

Выражение (3.6) лишь по внешнему виду напоминает температурную зависимость подвижности ионов, и отсюда название — перескоковый механизм. В действительности же экспоненциальная зависимость подвижности в данном случае связана с вероятностью образования (по соседству) достаточно глубокой потенциальной ямы, и  $\mathcal{E}_\Pi$  — энергия, необходимая для образования этой ямы (а не высота потенциального горба).

В заключение заметим, что локализованные состояния полярона могут «застревать» вблизи какого-либо дефекта решетки; такой связанный полярон вполне аналогичен локализованному вблизи дефекта электрону.

Ясно, что приведенные выше рассуждения о том, что скорости движения электронов во много раз больше, чем скорости движения ионов, совершенно неприменимы к полярону, который движется как одно целое [9].

Корреляцией в движении электронов и ионов объясняются такие важные явления, как сверхпроводимость, *безызлучательные переходы* и др. Рассмотрение этих вопросов выходит, однако, за пределы настоящей книги.

Таким образом, адиабатическое приближение приводит к потере целого ряда важнейших физических явлений и тем не менее не устраняет основной трудности в решении задачи, остающейся по-прежнему задачей многих тел.

Следующее решающее упрощение и одновременно схематизация ведет к сведению задачи о движении многих электронов к одноэлектронному приближению.

### 3.2. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Переход от многоэлектронной к одноэлектронной задаче достигается тем, что в уравнении (3.5) двойная сумма

$\sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$  заменяется членом вида  $\sum U'(\mathbf{r}_i)$ , т. е. мгновенное

взаимодействие электрона со всеми остальными заменяется суммой потенциальных членов, каждый из которых описывает энергию одного из электронов в усредненном поле всех остальных. Если предположить, что заряд каждого электрона «размазан» по всему пространству с плотностью  $e |\psi(\mathbf{r})|^2$ , можно показать, что

$$U'(\mathbf{r}_i) \approx e^2 \sum_{k'}' \int \frac{|\Psi_{k'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{v}', \quad (3.7)$$

где суммирование проводится по всем электронам, кроме данного ( $i$ -го).

Выражение (3.7) носит название потенциала Хартри; этот потенциал нужно добавить к потенциалу атомных остатков  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  в (3.5). Теперь уже движение всех электронов независимо, и мы, следовательно, можем представить волновую функцию всех электронов в виде произведения одноэлектронных функций:

$$\Psi_n = \prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad \text{иск. } \psi_i - \text{выр. в}$$

при этом уравнение (3.5) распадается на  $N$  независимых одинаковых уравнений для каждого из электронов:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i + U(\mathbf{r}_i) \psi_i = \mathcal{E}_i \psi_i, \quad (3.8)$$

где  $U = U(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) + U'(\mathbf{r}_i)$  и  $\mathcal{E}_i$  — собственное значение энергии  $i$ -го электрона ( $\mathcal{E}_n = \sum \mathcal{E}_i$ ).

Далее мы предположим, что ядра совершают малые колебания около равновесных положений, и заменим  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  на  $U_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha 0})$ ; при этих условиях  $U$  будет попросту периодическим потенциалом решетки \*), так как электронная плотность должна соответствовать симметрии распределения ядер.

Таким образом, мы свели задачу к движению электронов в периодическом поле  $U(\mathbf{r})$  \*\*). К сожалению, нахождение конкретного вида этого периодического потенциала представляет весьма большие трудности. Не говоря о суммировании поля всех атомных остатков в данной точке, остановимся коротко на вычислении  $U'(\mathbf{r})$ . В выражение (3.7) входит волновая функция  $\psi(\mathbf{r}')$ , которую мы можем узнать только в результате решения уравнения (3.8). Таким образом, задача должна решаться методом последовательных приближений: выбирается некоторый потенциал  $U'$  и находится соответствующая функция  $\psi_{U'}$ , которая подставляется в (3.7), и таким образом, находится лучшее выражение для потенциала, затем снова находится  $\psi_{U'}$ , и так до тех пор, пока решение не оказывается «самосогласованным», т. е. полученный потенциал не совпадает, по крайней мере приближенно, с заложенным в уравнение (3.8). Так как указанная процедура связана с чрезвычайно большими

\*) В дальнейшем колебания ядер учитываются как малое возмущение, вызывающее рассеяние электронов.

\*\*) В дальнейшем индекс  $i$  за ненадобностью будем опускать.

вычислительными трудностями, то зонная структура рассчитывалась описанным выше методом в очень небольшом числе случаев; обычно пользуются одним из четырех приближенных методов (см. ниже).

