокли. Векторный потенциал вида $\mathbf{A} = -c\mathbf{E}t$ можно создать в кольцевом кристаллическом образце, плавно изменяя магнитный поток при помощи бесконечного соленоида, навитого на кольцо.

Второе доказательство. Пусть $H = H_0 + H'$, где

$$H_0 = \frac{1}{2m} p^2 + V(\mathbf{x}), \quad H' = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{x}, \quad (9.88)$$

а $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$ рассматривается как сила, действующая на электрон со стороны электрического поля. Далее заметим, что

$$\text{grad}_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x}) = i\mathbf{x}\varphi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \text{grad}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \varphi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x}). \quad (9.89)$$

Тогда

$$H = H_F + i\mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}}, \quad (9.90)$$

где оператор

$$H_F = H_0 - ie^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (9.91)$$

действует так, что сохраняется инвариантность по отношению к трансляциям решетки, поскольку действие члена, содержащего \mathbf{F} , не приводит к смешиванию состояний с различными \mathbf{k} , но при этом одинаковые \mathbf{k} относятся к различным зонам. Если функции $\varphi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x})$ — собственные функции оператора H_0 , то

$$\begin{aligned} & -i \langle \delta\mathbf{k}' | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} | \mathbf{k}\gamma \rangle = \\ & = -i \int d^3x \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}] u_{\mathbf{k}'\delta}^* \mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}\gamma}. \end{aligned} \quad (9.92)$$

Эта величина равна нулю для всех \mathbf{k} , кроме $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$, так как член $u_{\mathbf{k}'\delta}^* \text{grad}_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}\gamma}$ инвариантен по отношению к трансляциям решетки. Отсюда следует, что при действии оператора H_F состояния разных зон смешиваются, и поэтому в гамильтониане (9.90) изменение \mathbf{k} может вызвать лишь член $i\mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}}$.

Заметим, что в данном рассмотрении (в противоположность предыдущему случаю с зависящим от времени векторным потенциалом) величина \mathbf{k} не является интегралом движения.

Рассмотрим случай свободного электрона, описываемого функцией

$$\varphi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{-i\omega t} \quad (9.93)$$

и находящегося в электрическом поле. Зависящее от времени уравнение Шредингера в этом случае имеет вид

$$i \frac{d\varphi}{dt} = \left(\frac{1}{2m} p^2 - \mathbf{F} \cdot \mathbf{x} \right) \varphi; \quad (9.94)$$

но для $\varphi_{\mathbf{k}}$ в виде (9.93) имеем

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} \varphi = \left(-i\omega + i \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \mathbf{x} \right) \varphi, \quad (9.95)$$

так что

$$\omega - \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \mathbf{x} = \frac{1}{2m} \hbar^2 k^2 - \mathbf{F} \cdot \mathbf{x}, \quad (9.96)$$

или

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (9.97)$$

Тот же путь можно применить и для кристалла. Введем систему функций $\chi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x})$, определив их как собственные функции оператора

$$H_{\mathbf{F}}\chi_{\mathbf{k}\gamma} = \varepsilon_{\mathbf{k}\gamma}\chi_{\mathbf{k}\gamma}. \quad (9.98)$$

Зависящее от времени уравнение для χ имеет вид

$$i \frac{d\chi_{\mathbf{k}}}{dt} = (H_{\mathbf{F}} + i\mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}})\chi_{\mathbf{k}}. \quad (9.99)$$

Мы попытаемся решить это уравнение, ограничившись одной зоной, т. е. найти

$$\chi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}\gamma} t} u_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x}). \quad (9.100)$$

Вычислив производную, получим

$$i \frac{d\chi_{\mathbf{k}}}{dt} = \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} + i \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} \right) \chi_{\mathbf{k}}, \quad (9.101)$$

или, после сопоставления с (9.99),

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (9.102)$$

Итак, мы установили, что теорема об ускорении справедлива в том случае, когда в качестве базисных блоховских функций мы возьмем $\chi_{\mathbf{k}\gamma}$, причем поляризационные эффекты электрического поля учитываются гамильтонианом $H_{\mathbf{F}}$.

Для очень коротких интервалов времени можно показать, что движение электрона в кристалле определяется его обычной (свободной), а не эффективной массой [6].

Докажем далее теорему, которая связывает среднее значение скорости с волновым вектором и тем самым позволяет использовать теорему об ускорении для установления зависимости между изменением скорости и действием внешней силы (см. также (9.49)).

