

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

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

где  $U_j$  — потенциальная энергия электрона в  $j$ -м атоме,  $n$  — квантовое число и  $E(n)$  — собственные значения энергии электрона в атоме. Если из атомов данного типа построена кристаллическая решетка, то из-за влияния на электрон полей соседних атомов его волновая функция и энергетические уровни изменятся. Мы будем, однако, считать это влияние достаточно слабым, так, чтобы:

1) можно было учитывать влияние только ближайших соседей,

2) смещение энергетических уровней, вызванное воздействием соседних атомов, было мало по сравнению с расстояниями между соседними уровнями энергии изолированного атома.

Полученное на основе этих допущений решение уравнения Шредингера для электрона в кристаллической решетке называется решением в приближении сильно связанных электронов.

Для характеристики электрона в кристаллической решетке, состоящей из  $N$  атомов, в нулевом приближении, т. е. без учета влияния соседей, можно написать  $N$  волновых функций, удовлетворяющих уравнению Шредингера (49,1) при одном и том же значении энергии. Поэтому состояние электрона является  $N$ -кратно вырожденным (грубо говоря, электрон может быть локализован у любого из  $N$  атомов). Взаимодействие электрона с соседними атомами снимает это вырождение.

Так же, как это делается в теории возмущений вырожденных состояний, волновую функцию в нулевом приближении ищем в виде

$$\psi = \sum_j C_j \varphi_j, \quad (49,2)$$

где  $C_j$  — константы, а  $\varphi_j$  — решение уравнения (49,1), для  $j$ -го атома. Суммирование производится по всем атомам кристалла. Под  $j$  мы понимаем радиус-вектор, идущий из начала координат к ядру  $j$ -го атома.

Для простоты выкладок мы будем считать, что все электроны находятся в невырожденном  $s$ -состоянии.

Энергию электрона в атоме мы будем обозначать через  $E(s)$ . Тогда энергия электрона в кристалле будет иметь вид

$$E(\mathbf{k}, s) = E(s) + E^{(1)}(\mathbf{k}, s). \quad (49,3)$$

Она отлична от энергии электрона в атоме и зависит от волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Подставляя волновую функцию (49,2) и энергию (49,3) в уравнение Шредингера для электрона, движущегося в кристалле, имеем

$$\sum_j C_j \Delta \varphi_j + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E(s) + E^{(1)}(\mathbf{k}, s) - \sum_l U_l(\mathbf{r}) \right] \sum_j C_j \varphi_j = 0. \quad (49,4)$$

При этом мы представили потенциальную энергию электрона в решетке  $U$  в виде суммы  $\sum_l U_l(\mathbf{r})$ , где  $U_l(\mathbf{r})$  — потенциальная энергия электрона в поле  $l$ -го атома и суммирование ведется по всем атомам решетки.

Поскольку в уравнении (49,4) потенциальную энергию невозможно разбить на невозмущенную часть и возмущение, его решение нельзя проводить с помощью обычной теории возмущений. Нашей целью служит нахождение приближенного решения уравнения (49,4). В невозмущенном состоянии электрон считается локализованным у  $j$ -го атома. Малым возмущением является взаимодействие электрона с атомами решетки, ближайшими к  $j$ -му атому.

Выделим в потенциальной энергии электрона главное слагаемое — энергию взаимодействия с  $j$ -м атомом, написав

$$\sum_l U_l(\mathbf{r}) = \sum_l' U_l(\mathbf{r}) + U_j(\mathbf{r}) = U' + U_j(\mathbf{r}),$$

где штрих означает, что в сумме опущен член с  $l = j$ . Тогда можно написать:

$$\sum_j C_j \left\{ \Delta \varphi_j + \frac{2m}{\hbar^2} [E(s) - U_j] \varphi_j \right\} + \sum_j \left( E^{(1)}(\mathbf{k}, s) - \sum_l' U_l \right) C_j \varphi_j = 0.$$