Приведенные выше рассуждения для обоснования выражения (3.7) самосогласованного потенциала не вполне строгие. В действительности электроны представляют собой не облака зарядов, размазанные по всему пространству, а являются точечными зарядами и их правильные волновые функции должны быть таковы, что вероятность найти два электрона близко друг от друга должна быть много меньше, чем в предположении о независимом их движении. Это вытекает из их кулоновского отталкивания и из принципа Паули или из антисимметричности полной волновой функции системы электронов [9]. Таким образом, если, вводя адиабатическое приближение, мы абстрагируемся от корреляции движения электронов и ядер, то вводя одноэлектронное приближение, мы отвлекаемся от корреляции в движении электронов и опять-таки от нашего внимания при этом ускользает целый ряд явлений, связанных с коррелированным движением электронов:

— дырочная проводимость, представляющая собой коллективное эстафетное движение электронов в почти заполненной зоне \*),

— экситонные движения, которые можно рассматривать либо как эстафетное перемещение электронного возбуждения, либо как коллективное перемещение электрона и дырки.

Перейдем к конкретному рассмотрению отдельных методов анализа зонной структуры.

На рис. 3.1, а представлен примерно ход периодического потенциала вдоль одного из кристаллографических направлений ковалентного кристалла, на рис. 3.1, б дана аналогичная картина для кристалла с ионной связью. Как видно из этих рисунков, в обоих случаях ход потенциала слишком сложен для того, чтобы его можно было выразить простой аналитической функцией. Даже если предположить тем не менее, что потенциал точно известен (что в действительности никогда не имеет места) и что вид его можно выразить

---

\*) Строгое обоснование введения дырок можно провести лишь при корректном решении многоэлектронной задачи. В одноэлектронном приближении дырки вводятся «на глаз» без серьезного обоснования.

простой аналитической функцией и подставить в уравнение Шредингера (3.8) для одноэлектронного приближения, то точное решение последнего оказывается все же слишком сложной задачей. Поэтому был разработан ряд приближенных методов решения. При этом оказалось, что некоторые основные закономерности, связанные с периодичностью потенциала, всегда сохраняются независимо от конкретного вида потенциала и метода приближенного решения задачи.

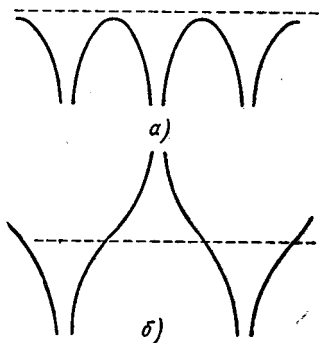


Рис. 3.1. Схема периодического потенциала:  
*a* — в ковалентном кристалле, *b* — в ионном кристалле.

Волновая функция электрона в периодическом поле представляет собой плоскую волну с модулированной амплитудой, причем период модуляций пропорционален периоду решетки \*). В зависимости от условий на границах кристалла это может быть бегущая плоская волна

$$\psi = u(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \nu t)} \quad (3.9)$$

или стоячая волна

$$\psi = u(\mathbf{r}) e^{2\pi i\nu t} \sin 2\pi\mathbf{k}\mathbf{r}. \quad (3.10)$$

Однако в обоих случаях  $u(\mathbf{r})$  — периодическая функция с периодом решетки \*\*)

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{g}(\mathbf{n})) = u(\mathbf{r}),$$

где

$$\mathbf{g}(\mathbf{n}) = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (3.11)$$

\*) Эта теорема, впервые доказанная Блохом, носит его имя. Период модуляции амплитуды может быть равен периоду решетки или в целое число раз меньше него.

\*\*) Или с периодом, меньшим периода решетки в целое число раз.

$a_1, a_2, a_3$  — базисные векторы решетки и  $n_1, n_2, n_3$  — любые целые числа.

Энергетический спектр электрона всегда состоит из чередующихся полос разрешенных и запрещенных значений энергии; на верхней и нижней границе каждой полосы скорость электрона обращается в нуль, а в промежутке достигает максимального значения.

Эти две особенности волновых функций вытекают из периодичности потенциала (иными словами, трансляционной симметрии кристалла): в идентичных точках прямого и обратного пространства плотность электронного облака и зависимость энергии от волнового вектора должны быть одинаковы.

Но обычно кристаллическая решетка обладает, кроме трансляционной, еще целым рядом элементов симметрии группы вращений. Использование этого обстоятельства позволяет сделать ряд очень важных предсказаний и значительно уменьшить число необходимых вычислений. Поэтому во всех описанных ниже методах применяется теория групп для учета и использования симметрии кристалла.

### 3.3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В этом методе за исходные (т. е. нулевое приближение) берутся функции свободного электрона, а затем периодический потенциал учитывается как малое возмущение; поэтому мы вначале рассмотрим волновые функции и энергию свободных электронов.

**Модель свободных электронов Зоммерфельда.** Простейшее приближение состоит в пренебрежении в уравнении (3.5) всеми членами, за исключением кинетической энергии. В этом случае оно принимает вид

$$\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (3.12)$$

и решение его имеет вид

$$\Psi = \prod_i \varphi_i(\mathbf{r}_i). \quad (3.13)$$

Здесь волновые функции отдельных электронов — плоские