

**Уравнение плоской гармонической волны, распространяющейся в направлении оси  $ox$  в однородной изотропной среде, имеет вид:**

$$\xi(x, t) = \xi_0 \cos(\omega t - kx) \quad (1)$$

**Уравнение плоской гармонической волны, распространяющейся в произвольном направлении, имеет вид:**

$$\xi(\vec{r}, t) = \xi_0 \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r}) \quad (2)$$

где  $\vec{k}$  – волновой вектор;  $\vec{r}$  – радиус-вектор равновесного положения рассматриваемой частицы.

Функция  $\varphi(x, y, z, t) = \omega t - \vec{k}\vec{r}$  называется **фазой волны**, а функция  $\varphi_0(x, y, z) = \vec{k}\vec{r}$  – **начальной фазой волны**.

На рисунке 1 показан график зависимости  $\xi$  от  $t$  при некоторой фиксированной координате  $x$  и график зависимости  $\xi$  от  $x$  при некотором фиксированном времени  $t$ .

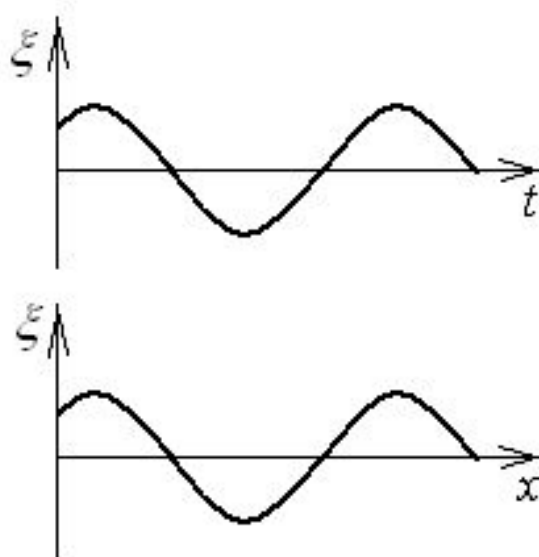


Рис. 1

## Формула Эйлера и ее геометрический смысл

Формула Эйлера:

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (3)$$

где  $i$  – мнимая единица ( $i^2 = -1$ ).

$\cos \varphi = \operatorname{Re} \{ e^{i\varphi} \}$ , тогда

$$\xi(x, t) = \xi_0 \cos(\omega t - kx) \quad \Leftrightarrow \quad \xi(x, t) = \xi_0 e^{i(\omega t - kx)}$$

На рисунке 2 представлен геометрический смысл формулы Эйлера.