В силу (49,1) фигурная скобка обращается в нуль, и мы приходим к уравнению

$$\sum_j C_j [E^{(1)}(\mathbf{k}, s) - U'] \varphi_j = 0. \quad (49,5)$$

В силу сделанного нами допущения о слабом влиянии соседних атомов на электрон, «локализованный» у  $j$ -го атома, волновые функции  $\varphi_j$  можно считать почти не перекрывающимися, т. е. полагать

$$\int \varphi_j \varphi_h^* dV = \begin{cases} 1 & \text{при } j = h, \\ 0 & \text{при } j \neq h. \end{cases}$$

Умножая (49,5) на  $\varphi_h^*$  и интегрируя по объему кристалла, имеем

$$\sum_l \int \varphi_h^* C_l (E^{(1)}(\mathbf{k}, s) - U') \varphi_l dV = 0.$$

Выполняя интегрирование, получаем

$$C_h [E^{(1)}(\mathbf{k}, s) + \alpha] + \sum_{j \neq h} \beta(j - h) C_j = 0, \quad (49,6)$$

где введены следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= - \int \varphi_h^* U' \varphi_h dV, \\ \beta(\mathbf{j} - \mathbf{h}) &= - \int \varphi_h^* U' \varphi_{\mathbf{j}} dV. \end{aligned} \right\} \quad (49,7)$$

Интеграл, входящий в  $\beta$ , зависит от разности  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{h}$ , но не от этих величин, взятых порознь. Учитывая малую степень перекрытия волновых функций, можно в сумме величин  $\beta(\mathbf{j} - \mathbf{h})$  ограничиться членами, отвечающими соседним атомам, ближайшим к  $\mathbf{h}$ -му:

$$\sum_{\mathbf{j}} \beta(\mathbf{j} - \mathbf{h}) C_{\mathbf{j}} = \sum_{\mathbf{n}_1} \beta(\mathbf{n}_1) C_{\mathbf{n}_1 + \mathbf{h}}.$$

В последней сумме число слагаемых равно числу ближайших соседей  $\mathbf{h}$ -го атома. В частном случае кубической решетки ближайших соседей будет шесть. Кроме того, очевидно, что в этом случае  $\beta(\mathbf{n}_1) = \beta(-\mathbf{n}_1)$ .

Придавая  $\mathbf{h}$  всевозможные значения, мы приходим, таким образом, к бесконечной системе линейных алгебраических уравнений:

$$(E^{(1)}(\mathbf{k}, s) + \alpha) C_{\mathbf{h}} + \sum_{\mathbf{n}} \beta(\mathbf{n}) C_{\mathbf{h} + \mathbf{n}} = 0. \quad (49,8)$$

Решение этой системы будем пытаться искать в виде

$$C_{\mathbf{h}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{h}}. \quad (49,9)$$

Подставляя (49,9) в (49,8) и учитывая, что у атома, находящегося в кубической решетке, имеется шесть ближайших соседей, получаем

$$\begin{aligned} E^{(1)}(\mathbf{k}, s) &= -\alpha - \sum_{\mathbf{n}} \beta(\mathbf{n}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} = \\ &= -\alpha - 2\beta(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \end{aligned} \quad (49,10)$$

Соответственно волновая функция имеет вид

$$\psi = \sum C_{\mathbf{j}} \varphi_{\mathbf{j}} = \sum e^{i\mathbf{k}\mathbf{j}} \varphi_{\mathbf{j}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{j})} \varphi_{\mathbf{j}}.$$

Для  $\varphi_{\mathbf{j}}$  можно по определению написать

$$\varphi_{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{j}),$$

где индекс  $s$  означает, что мы рассматриваем электрон, находящийся в  $s$ -состоянии. Для волновой функции  $\psi$  имеем

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{j}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{j})} \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{j}). \quad (49,11)$$

Сравнивая с (48,7), получаем

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{j})} \varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{j}). \quad (49,12)$$

Функция  $u_k$  обладает требуемыми свойствами периодичности.

Перейдем теперь к обсуждению выражения для энергии электрона, определяемой величинами  $\alpha$  и  $\beta$ . Заметим прежде всего, что волновая функция  $\varphi_j$  электрона, локализованного у данного атома  $j$ , имеет узлы только в глубине атома. Вне атома она монотонно убывает. Покажем далее, что входящая в выражения  $\alpha$  и  $\beta$  величина  $U'$  отрицательна.

