

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.

Многоэлектронная задача может быть сведена к одноэлектронной. Обычно для этого используется *метод Хартри—Фока*, основная идея которого заключается в замене потенциальной энергии взаимодействия электронов

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

в уравнении (7.10) потенциальной энергией вида $\sum_i \mathcal{U}_i(\vec{r}_i)$, представляющей собой энергию взаимодействия i -го электрона с некоторым эффективным полем, в котором каждый электрон движется независимо. Это эффективное поле характеризует действие всех остальных электронов на i -й электрон.

Косвенно оно зависит и от движения i -го электрона, т. к. этот электрон оказывает воздействие на движение всех остальных электронов.

Предполагая, что такое поле найдено, перепишем уравнение (7.10) в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_i \mathcal{U}_i(\vec{r}_i) + \sum_i U_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (7.12)$$

или

$$\left\{ \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \mathcal{U}_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \right] \right\} \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (7.13)$$

Здесь через $U_i(\vec{r}_i)$ обозначена потенциальная энергия i -го электрона в поле всех ядер $-\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \frac{Z_{\kappa} e^2}{4 \pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{0\kappa}|}$. Под зна-

ком суммы в (7.13) стоит гамильтониан i -го электрона:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \mathcal{U}_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i). \quad (7.14)$$

Таким образом, уравнение Шредингера можно записать

$$\hat{H} \Psi_e = \left(\sum_i \hat{H}_i \right) \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (7.15)$$

Поскольку теперь гамильтониан не содержит энергии взаимодействия электронов и представляет собой сумму гамильтонианов отдельных электронов, решением уравнения (7.15) является произведение одноэлектронных функций

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (7.16)$$

Каждая функция $\psi_i(\vec{r}_i)$ удовлетворяет одноэлектронному уравнению Шредингера

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i, \quad (7.17)$$

в котором взаимодействие i -го электрона с остальными описывается потенциалом $U_i(\vec{r}_i)$.

Таким образом, введение эффективного поля позволяет свести многоэлектронное уравнение к системе одноэлектронных. При этом энергия системы

$$E_e = \sum_i E_i. \quad (7.18)$$

Хотя волновая функция (7.16) и является решением уравнения Шредингера для кристалла, она не удовлетворяет принципу Паули.

Согласно принципу Паули, в одном квантовом состоянии, характеризуемом волновой функцией ψ_i , не может находиться более двух электронов с разной ориентацией спинов. Удовлетворяющая этому условию полная волновая функция системы должна быть антисимметричной, т. е. при перемене местами двух электронов (перестановке их координат и проекции спина) она должна менять знак. Функция $\prod \psi_i(\vec{r}_i)$ этому условию не удовлетворяет. Антисимметричную волновую функцию записывают в виде *определителя Слэтера*:

$$\Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{q}_1), \psi_1(\vec{q}_2), \dots, \psi_1(\vec{q}_N) \\ \psi_2(\vec{q}_1), \psi_2(\vec{q}_2), \dots, \psi_2(\vec{q}_N) \\ \dots \\ \psi_N(\vec{q}_1), \psi_N(\vec{q}_2), \dots, \psi_N(\vec{q}_N) \end{vmatrix} \quad (7.19)$$

где N — число электронов, а через \vec{q}_i обозначен набор трех пространственных координат и проекции спина. Множитель $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ обеспечивает нормировку функции Ψ_e . Антисимметричные свойства функции (7.19) вытекают из свойств определителя.

Вернемся теперь к вопросу о выборе эффективного поля $U_i(\vec{r}_i)$. Это поле должно выбираться так, чтобы наилучшим образом описывать усредненное действие на каждый электрон всех остальных электронов. Чтобы определить $U_i(\vec{r}_i)$, надо знать все волновые функции $\psi_i(\vec{r}_i)$, найти которые можно, только зная $U_i(\vec{r}_i)$. Таким образом, расчет должен быть *самосогла-*

сованным. Поэтому эффективное поле $U_i(\vec{r}_i)$ часто называют *самосогласованным полем*. Для его нахождения используют вариационные методы. Однако решение получающейся при этом системы интегродифференциальных уравнений Хартри—Фока чрезвычайно сложно.

Обозначим потенциальную энергию электрона в кристалле через функцию $V(\vec{r})$:

$$V(\vec{r}) = \bar{U}(\vec{r}) + U(\vec{r}). \quad (7.20)$$

С учетом этого запишем уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (7.21)$$

Поскольку в кристалле атомы расположены в пространстве строго периодически, полный потенциал кристалла $V(\vec{r})$ будет обладать трехмерной периодичностью. Точный вид периодического потенциала $V(\vec{r})$ неизвестен, хотя для некоторых диэлектриков и металлов $V(\vec{r})$ может быть вычислен достаточно надежно. К счастью, оказалось, что для получения фундаментальных результатов теории можно и не знать точного вида потенциала $V(\vec{r})$. Важно лишь знать, что $V(\vec{r})$ является периодической функцией и ее период совпадает с периодом кристаллической решетки.

7.4. ФУНКЦИИ БЛОХА

Ф. Блохом было доказано, что волновые функции, являющиеся решениями одноэлектронного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом, имеющим период решетки, представляют собой плоские волны, модулированные некоторой функцией с периодичностью решетки, т. е.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (7.22)$$

Здесь $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ некоторая периодическая функция с периодом решетки, зависящая от величины *волнового вектора* \vec{k} .

Запишем условия периодичности потенциальной энергии электрона в кристалле:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{n}), \quad (7.23)$$

где вектор \vec{n} :

$$\vec{n} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}. \quad (7.24)$$