Теорема 11. Если среднее значение скорости \mathbf{v} в состоянии, описываемом функцией $|\mathbf{k}\gamma\rangle$, равно $\langle \mathbf{v} \rangle$, то в отсутствие магнитных полей имеем

$$\langle \mathbf{v} \rangle = i \langle [H, \mathbf{x}] \rangle = \text{grad}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\gamma}. \quad (9.103)$$

Доказательство. Рассмотрим для зоны γ матричный элемент

$$\langle \mathbf{k} | [H, \mathbf{x}] | \mathbf{k} \rangle = \int d^3x u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} [H, \mathbf{x}] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (9.104)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \text{grad}_{\mathbf{k}}(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) &= -ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\mathbf{x}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \\ &+ ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}H\mathbf{x}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}[H, \mathbf{x}]e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \end{aligned} \quad (9.105)$$

а, согласно (9.15),

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{x})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}H(\mathbf{p} + \mathbf{k}, \mathbf{x}), \quad (9.106)$$

то

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | [H, \mathbf{x}] | \mathbf{k} \rangle &= -i \int d^3x u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) (\text{grad}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \\ &= -i \int d^3x u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) (\text{grad}_{\mathbf{k}} H(\mathbf{p} + \mathbf{k}, \mathbf{x})) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (9.107)$$

Далее используем теорему Фейнмана, а именно равенство

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle = \left\langle \mathbf{k} \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \mathbf{k} \right\rangle, \quad (9.108)$$

где λ — параметр в нашем гамильтониане; согласно (9.108) выражение (9.107) превратится в $-i \text{grad}_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}$, и мы получим

$$\langle \dot{\mathbf{x}} \rangle = \text{grad}_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}, \quad (9.109)$$

что и требовалось доказать.

Далее, поскольку $\langle \dot{\mathbf{x}} \rangle$ является функцией только \mathbf{k} , то

$$\frac{d}{dt} \langle \dot{\mathbf{x}} \rangle = \frac{d\mathbf{k}}{dt} [\text{grad}_{\mathbf{k}} \text{grad}_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}]^{-1}, \quad (9.110)$$

или, согласно (9.55),

$$\frac{d}{dt} \langle \dot{x}_{\mu} \rangle = \frac{dk_{\nu}}{dt} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\nu\mu} = F_{\nu} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\nu\mu}. \quad (9.111)$$

Если $\epsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m^*$, то

$$m^* \frac{d}{dt} \langle \dot{\mathbf{x}} \rangle = \mathbf{F}. \quad (9.112)$$

Строгое рассмотрение движения электрона в решетке при наличии магнитного поля оказывается более трудной задачей. Некоторые из относящихся сюда частных проблем обсуждаются ниже. Общее рассмотрение имеется в обзорах Ванье [7] и Блаунта [8], где читатель найдет также обширную библиографию работ по этой теме. В случае электронов в невырожденных зонах и при не слишком сильных магнитных полях после детальных расчетов было установлено, что уравнение движения (9.111) можно обобщить так, что \mathbf{F} примет вид силы Лоренца, т. е.

$$\mathbf{F} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right). \quad (9.113)$$

Приведем теперь несколько теорем относительно свойств функций специального вида, называемых функциями Ванье, которые иногда используются при рассмотрении движения электронов в решетке, описываемой возмущенными потенциалами при наличии электрического и магнитного полей.

Функции Ванье. Пусть $\varphi_{k\gamma}(\mathbf{x})$ — функции Блоха в зоне γ ; функции Ванье определим следующим образом:

$$\omega_{\gamma}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \varphi_{k\gamma}(\mathbf{x}), \quad (9.114)$$

где N — число атомов, \mathbf{x}_n — координаты некоторой точки решетки.

Теорема 12. Функции Блоха выражаются через функции Ванье при помощи ряда

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = N^{-1/2} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} \omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n). \quad (9.115)$$

Доказательство. Из определения функций ω следует, что

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) &= N^{-1/2} \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n) N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}'} \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}_n) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) = \\ &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}', n} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_n] \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (9.116)$$

Теорема 13. Для различных точек решетки функции Ванье ортогональны, т. е.

$$\int d^3x \omega^*(\mathbf{x}) \omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = 0, \quad \mathbf{x}_n \neq 0. \quad (9.117)$$

Доказательство.

$$\begin{aligned} \int d^3x \omega^*(\mathbf{x}) \omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \int d^3x e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) = \\ &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} = \delta_{0n}. \end{aligned} \quad (9.118)$$