Действительно, поскольку потенциальная энергия электрона в кристаллической решетке  $U(\mathbf{r})$  и в изолированном атоме  $U_j$  отрицательна (электрон связан в атоме), можно записать:

$$U' = U(\mathbf{r}) - U_j = -|U(\mathbf{r})| + |U_j(\mathbf{r})|.$$

Ясно, что добавление к отдельному атому других атомов той же природы (притягивающих электрон), приводит к дополнительному увеличению связанности электрона в системе. Поэтому  $|U(\mathbf{r})| > |U_j|$ , что и доказывает наше утверждение. Из монотонности  $\varphi_k$  и  $\varphi_j$  и отрицательного знака величины  $U'$  вытекает, что оба интеграла,  $\alpha$  и  $\beta$ , определенные формулами (49,7), существенно положительны.

Итак, добавка к энергии  $s$ -состояния оказывается отрицательной, электрон в системе атомов связан сильнее, чем в отдельном атоме. При малых значениях  $k$  можно разложить  $\cos ka$  в ряд и написать

$$E(\mathbf{k}, s) = E(s) - \alpha - 6\beta + \beta a^2 k^2 = E_{\min} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) k^2 = E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (49,13)$$

где  $E_{\min}$  — постоянная, не зависящая от  $k$  величина, отвечающая минимальному значению энергии

$$E_{\min} = E(s) - \alpha - 6\beta,$$

а  $m^*$  равно

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2} \frac{1}{\left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)}. \quad (49,14)$$

Формула (49,13) показывает, что при малых  $k$  зависимость энергии электрона от  $k$  имеет такой же вид, как у свободной частицы. При этом роль массы играет эффективная масса  $m^*$ , а величину  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  естественно назвать импульсом частицы. Однако следует иметь в виду, что  $\mathbf{p}$  является не реальным, а эффективным импульсом. Это видно из того факта, что вектор  $\mathbf{k}$ , а с ним и вектор  $\mathbf{p}$ , определены лишь с точностью до

вектора обратной решетки. Поэтому величину  $p$  именуют квазиимпульсом. Подобно тому как у свободной частицы имеет место закон сохранения импульса, у связанной частицы, находящейся в периодическом поле кристалла, сохраняется постоянное значение квазиимпульса.

При больших значениях  $k$  разложение (49,13) теряет силу. При выполнении равенств

$$k_x a = \pi, \quad k_y a = \pi, \quad k_z a = \pi$$

cos  $k_i a = -1$  и энергия электрона принимает максимальное значение:

$$E\left(\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}; s\right) = E_{\max}.$$

Ход энергии  $E(\mathbf{k}, s)$  схематически изображен на рис. 42. Поскольку  $E(\mathbf{k}, s)$  зависит от трех переменных, на рис. 42 представлена зависимость энергии от  $k_x$  при фиксированных значениях  $k_y$  и  $k_z$ .

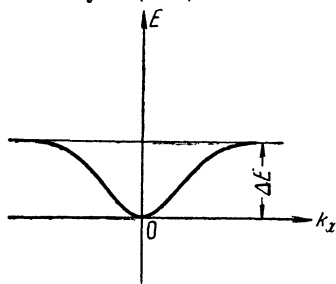


Рис. 42.

Мы видим, что из дискретного уровня энергии, отвечающего  $s$ -состоянию электрона в атоме, в кристалле возникает полоса дозволённых значений энергии. Подчеркнем, что причиной, обуславливающей образование полосы дозволённых энергий, является взаимодействие электрона, «локализованного» у данного атома с полем других атомов решетки.

Это взаимодействие снимает вырождение, которое существует в системе из  $N$  атомов и одного электрона. Поскольку электрон может быть локализован у любого из атомов, кратность вырождения весьма высока и вырожденный уровень энергии благодаря указанному взаимодействию расщепляется на множество подуровней. В том приближении, в котором волновой вектор можно считать пробегающим непрерывный ряд значений (ср. § 48), совокупность подуровней можно рассматривать как непрерывную полосу дозволённых значений энергии.