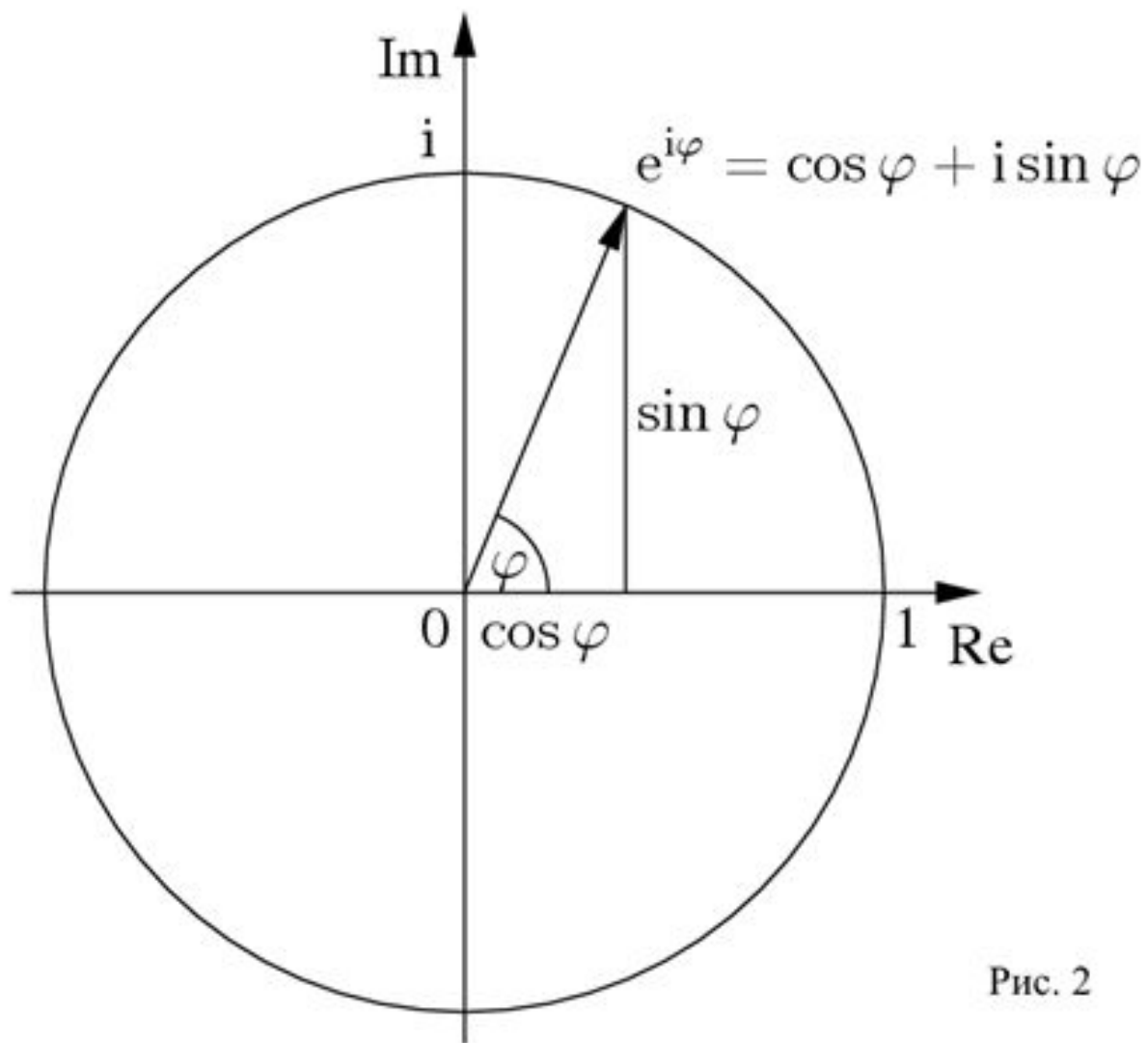


Рис. 2

## Уравнение Шредингера. Волновая функция

Состояние микрочастицы в квантовой механике характеризуется так называемой волновой функцией (функцией состояния), обозначаемой буквой  $\Psi$  (пси).  $\Psi$  – комплексная функция координат и времени,  $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ .

Вид волновой функции получается из решения уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(x, y, z, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \text{оператор Лапласа, } m -$$

масса частицы,  $U(x, y, z, t)$  – потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется. Если  $U$  явно не зависит от времени, то она имеет смысл потенциальной энергии  $U = U(x, y, z)$ .



Уравнение Шредингера является основным уравнением нерелятивистской квантовой механики. Оно не может быть выведено из других соотношений и его следует рассматривать как основное исходное предположение, справедливость которого доказывается тем, что вытекающие из него следствия самым точным образом согласуются с экспериментом, что придает ему характер закона природы. Уравнение (4) справедливо для любой частицы со спином, равным нулю, движущейся с малой (по сравнению со скоростью света) скоростью, то есть  $v \ll c$ .

Волновая функция должна быть однозначной, конечной, непрерывной и иметь непрерывную и конечную производную. Совокупность этих требований носит название *стандартных условий*.

Уравнение Шредингера имеет решения, удовлетворяющие стандартным условиям, лишь при некоторых избранных значениях параметра  $E$  (т.е. энергии). Эти избранные значения называются *собственными значениями энергии*. Решения, соответствующие собственным значениям  $E$ , называются *собственными функциями* частицы. Совокупность собственных значений называется *энергетическим спектром*. Он может быть дискретным или сплошным. В случае дискретного спектра собственные значения и собственные функции можно пронумеровать:

$$\begin{aligned} E_1, E_2, \dots E_n, \dots \\ \Psi_1, \Psi_2, \dots \Psi_n, \dots \end{aligned}$$

Нахождение собственных значений энергии и собственных функций частиц является основной задачей квантовой механики.

Интерпретацию смысла волновой функции дал М. Борн в 1926 г. Согласно Борну квадрат модуля волновой функции дает плотность вероятности нахождения частицы в соответствующей области пространства.

$$\frac{dW}{dV} = |\Psi|^2 = \Psi\Psi^* \quad (5)$$

В соответствии с этим для волновой функции должно выполняться *условие нормировки*:

$$W = \int_V dW = \int_V |\Psi|^2 dV = \int_V \Psi\Psi^* dV = 1 \quad (6)$$

Физический смысл нормированности функции  $\Psi$  заключается в том, что микрочастица находится в пределах заданной области пространства, описываемой волновой функцией, с вероятностью, равной 1.



