

## ГЛАВА V

### ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

#### § 45. Твердое тело как квантовомеханическая система

Теория твердого тела явилась одной из тех областей физики, где применение квантовомеханических представлений оказалось особенно плодотворным. Только на этой основе удалось сформулировать принципы теории твердого тела, создать теорию равновесных и кинетических свойств металлов, полупроводников и диэлектриков, понять сущность различия между ними, объяснить многочисленные и своеобразные явления в твердых телах, казавшиеся долгое время парадоксальными (например, сверхпроводимость или ферромагнетизм).

В настоящее время квантовая теория твердого тела достигла той стадии развития, когда она позволяет предсказывать новые, тонкие и своеобразные явления в твердых телах.

На первый взгляд тот факт, что в макроскопических объектах, которыми являются твердые тела, могут проявляться квантовые эффекты, кажется парадоксальным. Следует, однако, помнить, что каждый монокристалл представляет, по существу, одну гигантскую молекулу (ср. § 50 ч. III). Поэтому в самой основе тепловых, электрических и других свойств твердых тел лежат квантовые эффекты. Мы видели это в гл. VII ч. III, где были изложены некоторые качественные основы теории кристаллических решеток. В рамках этой книги мы ограничимся, естественно, изложением общих принципов квантовой теории твердого тела.

Для более детального ознакомления следует обратиться к специальным руководствам<sup>1)</sup>.

Всякое макроскопическое твердое тело представляет систему из огромного числа сильно взаимодействующих между собой частиц. Ясно, что для построения теории твердого тела необходимо не только сочетание квантовомеханического и статистического описания, но и существенное упрощение и схематизация

---

<sup>1)</sup> Особенно рекомендуем: Д. З а й м а н, Принципы теории твердого тела, «Мир», 1966; Р. П а й е р л с, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956; А. А н с е л ь м, Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1963.

существующих взаимодействий между частицами. Последнее означает, что необходимо создать модель твердого тела, достаточно адекватную самому объекту, передающую его основные черты и неучитывающую второстепенные и несущественные детали.

В основу дальнейшего рассмотрения будет положена следующая модель: твердое тело представляет совокупность ионов и валентных электронов. Под ионами понимаются атомные ядра вместе со всеми электронами в заполненных оболочках. Взаимодействие электронов заполненных оболочек с ядром является столь сильным, что сближение атомов и образование кристалла не оказывает на него существенного влияния.

Мы будем отвлекаться от внутренней структуры ионов и предполагать, что электроны замкнутых оболочек каждого иона взаимодействуют только с собственными ядрами. Ионы мы будем считать точечными частицами, обладающими массами  $M$  (одинаковыми в случае простых веществ и разными для химических соединений).

Ясно, однако, что при сближении ионов до расстояний порядка их собственных размеров валентные электроны данного атома вступают в сильное взаимодействие с соседними ядрами и их электронными оболочками. Это взаимодействие обеспечивает возникновение химической связи между ионами, именуемую в случае кристаллов силами сцепления. Поэтому валентные электроны нельзя считать локализованными у данного атома и в некоторых случаях они получают возможность перемещаться по всему кристаллу. Наличие валентных электронов не является обязательным признаком твердого тела. Например, их нет в кристаллах элементов нулевой группы. В таких кристаллах связь между атомами, образующими решетку, имеет характер вандер-ваальсовых сил. В ковалентных кристаллах в узлах решетки также помещаются не ионы, а нейтральные атомы. Поэтому часто вместо того, чтобы говорить об ионах, говорят о ядрах, находящихся в узлах кристаллической решетки. Однако в подавляющем большинстве явлений, происходящих в твердых телах, электроны играют самую существенную роль. Поэтому мы рассмотрим самый общий случай, когда в кристалле содержатся ионы и валентные электроны.

Пусть  $R_i$  означает координаты ионов (ядер), а  $r_k$  — соответственно координаты валентных электронов. Тогда гамильтониан системы ионов и электронов можно представить в виде

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_i - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i > j} U(R_i - R_j) + \sum_{i > j} U(r_i - R_j). \quad (45.1)$$

Первая сумма (по всем ионам) представляет их кинетическую энергию. Вторая сумма дает кинетическую энергию всех (валентных) электронов. Три последних слагаемых описывают соответственно кулоновское взаимодействие между электронами, взаимодействие между ионами и взаимодействие между ионами и электронами. Это взаимодействие зависит от расстояний между соответствующими частицами. В первых двух суммах индексы частиц должны быть разными, во второй они могут совпадать и множитель  $1/2$  отсутствует.