Полоса дозволённых энергий, возникающая из основного уровня энергии атома, именуется нижней энергетической зоной. Ширина нижней энергетической зоны равна  $\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = = 12\beta$ . Точно такой же расчет может быть проведен для состояний, возникающих из первого возбужденного состояния электрона в изолированном атоме. Будем считать его  $p$ -состоянием. Энергия электрона  $E(\mathbf{k}, p)$  при этом дается формулой того же типа, что и  $E(\mathbf{k}, s)$ . Однако оказывается<sup>1)</sup>, что один из интегра-

<sup>1)</sup> См. А. Вильсон, Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1941, стр. 47.

лов перекрытия [интегралы (49,7)] отрицателен, а два других положительны.

Таким образом, из уровня энергии, отвечающего  $p$ -состоянию, в изолированном атоме возникает первая возбужденная энергетическая зона электрона, движущегося в кристаллической решетке. Последующие энергетические уровни изолированного атома превращаются в соответствующие зоны в кристалле.

Условием количественной применимости приведенного расчета служит, в полном согласии с допущением 2) (в начале параграфа) требование, чтобы ширина зон была мала по сравнению с расстоянием между уровнями энергии в невозмущенном атоме. Поскольку ширина зон определяется интегралами типа (49,7), это требование эквивалентно малому перекрытию волновых функций электрона в соседних атомах.

Энергетический спектр в приближении сильно связанного электрона в кристалле имеет характер сравнительно узких полос дозволённых энергий, разделённых широкими полосами запрещённых энергий (рис. 43).

Фактически это приближение имеет место для сравнительно глубоких атомных электронов. У внешних электронов волновые функции соседних атомов перекрываются настолько сильно, что приближение сильно связанных электронов теряет смысл. Иными словами, вероятность нахождения электрона вблизи любой точки в решетке кристалла имеет почти одинаковое значение.

В этом случае вновь оказывается возможным провести расчет энергетического спектра электрона в приближении, именуемом приближением квазисвободных электронов. Именно, в нулевом приближении не будем вовсе учитывать влияние периодического поля кристаллической решетки и будем считать электрон свободным. Его волновая функция, нормированная на единицу, и энергия имеют вид

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad E^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Здесь невозмущенные состояния обычно вырождены. Это особенно легко заметить на примере кубического кристалла. В самом деле, в соответствии с ранее изложенным (см. § 48),

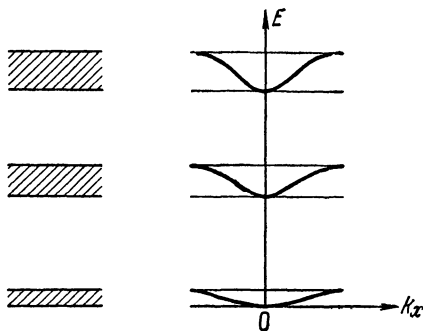


Рис. 43.

проекции вектора  $k_x, k_y, k_z$  могут принимать следующие значения:

$$k_i = \frac{2\pi}{a} l_i,$$

где  $l_i$  принимает целочисленные значения.

Таким образом, если имеется вектор  $\mathbf{k}$ , направленный по оси  $x$  и равный  $\frac{2\pi}{a} l_0$ , где  $l_0$  — некоторое целое число, то существует также ряд других векторов, имеющих тот же модуль, но различающихся своим направлением. Для нахождения возмущенной волновой функции мы должны воспользоваться теорией возмущений для вырожденных состояний. Положим

$$\psi = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}, \quad (49,15)$$

где суммирование производится по всем векторам  $\mathbf{k}$ , концы которых лежат на сфере  $|\mathbf{k}| = \text{const}$ . Для определения поправки к энергии в первом порядке по теории возмущений, согласно формуле (54,4), имеем

$$|U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} - E^{(1)}\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}| = 0, \quad (49,16)$$

где матричный элемент  $U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  равен

$$U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) dV.$$

Предположим вначале, что среди векторов  $\mathbf{k}$ , по которым ведется суммирование в (49,15) и концы которых лежат на поверхности сферы  $|\mathbf{k}| = \text{const}$ , нет векторов, удовлетворяющих соотношению