В отдельных узлах решетки \mathbf{x}_n функции Ванье стремятся к максимальным значениям. Рассмотрим этот вопрос при специальном предположении, что

$$\varphi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_0(\mathbf{x}), \quad (9.119)$$

где $u_0(\mathbf{x})$ — функция, не зависящая от \mathbf{k} . Тогда

$$\omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = N^{-1/2} u_0(\mathbf{x}) \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)]. \quad (9.120)$$

В одномерном случае (постоянная решетки равна a), получим

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N}, \quad (9.121)$$

где m — целое число, принимающее значения в интервале $(+\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N)$. В этом случае при $N \gg 1$

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\xi) = \sum_m \exp\left[i \frac{2\pi m\xi}{Na}\right] \approx \frac{\sin(\pi\xi/a)}{\pi\xi/Na} \quad (9.122)$$

и, следовательно,

$$\omega(x - x_n) = N^{1/2} u_0(x) \frac{\sin\{\pi(x - x_n)/a\}}{\{\pi(x - x_n)/a\}}. \quad (9.123)$$

В случае трех измерений получим произведение трех функций того же вида. Отсюда следует, что функции Ванье принимают наибольшие значения вблизи точки \mathbf{x}_n центральной ячейки решетки и убывают до нуля, как только мы покинем область центральной ячейки.

Теорема 14. Если $\varepsilon(\mathbf{k})$ — решение задачи для одномерного невозмущенного периодического потенциала для невырожденной энергетической зоны, то при медленно изменяющемся возмущении $H'(\mathbf{x})$ собственные функции определяются собственными значениями λ уравнения

$$[\varepsilon(\mathbf{p}) + H'(\mathbf{x})] U(\mathbf{x}) = \lambda U(\mathbf{x}), \quad (9.124)$$

где $\varepsilon(\mathbf{p})$ — оператор, получающийся при замене \mathbf{k} в выражении $\varepsilon(\mathbf{k})$ на \mathbf{p} (или на $-i \text{grad}$) в зоне γ . Функция $U(\mathbf{x})$ обладает тем свойством, что

$$\chi(\mathbf{x}) = \sum_n U(\mathbf{x}_n) \omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n), \quad (9.125)$$

где $\chi(\mathbf{x})$ — решение уравнения Шредингера

$$[H_0 + H'(\mathbf{x})] \chi(\mathbf{x}) = \lambda \chi(\mathbf{x}). \quad (9.126)$$

Доказательство. Ясное доказательство этой теоремы было дано Слэтером [9]. Аналогичная проблема рассматривается ниже, в гл. 14, для случая слабо связанных донорных и акцепторных состояний в полупроводниках. Приведенный метод доказательства относится к числу наиболее часто используемых в практике теоретиков, когда желают получить количественные результаты.

При наличии магнитного поля уравнение (9.124) примет вид [10]

$$\left[\varepsilon\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}\right) + H'(\mathbf{x}) \right] U(\mathbf{x}) = \lambda U(\mathbf{x}). \quad (9.127)$$

После разложения $\varepsilon(\mathbf{k})$ в ряд каждое произведение компо-

нент \mathbf{k} должно быть записано в симметризованном виде, и только после того, как это сделано, можно произвести замену $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$. Примеры эффектов, обусловленных некоммутативностью компонент \mathbf{k} при наличии магнитного поля, даны в гл. 14.

ЗАДАЧИ

9.1. Пусть оператор O_1 обладает тем свойством, что

$$KO_1K^{-1} = O_1^+. \quad (9.128)$$

Показать, что

$$\langle \varphi | O_1 | K\varphi \rangle = 0. \quad (9.129)$$

В качестве оператора O_1 мы можем взять симметризованное произведение четного числа компонент импульса или произвольную функцию от \mathbf{x} .

9.2. Показать, что для оператора O_1 , определенного в задаче 9.1, справедливо соотношение

$$\langle \varphi | O_1 | \varphi \rangle = \langle K\varphi | O_1 | K\varphi \rangle. \quad (9.130)$$

9.3. Пусть оператор O_2 обладает тем свойством, что

$$KO_2K^{-1} = -O_2^+. \quad (9.131)$$

Показать, что

$$\langle \varphi | O_2 | \varphi \rangle = -\langle K\varphi | O_2 | K\varphi \rangle. \quad (9.132)$$

9.4. Показать, что результаты, полученные в задачах 9.1—9.3, справедливы и в том случае, если \mathbf{k} всюду заменить на $C \equiv KI$. Это эквивалентно предположению о том, что волновые функции являются собственными функциями гамильтониана, инвариантного по отношению к C .