В основу теории твердого тела положено допущение о возможности использования адиабатической теории возмущений. Совокупность валентных электронов считается быстрой подсистемой, а совокупность ядер и связанных с ними электронов замкнутых оболочек — медленной подсистемой. В этом приближении полную волновую функцию системы  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$  можно представить в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) = \Psi_I(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (45,2)$$

где  $\Psi_I$  — волновая функция системы ионов, а  $\Psi_{el}$  — волновая функция системы электронов. В адиабатическом приближении эти волновые функции удовлетворяют уравнениям [ср. (57,7) — (57,8) ч. V]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i > j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \right\} \Psi_{el} = E_{el}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \Psi_{el}, \quad (45,3)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \Delta_i + \sum_{i > j} V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + E_{el}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \right\} \Psi_I = E \Psi_I. \quad (45,4)$$

В этом приближении в уравнении для волновой функции быстрой подсистемы не входят импульсы (производные по координатам) частиц медленной подсистемы. Это означает, что электроны движутся при заданных положениях тяжелых ионов. Каждому изменению последних отвечает перераспределение электронов, которые всегда успевают подстраиваться к изменившемуся расположению ионов. Поэтому в потенциальную энергию взаимодействия между электронами и ионами координаты последних входят только как параметры. Энергия валентных электронов в свою очередь, является составной частью потенциальной энергии системы ионов.

В последнее время было обосновано применение адиабатического приближения к рассмотрению твердого тела и выяснены границы его применимости.

В адиабатическом приближении удается, до известной степени, разделить движение электронов и ионов. Зная энергию взаимодействия электронов и ионов и считая положения ионов заданными, можно в принципе решить уравнение (45,3) и найти энергию  $E_{el}$  системы электронов, зависящую, разумеется, от положений ионов. Это значение  $E_{el}$  должно быть использовано затем для решения уравнения (45,4).

Ясно, однако, что фактическое осуществление этой программы связано с непреодолимыми трудностями, поскольку каждое из уравнений (45,3) и (45,4) содержит макроскопически большое число переменных. Поэтому современная теория твердого тела связана с рассмотрением упрощенных моделей, отражающих важнейшие особенности их поведения.

## § 46. Кристаллическая решетка

Мы начнем с обсуждения свойств медленной подсистемы, т. е. со свойств системы ионов. Уравнение (45,4) полностью определяет поведение этой системы. Его решение должно прежде всего дать ответ на вопрос о том, как образуется твердое тело, т. е. тело с правильным расположением тяжелых частиц в узлах кристаллической решетки. Ясно, однако, что не может быть и речи о точном решении этого уравнения. Поэтому задача о расчете сил сцепления, удерживающих кристалл, и выяснении той роли, которую играют в них ван-дер-ваальсовы и обменные силы, а также имеющиеся в системе валентные электроны, является самой трудной в теории твердого тела. Она еще не может считаться решенной до конца, хотя и в ней получены очень существенные результаты.

Мы не можем здесь излагать эту проблему и ограничимся лишь качественными соображениями. Ясно прежде всего, что взаимодействие между ионами (или атомами в случае ковалентных кристаллов) обеспечивает в принципе возникновение кристаллической структуры. Минимуму энергии системы отвечает правильное их расположение в пространстве на некоторых расстояниях друг от друга. В случае ковалентных кристаллов между атомами происходит обменное взаимодействие, которому отвечает притяжение на больших и очень сильное отталкивание на малых расстояниях. В случае ионных кристаллов притяжение имеет электростатический характер, тогда как отталкивание обусловлено сложным взаимодействием между атомными остатками, возникающими на малых расстояниях. В металлах существенный вклад в силы сцепления дают валентные электроны, сильно ослабляющие взаимодействие между ионами. В результате взаимодействия атомы или ионы размещаются на расстояниях, отвечающих минимуму энергии. Эти расстояния не