С учетом эквивалентности уравнений в случае плоской волны

$$\xi(x, t) = \xi_0 \cos(\omega t - kx) \Leftrightarrow \xi(x, t) = \xi_0 e^{i(\omega t - kx)}$$

собственная функция плоской волны де Бройля для свободной частицы ( $U=0$ )

$$\Psi(x, t) = \left| \Psi_0 \cos(\omega t - kx) \right| \Leftrightarrow \Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-i(\omega t - kx)} \quad (7)$$

В квантовой механике показатель экспоненты берут со знаком минус, но поскольку физическим смыслом обладает только  $|\Psi|^2$ , то это несущественно.

Так как  $\omega = E/\hbar$ ,  $k = 2\pi/\lambda = p/\hbar$ , то волновая функция имеет вид

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} (Et - px)} \quad (8)$$

С учетом взаимосвязи между энергией  $E$  и импульсом  $p$  ( $E = p^2/2m$ ) получим уравнение, совпадающее с (4) для случая свободной частицы ( $U=0$ ):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (9)$$

Частным решением уравнения (9) при условии, что свободная частица движется в вдоль оси  $x$  в отсутствии внешних полей ( $U=0$ ), является выражение вида ( $\Psi_0=const, k=const$ )

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{ikx} \quad (10)$$

Соответствующее собственное значение энергии примет вид

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (11)$$

Если силовое поле, в котором движется частица, стационарно, то есть  $U \neq 0$ , но при этом  $U = U(x, y, z)$  не зависит явно от времени и имеет смысл потенциальной энергии, то уравнение (4) переходит в уравнение Шредингера для стационарных состояний:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(x, y, z) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (12)$$

Волновая функция в этом случае может быть представлена в виде произведения двух функций, одна из которых является функцией только координат, а вторая – только времени, причем зависимость от времени

выражается множителем  $e^{-i\omega t} = e^{-i(E/\hbar)t}$ .



Тогда с учетом, что  $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-i(E/\hbar)t}$

получим уравнение Шредингера для **стационарных состояний**

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0 \quad (13)$$

В уравнении (13)  $E$  – полная энергия частицы, а волновая функция  $\psi$  при этом является функцией только координат  $\psi = \psi(x, y, z)$ . Значения энергии, удовлетворяющие условию регулярности волновой функции (конечная, однозначная, непрерывная вместе со своими производными) называются **собственными значениями энергии**, а соответствующие волновые функции – **собственными волновыми функциями**. Собственные значения энергии могут образовывать как непрерывный, так и дискретный ряд (спектр) значений.

Например, собственные значения энергии частицы в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2 \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (14)$$

Энергетический спектр, как следует из (14), является дискретным. При этом расстояние между соседними энергетическими уровнями не является постоянным, а увеличивается с увеличением номера энергетического уровня. Собственные функции частицы в этом случае имеют вид

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{\pi nx}{l}\right) \quad (15)$$

Графики собственных функций частицы  $\Psi_n(x)$  и плотности вероятности ее обнаружения  $\Psi \cdot \Psi^*$  в зависимости от координаты  $x$  на различных расстояниях от стенок ямы показаны на рисунке 3 для  $n=1, n=2, n=3$  и  $n=4$ .