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}. \quad (49,17)$$

В этом случае все интегралы  $U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  малы, кроме диагонального матричного элемента  $U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}}$ . Это можно показать следующим образом. Матричный элемент

$$U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \int U e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} dV$$

определяется интегрированием по всему пространству кристалла. Удобно перейти к интегрированию по элементарной ячейке

$$U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \sum_{\text{по ячейкам } \tau_n} \int U e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} dV.$$

Интеграл по  $n$ -й элементарной ячейке следует преобразовать, введя переменные

$$\mathbf{r} = \mathbf{n} + \mathbf{r}',$$



где  $\mathbf{n}$  — вектор, направленный из начала координат в  $n$ -й атом ячейки. Тогда мы получим

$$\int_{\tau_n} U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} dV = e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{n}} \int_{\tau_n} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}' + \mathbf{n}) dV'.$$

Используя свойства периодичности функции  $U$ , найдем, что правая часть последнего равенства имеет вид

$$e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{n}} \int_{\tau_0} U(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}'} dV'.$$

Для матричного элемента  $U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  имеем:

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} &= \frac{1}{V} \sum_n e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{n}} \int_{\tau_0} U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} dV = \\ &= \frac{1}{V} \int_{\tau_0} U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} dV \sum_n e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{n}}. \end{aligned} \quad (49,18)$$

В последней формуле интегрирование производится по элементарной ячейке, а суммирование — по всем узлам решетки.

Сумма  $B = \sum_n e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{n}}$  при произвольных  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  обладает следующим свойством. Она равна

$$B = \sum_n e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{n}} = \begin{cases} N, & \text{если } \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}, \\ 0, & \text{если } \mathbf{k}' - \mathbf{k} \neq \mathbf{K}, \end{cases} \quad (49,19)$$

где  $N$  — число узлов в решетке.

Верхнее равенство (49,19) получается сразу после использования формулы (46,2). Нижнее соотношение можно получить, если сделать замену  $\mathbf{n}$  на  $\mathbf{n} + \boldsymbol{\alpha}$ , где  $\boldsymbol{\alpha}$  — любой вектор решетки. При больших значениях  $N$  величина  $B$  при этой подстановке изменяться не может, так как такая замена эквивалентна смещению всех узлов решетки

$$B = e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\boldsymbol{\alpha}} \sum_n e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{n}} = \sum_n e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{n}}.$$

Если  $\mathbf{k}' - \mathbf{k} \neq \mathbf{K}$ , то очевидно, что  $B = 0$ .

Мы видим теперь, что единственный отличный от нуля диагональный матричный элемент в (49,16) равен

$$U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int U(\mathbf{r}) dV = \bar{U}.$$

Величина  $\bar{U}$  представляет собой средний потенциал в пространстве решетки.

Раскрытие детерминанта (49,16) и решение уравнения приводит к единственному корню  $E^{(1)} = \bar{U}$ . В соответствии с уравнением (54,4) ч. V, коэффициенты  $C_k$  могут быть выбраны следующим образом:

$$\begin{aligned} 1) C_{k_1} &= 1, & C_{k_2} &= C_{k_3} = \dots = 0, \\ 2) C_{k_2} &= 1, & C_{k_1} &= C_{k_3} = \dots = 0 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Мы можем теперь написать выражения для волновой функции и энергии. Они имеют вид

$$\psi_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}r}, \quad E(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k}) + U_{\mathbf{k}\mathbf{k}} = E^0(\mathbf{k}) + \bar{U}.$$

Найденные формулы совпадают по форме с результатами, которые могли бы быть получены, если бы при указанном расчете мы сразу пользовались теорией возмущений без вырождения. Это происходит потому, что решением уравнения (49,16) является единственный корень  $E^{(1)} = \bar{U}$ .

