

7.2. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Любое твердое тело состоит из атомов, т. е. представляет собой совокупность ядер и электронов. В кристаллических твердых телах ядра атомов располагаются в узлах кристаллической решетки, обладающей пространственной периодичностью. В аморфных телах расположение ядер более или менее случайно.

Стационарное состояние всех частиц описывается *уравнением Шредингера*

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (7.3)$$

где \hat{H} — гамильтониан всей совокупности частиц, т. е. гамильтониан твердого тела, Ψ — собственная волновая функция, E — энергия твердого тела. Обозначим через $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ — радиусы-векторы электронов, а через $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots$ — радиусы-векторы ядер. Пусть M_κ — масса ядра атома вида κ , m — масса электрона.

Гамильтониан системы частиц

$$\hat{H} = \hat{K} + U, \quad (7.4)$$

где \hat{K} — оператор кинетической энергии этой системы, U — ее потенциальная энергия.

Оператор кинетической энергии для рассматриваемого твердого тела

$$\hat{K} = - \left(\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_\kappa \frac{\hbar^2}{2M_\kappa} \Delta_\kappa \right). \quad (7.5)$$

Здесь $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ — оператор Лапласа для i -й частицы. Первый член в (7.5) представляет собой оператор кинетической энергии электронов, второй — ядер.

Потенциальная энергия совокупности частиц, составляющих твердое тело, складывается из энергий попарного взаимодействия электронов с электронами и ядер с ядрами и электронов с ядрами:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_\kappa \sum_{l \neq \kappa} \frac{Z_\kappa Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\kappa - \vec{R}_l|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_\kappa \frac{Z_\kappa e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\kappa|}. \quad (7.6)$$

Первые два члена в (7.6) представляют энергию кулоновского отталкивания электронов и ядер, соответственно, а третий член — энергию притяжения электронов к ядрам.

Таким образом, уравнение Шредингера запишется в виде

$$\left[-\left(\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{\kappa} \frac{\hbar^2}{2M_{\kappa}} \Delta_{\kappa} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \sum_{l \neq \kappa} \frac{Z_{\kappa} Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\kappa} - \vec{R}_l|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa} \frac{Z_{\kappa} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\kappa}|} \right] \Psi = E \Psi. \quad (7.7)$$

Волновая функция, входящая в уравнение (7.7), зависит от координат всех частиц, т. е.

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N). \quad (7.8)$$

Если на эту волновую функцию наложить ограничения, вытекающие из ее физического смысла (конечность, однозначность, непрерывность), то уравнение Шредингера (7.7) будет иметь решение не при любых значениях энергии E , а только при некоторых. Эти значения E , являющиеся решением уравнения (7.7), определяют уровни энергии (энергетический спектр) твердого тела.

Однако из-за огромного числа независимых переменных уравнение (7.7) в настоящее время не может быть решено в общем виде. Для отыскания приближенного решения прибегают к ряду упрощающих предположений.

Во-первых, обратим внимание на то, что из-за большого различия масс ядер и электронов ($M_{\kappa} \gg m$) характер движения этих частиц существенно отличен. Ядра в кристаллах совершают колебания относительно некоторых положений равновесия. Электроны же участвуют в поступательно-вращательном движении. При этом их скорость много больше скорости ядер. Каждое изменение положения ядер приводит к практически мгновенному установлению нового пространственного распределения электронов. При медленном движении ядра электроны увлекаются за ядром, в результате чего сохраняется целостность атома. В то же время, в силу инверсионности, ядро не следует за движением каждого электрона. Оно движется в усредненном поле всех электронов.

Приближение, учитывающее различный характер движения ядер и электронов, получило название *адиабатического приближения* или *приближения Борна — Оппенгеймера*. Самое грубое допущение должно состоять в том, что ядра покоятся. В этом случае радиусы-векторы ядер $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ уже не являются переменными, а представляют собой фиксированные ко-

ординаты узлов решетки: $\vec{R}_{01}, \vec{R}_{02}, \dots, \vec{R}_{0N}$. С учетом этого предположения уравнение Шредингера существенно упрощается. Действительно, если ядра атомов покоятся, то кинетическая энергия ядер обращается в нуль. Потенциальная энергия взаимодействия ядер становится некоторой константой, т. е.

$$\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \sum_{l \neq \kappa} \frac{Z_{\kappa} Z_l e^2}{4 \pi \epsilon_0 |\vec{R}_{\kappa} - \vec{R}_l|} = \text{const.} \quad (7.9)$$

Выбором начала отсчета энергии ее можно обратить в нуль. С учетом этого уравнение Шредингера принимает вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa} \frac{Z_{\kappa} e^2}{4 \pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{0\kappa}|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (7.10)$$

Оно описывает движение электронов в поле покоящихся ядер. Здесь энергия электронов E_e и их волновая функция Ψ_e зависят от координат покоящихся ядер $R_{0\kappa}$ лишь параметрически. Координаты $R_{0\kappa}$ уже входят в уравнение (7.10) не в качестве переменных, а в виде параметров, выбор которых влияет на значение энергии твердого тела E_e и на волновую функцию Ψ_e :

$$\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_{01}, \vec{R}_{02}, \dots, \vec{R}_{0N}). \quad (7.11)$$

Несмотря на значительные упрощения, уравнение Шредингера (7.10) решить невозможно. Поэтому используются дополнительные приближения. Одним из них является так называемая *валентная аппроксимация*. Считается, что все электроны внутренних оболочек атома образуют вместе с ядром покоящийся атомный остаток (т. е. ион) и уравнение (7.10) записывается лишь для валентных электронов, которые движутся в некотором результирующем поле неподвижных ионов. Но и в этом случае требуется решить задачу многих частиц, что не удается сделать.

7.3. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В рамках адиабатического приближения и валентной аппроксимации волновая функция системы остается зависящей от координат всех валентных электронов. Поскольку последние взаимодействуют между собой, переменные в уравнении Шредингера (7.10) не разделяются. Поэтому для решения задачи требуются дальнейшие приближения.