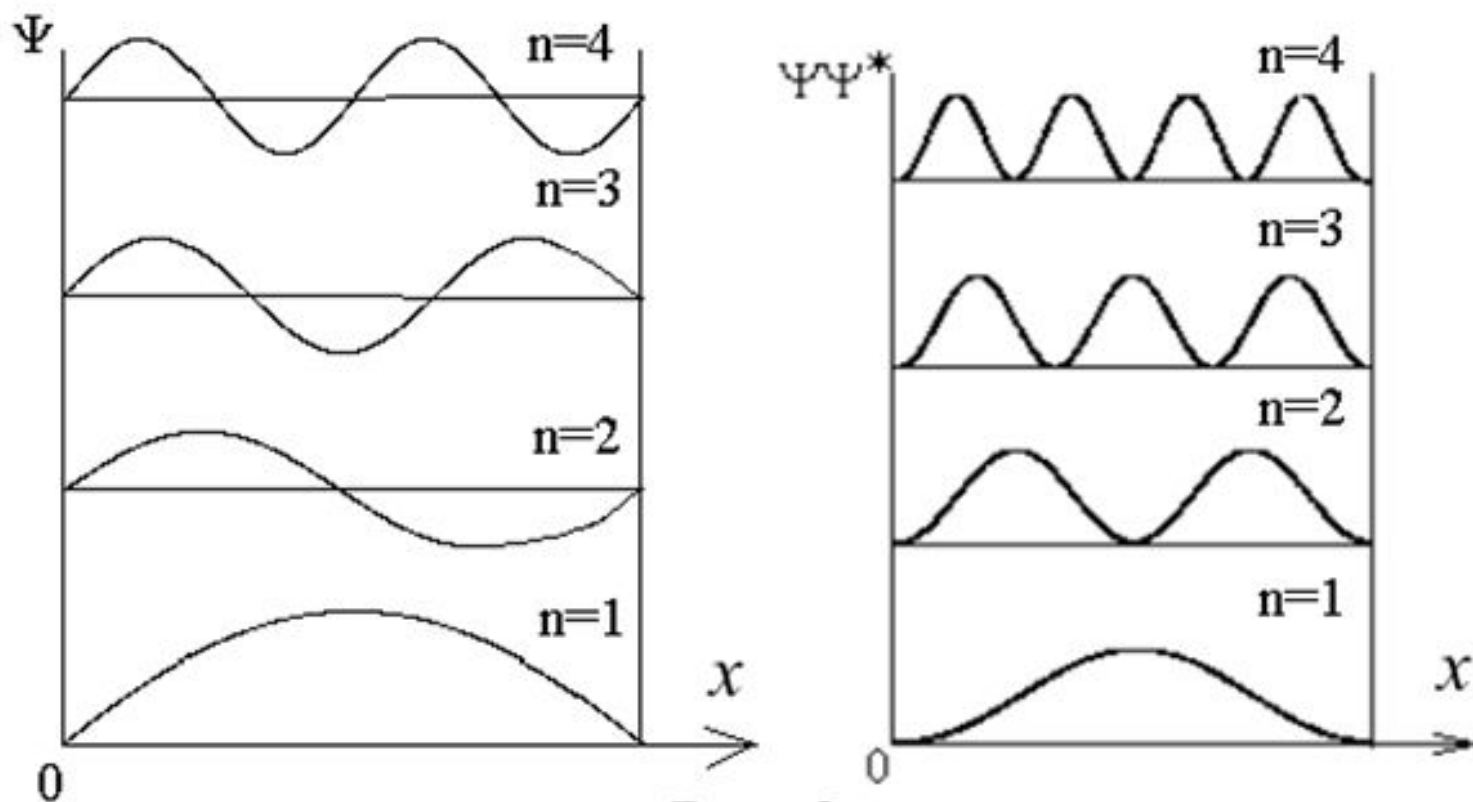


Рис. 3



## Полная система квантовых чисел

По представлениям классической физики частицы можно различить либо сравнивая их свойства (масса, электрический заряд, спин) либо отслеживая траекторию каждой частицы. Это основано на том, что в классической механике в процессах взаимодействия частиц можно измерить положение каждой частицы с бесконечной точностью. Однако, этот подход противоречит принципам квантовой механики. Состояние частицы в квантовой механике описывается с помощью *волновой функции*, которая позволяет определить лишь *вероятность нахождения частицы* в данной точке пространства. В случае перекрытия в пространстве волновых функций двух (или более) частиц с одинаковыми свойствами происходит «перекрытие» областей обнаружения этих частиц. Тогда поведение системы в целом описывается одной волновой функцией, следовательно, в этом случае, нет смысла говорить о том, какая из частиц находится в данной точке области; имеет смысл говорить лишь о вероятности нахождения в окрестности этой точки одной из частиц. В квантовой механике одинаковые частицы, как говорят, являются *«неразличимыми»*.



## Полная система квантовых чисел

*Тождественные (неразличимые) частицы* – это частицы, которые принципиально не могут быть распознаны и отличены одна от другой. К таким частицам относятся: элементарные частицы (электроны, нейтроны и т.д.), а также составные микрочастицы, такие как атомы и молекулы. Существует два больших класса тождественных частиц: *бозоны* и *фермионы*. Частицы с целым спином относят к классу бозонов. Частицы с нецелым спином относят к классу фермионов. *Принцип тождественности одинаковых частиц* гласит, что в замкнутой системе для одинаковых (то есть обладающих одинаковыми свойствами: массой, зарядом, спином и т.п.) частиц реализуются только такие квантовые состояния, которые не меняются при перестановке местами двух любых одинаковых частиц. Принцип тождественности является одним из основных различий между классической и квантовой механикой. В классической механике можно проследить за движением отдельных частиц по траекториям и таким образом отличить их друг от друга. В квантовой механике тождественные частицы полностью лишены индивидуальности.