9.5. Пусть $CO_1C^{-1} = O_1^+$; показать, что

$$\langle \uparrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \downarrow \rangle = 0, \quad (9.133)$$

где оператором O может быть оператор \mathbf{p} , симметризованное произведение из четного числа операторов линейных импульсов или оператор спин-орбитального взаимодействия. Показать, что

$$\langle \uparrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \uparrow \rangle = \langle \downarrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \downarrow \rangle. \quad (9.134)$$

9.6. Пусть $CO_1C^{-1} = -O_1^+$; показать, что

$$\langle \uparrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \uparrow \rangle = -\langle \downarrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \downarrow \rangle, \quad (9.135)$$

где оператором O может быть оператор \mathbf{L} или σ .

9.7. Доказать соотношение (9.49). Использовать при этом (9.47) и условие нормировки $\text{grad}_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} |f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})|^2 = 0$.

9.8. Доказать соотношение (9.51).

9.9. Вычислить компоненты тензора эффективных масс (9.56), заменив оператор π оператором \mathbf{p} в предельном случае удаленных друг от друга атомов. Волновые функции можно записать для случая сильной связи в виде

$$\varphi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{x}) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} v_{\nu}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad (9.136)$$

где v — атомная функция в состоянии ν . Предполагается, что функции v ,

локализованные на различных узлах решетки, не перекрываются. Мы установили, что $\langle \gamma \mathbf{k} | \rho | \mathbf{k} \delta \rangle = \langle v_\gamma | \rho | v_\delta \rangle$, где v_γ и v_δ — различные состояния одного и того же атома. Теперь можно написать

$$\frac{i}{m} \langle \gamma | \rho | \delta \rangle = (\epsilon_\delta - \epsilon_\gamma) \langle \gamma | \mathbf{x} | \delta \rangle \quad (9.137)$$

и, следовательно, применяя правило атомных f -сумм, получим

$$\left(\frac{m}{m^*} \right)_{xx} = \left[1 - 2m \sum_{\delta}' (\epsilon_\delta - \epsilon_\gamma) |\langle \gamma | \mathbf{x} | \delta \rangle|^2 \right] = 0. \quad (9.138)$$

Показать, что функции (9.136) удовлетворяют требованиям трансляционной симметрии (9.14).

9.10. а. Показать, пользуясь законом сохранения энергии, что под действием электрического поля \mathcal{E} электрон в кристалле будет испытывать колебания, описываемые уравнением

$$e(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \cdot \mathcal{E} = \epsilon(\mathbf{k}_0 + e\mathcal{E}t) - \epsilon(\mathbf{k}_0). \quad (9.139)$$

Амплитуда колебаний равна $\Delta x \approx \frac{\Delta \epsilon}{e|\mathcal{E}|}$, где $\Delta \epsilon$ — ширина зоны.

б. Оценить величину Δx для разумных значений электрического поля \mathcal{E} .

в. Оценить частоту колебаний.

9.11. Рассмотрим волновую функцию Блоха, невырожденную при $\mathbf{k}=0$. Пользуясь разложением $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ в ряд по \mathbf{k} для случая $\varphi_0(\mathbf{x})$ до членов первого порядка по $\mathbf{k} \cdot \rho$, показать непосредственным расчетом, что в первом порядке по \mathbf{k}

$$\langle \mathbf{k} | p_\mu | \mathbf{k} \rangle \approx k_\alpha \left(\frac{m}{m^*} \right)_{\alpha\mu}. \quad (9.140)$$

Литература

1. Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1959.
2. Messiah A., Quantum Mechanics, Amsterdam, 1961—1962, гл. 15, § 18.
3. Anderson P. W., J. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959).
4. Dresselhaus G., Phys. Rev. 100, 580 (1955).
5. Ham F. S., Phys. Rev. 128, 82 (1962).
6. Adams E. N., Argyres P. N., Phys. Rev. 102, 605 (1956).
7. Wannier G. H., Rev. Mod. Phys. 34, 645 (1962).
8. Blount E. J., в сб. «Solid State Physics», vol. 13, N. Y., 1963, p. 306.
9. Slater J. C., Phys. Rev. 76, 1592 (1949).
10. Luttinger J. M., Phys. Rev. 84, 814 (1951).