Можно получить поправку во втором приближении. Воспользуемся обычным выражением теории возмущений без вырождения:

$$E(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k}) + \bar{U} + \sum_{\mathbf{k}'}' \frac{|U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}}. \quad (49,20)$$

В соответствии с (49,18) и (49,19), матричные элементы отличны от нуля только при

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K}.$$

Выражение (49,20) можно записать теперь в виде

$$E(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k}) + \bar{U} - \sum_{\mathbf{K}} \frac{|U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{K}}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{K}^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{K})}. \quad (49,21)$$

Третий член в формуле (49,21) является малой поправкой, так что расстояние между ближайшими уровнями определяется практически формулой для свободных электронов. Если, однако, в одном из членов суммы в формуле (49,21) знаменатель обращается в нуль, т. е. если при некотором  $\mathbf{K}$  имеет место равенство

$$\mathbf{k}'^2 - \mathbf{k}^2 = \mathbf{K}^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{K} = 0, \quad (49,22)$$

то эта формула теряет смысл. Поправка к энергии  $E(\mathbf{k})$  оказывается не малой, и использование теории возмущений недопустимо. Наличие больших слагаемых в (49,21) позволяет предполагать существование больших расстояний между соседними уровнями.

Соотношение (49,22) означает, что для некоторых векторов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  выполнено равенство

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}, \\ |\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|. \end{aligned} \right\} \quad (49,22')$$

Допустим, что это равенство имеет место только при одном значении  $\mathbf{K}$ , т. е. при определенном значении  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ . Это значит, что состояния электрона имеют почти равные энергии  $E(\mathbf{k})$  и  $E(\mathbf{k} + \mathbf{K})$ , т. е. являются двукратно вырожденными. В этом случае для нахождения поправки к энергии следует воспользоваться теорией возмущений для двукратно вырожденных уровней.

Таким образом, уравнение (49,16) запишется теперь в виде

$$\begin{vmatrix} \bar{U} - E^{(1)}, & U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \\ U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, & \bar{U} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (49,23)$$

Раскрывая детерминант и решая уравнение, мы найдем для поправки к энергии:

$$E^{(1)} = \bar{U} \pm U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$$

Это означает, что энергия претерпевает разрыв и что расстояние между соседними уровнями равно  $2|U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}|$ . Очевидно, что разрыв энергии происходит при одновременном выполнении равенств (49,22''). Формулы (49,22'') выражают хорошо известные условия отражения Брэгга. Они выделяют в кристалле определенное направление избирательного (селективного) отражения падающих на него лучей. Действительно, умножая верхнее равенство (49,22'') на векторы решетки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , мы убеждаемся в тождественности формул (49,22'') и (36,18) ч. IV.

Таким образом, в приближении квазисвободных электронов энергия как функция волнового вектора для кубического кристалла имеет следующий ход: с ростом  $\mathbf{k}$  она увеличивается по закону (49,21). Когда  $\mathbf{k}$  достигает значения  $k_x = k_y = k_z = \pm \frac{\pi}{a}$ , возникает брэгговское отражение. Энергия претерпевает разрыв, причем ширина запрещенной зоны равна  $2\bar{U}$ . После этого энергия вновь выражается формулой (49,21). При  $k_x = k_y = k_z = \pm \frac{2\pi}{a}$  энергия вновь претерпевает разрыв и т. д.

На рис. 44 схематически изображен энергетический спектр квазисвободного электрона.

Качественная картина энергетического спектра квазисвободного и сильно связанного электрона совпадают. Различие заключается в том, что в первом случае получаются широкие разрешенные зоны и узкие полосы запрещенных энергий, во втором

случае, наоборот, узкие дозволенные зоны и широкие полосы запрещенных энергий. В реальных кристаллах реализуются как предельные случаи сильно связанных и квазисвободных электронов, так и вся гамма промежуточных случаев. Однако во всех случаях энергетический спектр электрона в кристалле имеет характер зон дозволенных значений энергий, разделенных областями запрещенных значений энергии.

Количественный расчет формы зависимости  $E(\mathbf{k})$  для реальных кристаллов является сложной задачей. Разработан ряд приближенных методов расчета зон, изложение которых может быть найдено в специальной литературе.

