

§ 48. Волновая функция электрона, движущегося в периодическом поле

Прежде чем изучать движение системы электронов во внешнем периодическом поле решетки, мы рассмотрим движение одного электрона в поле кристаллической решетки. В следующих параграфах будет показано, как это решение может быть использовано для исследования всей системы электронов.

Для одного электрона, движущегося в кристаллической решетке, уравнение Шредингера имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right] \psi_{эл} = E_n \psi_{эл}. \quad (48,1)$$

В последнем уравнении потенциальная энергия U является периодической функцией с периодом решетки кристалла. Она удовлетворяет условию периодичности

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = U(\mathbf{r}), \quad (48,2)$$

где вектор \mathbf{n} определен формулой (46,1). Введем оператор трансляции $\hat{T}_{\mathbf{n}}$, который определяется следующим образом:

$$\hat{T}_{\mathbf{n}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}). \quad (48,3)$$

Так как потенциальная энергия является периодической функцией, то очевидно, что оператор $\hat{T}_{\mathbf{n}}$ коммутирует с гамильтонианом $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U$. Отсюда вытекает, что волновые функции стационарных состояний можно выбрать так, чтобы они были собственными функциями обоих операторов, \hat{H} и $\hat{T}_{\mathbf{n}}$. Последнее означает, что должны иметь место уравнения

$$\left. \begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{n}} \psi(\mathbf{r}) &= \alpha_n \psi(\mathbf{r}), \\ \hat{H} \psi(\mathbf{r}) &= E_n \psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \right\} \quad (48,4)$$

Здесь α_n — собственное значение оператора $\hat{T}_{\mathbf{n}}$. Легко показать, что величины α_n по модулю равны единице. Действительно, вероятность того, что электрон будет обнаружен в точках \mathbf{r} и $\mathbf{r} + \mathbf{n}$, должны быть одинаковыми в силу периодических свойств решетки, т. е.

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{n})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2.$$

Используя (48,4), получаем

$$|\alpha_n \psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2,$$

что и доказывает наше утверждение.

Не ограничивая общности, коэффициент α_n можно представить в виде

$$\alpha_n = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}. \quad (48,5)$$

По причинам, которые станут ясны из дальнейшего, \mathbf{k} именуется эффективным волновым вектором электрона, движущегося в периодическом поле. Ниже для краткости мы будем часто именовать \mathbf{k} просто волновым вектором.

Следовательно, для собственных функций операторов \hat{H} и \hat{T}_n должно в соответствии с (48,4) выполняться соотношение

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}). \quad (48,6)$$

В самом общем случае функцию, удовлетворяющую условию (48,6), можно записать в виде так называемых блоховских функций

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (48,7)$$

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

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{n}). \quad (48,8)$$

Подставляя в уравнение Шредингера волновую функцию ψ , определенную в (48,7), находим уравнение для $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + (U - E) \right\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0. \quad (48,9)$$

Уравнение (48,9) показывает, что помимо прочих квантовых чисел, энергия электрона зависит также от волнового вектора \mathbf{k} .

Если бы мы захотели учитывать поверхностные эффекты, то нам необходимо было бы потребовать, чтобы волновая функция за пределами кристалла убывала. На больших расстояниях от кристалла она должна стремиться к нулю. Мы не будем, однако, заниматься исследованием поверхностных эффектов. Указанное же граничное условие заменим условием периодичности. Для кубического кристалла с ребром L оно имеет вид $e^{i\mathbf{k}_i L} = 1$. Это соответствует условию $\psi(x=0) = \psi(x=L)$ на плоскостях цикличности. Отсюда следует, что проекции вектора \mathbf{k}_i принимают значения $k_i = \frac{2\pi}{L} l_i$, где l_i пробегает ряд целочисленных значений. Учитывая, однако, что размеры L весьма велики, можно приближенно считать \mathbf{k} непрерывно изменяющейся величиной и при требовании цикличности.

Другой особенностью вектора \mathbf{k} является неоднозначность его определения. Если прибавить к вектору \mathbf{k} вектор обратной решетки \mathbf{K} , то в формуле (48,6), являющейся определением \mathbf{k} , можно записать так:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K})\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}),$$

так как, в соответствии с (48,2),

$$e^{i\mathbf{K}\mathbf{n}} = 1.$$

Таким образом, замена \mathbf{k} на $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ не отражается на определении этого вектора. Говорят, что волновой вектор \mathbf{k} определен с точностью до вектора обратной решетки \mathbf{K} .

Формула (48,7) показывает, что волновая функция электрона, движущегося в периодическом поле, имеет вид модулированной плоской волны, т. е. плоской волны с переменной в пространстве амплитудой $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Таким образом, имеется сходство между волновой функцией частицы в периодическом поле и волновой функцией свободной частицы. Это сходство оправдывает название эффективного волнового вектора \mathbf{k} . Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что электрон, движущийся в периодическом поле, является связанной, а не свободной частицей. Его импульс не имеет определенного постоянного значения.

Мы будем часто нормировать $\psi(\mathbf{r})$ условием

$$\int_G |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = N, \quad (48,10)$$

где интеграл берется по так называемой основной области кристалла G , т. е. по области, ограниченной ближайшими плоскостями цикличности; N — число частиц в основной области кристалла. Если записать волновую функцию в виде

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (48,11)$$

то (48,10) переходит в следующее условие нормировки:

$$\int_{\tau} |u_{\mathbf{k}}|^2 dV = 1. \quad (48,12)$$

В последней формуле интегрирование проводится по элементарной ячейке.

§ 49. Энергетический спектр электрона, движущегося в периодическом поле

Выражение (48,7) для волновой функции имеет совершенно общий характер. Для того чтобы составить представление о конкретном виде функции $u_{\mathbf{k}}$ и энергетическом спектре $E(\mathbf{k})$ электрона в кристаллической решетке, необходимо сделать некоторые допущения о характере потенциальной энергии электрона в кристалле. Мы будем считать, что известна волновая функция и энергетический спектр электрона в некотором изолированном j -м атоме, т. е. известно решение уравнения

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + (U_j - E(n)) \right\} \varphi_j = 0, \quad (49,1)$$