сованным. Поэтому эффективное поле $\tilde{U}_i(\vec{r}_i)$ 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 $V(\vec{r})$:

$$V(\vec{r}) = \tilde{U}(r) + U(r). \tag{7.20}$$

С учетом этого запишем уравнение Шредингера

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

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.

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

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:

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

где вектор $\vec{n}$:

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

В (7.24) $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ — векторы единичных трансляций; n_1, n_2, n_3 — произвольные числа. При смещении кристалла на вектор $\vec{n}$ он совмещается сам с собой. Из условия трансляционной симметрии следует, что волновая функция электрона $\psi(\vec{r})$ отличается от волновой функции $\psi(\vec{r}+\vec{n})$ некоторым постоянным множителем, т. е.

$$\psi(\vec{r}+\vec{n})=C\psi(\vec{r}). \qquad (7.25)$$

Из условия нормировки следует, что

$$|C|^2=1 \qquad (7.26)$$

Условию (7.26) можно удовлетворить, если положить

$$C=e^{i\vec{\kappa}\vec{n}}. \qquad (7.27)$$

Действительно,

$$|C|^2=|e^{i\vec{\kappa}\vec{n}}|^2=|\cos\kappa n+i\sin\kappa n|^2=\cos^2\kappa n+\sin^2\kappa n=1.$$

В выражении (7.27) $\vec{\kappa}$ представляет собой волновой вектор, характеризующий квантовое состояние электрона в кристалле. Естественно, что показатель степени экспоненты должен быть безразмерной величиной. Поскольку $\vec{n}$ имеет размерность длины, $\vec{\kappa}$ должен иметь размерность, обратную длине, т. е. см$^{-1}$. Модуль вектора $\vec{\kappa}$ называется волновым числом. Его физический смысл — число длин волн, укладывающихся на отрезке 2π:

$$|\vec{\kappa}|=\kappa=2\pi/\lambda. \qquad (7.28)$$

С учетом (7.27) перепишем (7.25) в виде

$$\psi(\vec{r}+\vec{n})=e^{i\vec{\kappa}\vec{n}}\psi(\vec{r}) \qquad (7.29)$$

или

$$\psi(\vec{r})=e^{-i\vec{\kappa}\vec{n}}\psi(\vec{r}+\vec{n})=U_{\vec{\kappa}}(\vec{r})e^{i\vec{\kappa}\vec{r}}. \qquad (7.30)$$

Здесь через $U_{\vec{\kappa}}(\vec{r})$ обозначена функция

$$U_{\vec{\kappa}}(\vec{r})=e^{-i\vec{\kappa}(\vec{r}+\vec{n})}\psi(\vec{r}+\vec{n}), \qquad (7.31)$$

являющаяся периодической с периодом решетки. В силу (7.29) и (7.31) имеем

$$U_{\vec{\kappa}}(\vec{r}+\vec{n}')=e^{-i\vec{\kappa}(\vec{r}+\vec{n}+\vec{n}')}\psi(\vec{r}+\vec{n}+\vec{n}')=$$

$$=e^{-i\vec{\kappa}(\vec{r}+\vec{n}+\vec{n}')}e^{i\vec{\kappa}\vec{n}'}\psi(\vec{r}+\vec{n})=e^{-i\vec{\kappa}(\vec{r}+\vec{n})}\psi(\vec{r}+\vec{n})=U_{\vec{\kappa}}(\vec{r}).$$

Таким образом, действительно, волновая функция электрона в кристалле представляет собой бегущую волну $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, модулированную периодической функцией $U_{\vec{k}}(\vec{r})$, имеющей период решетки и зависящей от волнового вектора $\vec{k}$. Функция $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, определяемая выражением (7.22), получила название *функции Блоха.* От волнового вектора $\vec{k}$ зависит также и энергия электрона. Конкретный вид этой зависимости может быть найден при решении уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})=E(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \qquad (7.32)$$

Нахождение зависимости $E(\vec{k})$ является одной из важнейших задач физики твердого тела.

7.5. СВОЙСТВА ВОЛНОВОГО ВЕКТОРА ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛЕ. ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Введенный при обсуждении функций Блоха волновой вектор играет в задаче о движении электрона в периодическом поле кристалла такую же роль, какую играет волновой вектор в задаче о движении свободного электрона. Состояние свободно движущегося электрона характеризуется энергией E и импульсом $\vec{p}$. При этом

$$E=\frac{p^2}{2m}. \qquad (7.33)$$

Этому электрону соответствует волна де Бройля с длиной

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv}, \qquad (7.34)$$

где v — скорость электрона. Учитывая, что $|\vec{k}|=\frac{2\pi}{\lambda}$, перепишем (7.34) в виде

$$\vec{p}=\hbar\cdot\vec{k}, \qquad (7.35)$$

где $\hbar=\frac{h}{2\pi}$. Видим, что волновой вектор пропорционален импульсу электрона.

Энергия свободного электрона связана с $\vec{k}$ соотношением

$$E=\frac{\hbar^2\cdot k^2}{2m}. \qquad (7.36)$$