В следующем параграфе нами будет показано, что общий результат, полученный в одночастичной модели, т. е. для случая

движения одного электрона в кристаллической решетке, остается в силе и в кристалле, содержащем большое число электронов. Таким образом, энергетический спектр электронов в реальных кристаллах имеет зонный характер.

Рассматривая движение электронов в периодическом поле, мы пренебрегали соб-

ственными размерами ионов, считая их узлами кристаллической решетки.

На первый взгляд кажется удивительным, что такое грубое приближение и вытекающая из него модель квазисвободных электронов является хорошим приближением к действительности.

Размеры ионов не очень малы по сравнению с расстояниями между ионами. Обычно радиус иона составляет около половины атомного радиуса.

В области пространства, занятой ионом, волновая функция электрона должна вести себя подобно волновой функции внутри атома. Электрон внутри атома имеет большую кинетическую энергию и соответственно малую длину волны. Поэтому его волновая функция испытывает осцилляции. Очевидно, что такое поведение волновой функции значительно отличается от плавного хода волновой функции квазисвободного электрона. Оказывается, однако, что если мы хотим описывать поведение волновой функции электрона в области вне иона и не интересуемся детальным ходом ее во всем пространстве, можно воспользоваться методом, подобным тому, который применяется в теории рассеяния при малых энергиях. Мы видели в § 93 ч. V, что

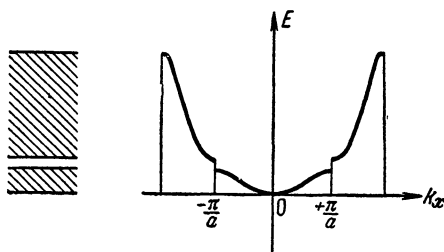


Рис. 44.

в этом случае поведение частицы вне области, где ее потенциал велик (вне ядра или атома), не зависит от ее поведения внутри этой области. Поэтому истинную волновую функцию, являющуюся решением уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U\right)\psi = E\psi,$$

можно заменить фиктивной волновой функцией  $\varphi$ , удовлетворяющей уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_{ps}\right)\varphi = E\varphi$$

с той же энергией и с измененной потенциальной энергией. Оператор  $U_{ps}$  носит название псевдопотенциала. Если построить  $U_{ps}$  так, чтобы вне области  $r < R$  он совпадал с

$$U_{ps} = U \quad \text{при} \quad r \geq R,$$

то вне иона функции  $\psi$  и  $\varphi$  удовлетворяют одному и тому же уравнению Шредингера. Подбирая соответствующим образом псевдопотенциал  $U_{ps}$ , можно добиться того, чтобы фиктивная волновая функция  $\varphi$  плавно экстраполировалась в область  $r < R$ .

Сглаженная волновая функция  $\varphi$  будет описывать движение электрона в кристалле.

Вне ионных остатков она совпадает с  $\psi$ , а действие на  $\varphi$  поля в области  $r < R$  является слабым возмущением.

Выбор псевдопотенциала не является вполне однозначной процедурой. Соответственно и  $\varphi$  могут иметь несколько различных вид.

Часто для  $\varphi$  пользуются выражением

$$\varphi = \sum a_{k'} e^{ik'r} - \sum b_{k'} \Phi_{k'}(r), \quad (49,24)$$

где  $\Phi_{k'}(r)$  — функции для внутренних состояний электрона в атоме. Эти функции сильно локализованы и при  $r > R$  фактически обращаются в нуль. Поэтому здесь  $\varphi$  совпадает с волновой функцией квазисвободной частицы. Коэффициенты можно подобрать из условия ортогональности  $\varphi$  и  $\Phi_{k'}$ .

Подставляя (49,24) в уравнение Шредингера, можно затем подобрать выражение для псевдопотенциала  $U_{ps}$ .

В свете сказанного становится ясным, почему поведение электронов в решетке достаточно успешно описывается моделью квазисвободных электронов.

В тех случаях, когда речь идет о свойствах электронов, связанных с их движением по кристаллу как целому, поведение электронов можно описывать фиктивной волновой функцией  $\varphi$ .

На эту функцию в областях  $r < R$  действует лишь слабое поле, тогда как при  $r \geq R$  она совпадает с истинной волновой функцией.

В целом  $\varphi$  обнаруживает плавный ход, изменяясь на расстояниях порядка постоянной решетки, как это и должно быть для квазисвободных частиц.

Движение электрона по решетке металла и полупроводника можно характеризовать его средней (групповой) скоростью, которая может быть найдена по общей формуле

$$\bar{v} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial (\hbar\mathbf{k})}.$$

Если подставить вместо  $E(\mathbf{k})$  энергию квазисвободного электрона, то мы приходим к формуле

$$\bar{v}_x = \frac{\hbar k_x}{m}.$$

В случае сильно связанного электрона средняя скорость имеет вид

$$\bar{v}_x = \frac{2\beta a}{\hbar} \sin k_x a.$$

Мы видим, что средняя скорость электрона отлична от нуля в обоих случаях. При этом сильно связанный электрон движется с тем меньшей средней скоростью, чем меньше  $\beta$ , т. е. чем меньше ширина зоны.

Предположим теперь, что кристалл помещен во внешнее электрическое поле напряженностью  $\mathcal{E}$ . Энергия электрона в кристалле будет равна

$$E = E(\mathbf{k}) - e\mathcal{E}r.$$

Среднее ускорение электрона

$$\bar{p} = - \frac{\partial E}{\partial r} = e\mathcal{E}$$

оказывается совпадающим с ускорением свободной частицы. Смысл этого результата легко понять, если составить выражение для баланса энергии. Средняя работа поля над электроном равна

$$e\bar{v}\mathcal{E} = \frac{e}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \mathcal{E}.$$

С другой стороны, эта же работа идет только на увеличение энергии электрона

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k} \frac{dk}{dt}.$$

Приравнявая оба выражения для работы, приходим к выражению

$$\frac{dk}{dt} = \frac{e}{\hbar} \mathcal{E}.$$

При этом мы считаем, что увеличение энергии электрона проис-

ходит в пределах данной зоны. Отсутствие у электрона потерь энергии приводит к разгону его полем. Иными словами, электрон движется по идеальной решетке без всякого сопротивления. В § 61—62 будет показано, что основным источником сопротивления служат тепловые колебания решетки, нарушающие регулярность расположения атомов в ее узлах.

### § 50. Система электронов в твердом теле<sup>1)</sup>

Мы можем теперь перейти к обсуждению свойств системы электронов в твердом теле. Число не локализованных электронов, движущихся по всему объему кристалла, может варьировать в весьма широких пределах от 0,1 до 1 на один атом.

При таких высоких плотностях критерий вырождения электронного газа [см. (2,36')]

$$\frac{V}{N} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \ll 1$$

оказывается выполненным вплоть до температур порядка 4—5 тысяч градусов. Это означает, что при такой высокой плотности электроны всегда образуют вырожденный ферми-газ.

Если, однако, обратиться к сравнению кинетической энергии вырожденного ферми-газа с его энергией кулоновского взаимодействия, то, как показано в § 79 ч. III, это отношение

$$\frac{\epsilon_{\max}}{\left(\frac{e^2}{r}\right)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V}\right)^{2/3} : \frac{e^2}{\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}} \simeq \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \left(\frac{\hbar^2}{e^2 m}\right) \sim 1$$

при

$$\frac{N}{V} \sim 10^{23}.$$

Таким образом, кулоновское взаимодействие между электронами в металле является сильным и следовало бы говорить об электронной жидкости, а не об электронном газе, заполняющем металл. Однако, поскольку эта жидкость образована электронами, движущимися на фоне положительно заряженных ионов, в действительности еще правильнее говорить о плазме, заполняющей объем твердого тела. Важнейшим отличием плазмы твердого тела от газовой плазмы является то, что она является вырожденной и квантовые эффекты в ней играют важную роль. Тем не менее, как мы сейчас в этом убедимся, важнейшие свойства квантовой вырожденной и классической плазмы оказываются близкими. Это по крайней мере относится к свойствам экранировки и существованию плазменных волн. Чтобы не

<sup>1)</sup> См. Д. Займан, Принципы теории твердого тела, «Мир», 1966.