## Полная система квантовых чисел

Рассмотрим волновую функцию, описывающую систему тождественных частиц. Согласно принципу тождественности состояние системы не изменится, если переставить любые две частицы. Зависимость пси-функции от параметров переставляемых частиц условно обозначим цифрами 1 и 2. Тогда волновая функция до перестановки имеет вид  $\Psi(1,2)$ , а после перестановки  $\Psi(2,1)$ . Так как состояние системы не меняется при перестановке, то функция плотности вероятности не должна измениться и в каждой точке области выполняется равенство  $|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$ .

Это выполняется в частности, если при перестановке пси-функция либо меняет знак  $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$ , либо не меняет знак  $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$ . Говорят, что если при перестановке любых двух аргументов функция меняет знак, то она является антисимметричной (по аргументам), если нет – то симметричной. Системы фермионов описываются антисимметричными функциями, а системы бозонов – симметричными.



## Полная система квантовых чисел. Принцип Паули

Прямым следствием принципа тождественности одинаковых частиц является *принцип Паули* (принцип запрета) – один из фундаментальных принципов квантовой механики, согласно которому два и более тождественных фермиона не могут одновременно находиться в одном квантовом состоянии. Принцип Паули можно сформулировать следующим образом: в пределах одной квантовой системы в данном квантовом состоянии может находиться только один фермион, состояние другого должно отличаться хотя бы одним квантовым числом. Действительно, т.к. системы фермионов описываются антисимметричными функциями, то при перестановке двух тождественных фермионов выполняется равенство  $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$ . Но поскольку эти частицы являются тождественными, то их нельзя различить, следовательно, нельзя пронумеровать. В этом случае пси-функция не должна зависеть от номеров тождественных частиц, т.е.  $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$ . Тогда  $\Psi(1,2) = -\Psi(1,2)$ , откуда следует  $\Psi(1,2) = 0$ , т.е. такое состояние является нереализуемым.

## **Полная система квантовых чисел**

В системе, состоящей из тождественных бозонов нет ограничений на количество частиц, которые могут находиться в одном состоянии. Отсюда следует, что статистические функции распределения частиц в системах, состоящих из тождественных бозонов и системах состоящих из тождественных фермионов должны быть различными. Поведение систем тождественных фермионов описывается статистикой Ферми–Дирака, а бозонов – Бозе–Эйнштейна.



## Полная система квантовых чисел

Современная модель атома является развитием планетарной модели. Согласно этой модели, ядро атома состоит из положительно заряженных протонов и не имеющих заряда нейтронов и окружено отрицательно заряженными электронами. Однако представления квантовой механики не позволяют считать, что электроны движутся вокруг ядра по сколько-нибудь определённым траекториям (неопределённость координаты электрона в атоме может быть сравнима с размерами самого атома). Говорят, что электроны образуют «электронное облако» вокруг ядра. Электронное облако изолированного атома не изменяет своей формы с течением времени относительно ядра. Говорят, что электрон «движется» по орбитали. Существует дискретный набор таких орбиталей, и электроны могут находиться длительное время только в этих состояниях. Орбиталь – одноэлектронная волновая функция в сферически симметричном электрическом поле атомного ядра, задающаяся *главным* ( $n$ ), *орбитальным* ( $l$ ) и *магнитным* ( $m$ ) квантовыми числами.

## **Полная система квантовых чисел. Метод самосогласованного поля**

Атом, как составную систему, можно полностью описать только полной волновой функцией. Однако такое описание практически невозможно для атомов сложнее атома водорода – самого простого из всех атомов химических элементов. Удобно применять приближённое описание – *метод самосогласованного поля* (метод Хартри–Фока). В этом методе вводится понятие о волновой функции каждого электрона. Волновая функция всей системы (атома) записывается как надлежащим образом симметризованное произведение одноэлектронных волновых функций. При вычислении волновой функции каждого электрона поле всех остальных электронов учитывается как внешний потенциал, зависящий в свою очередь от волновых функций этих остальных электронов.



## **Полная система квантовых чисел. Метод самосогласованного поля**

В результате применения метода самосогласованного поля получается сложная система нелинейных интегрально–дифференциальных уравнений. Нахождение явного решения такой системы является весьма трудоёмкой задачей. Однако уравнения самосогласованного поля имеют вращательную симметрию (то есть они сферически симметричны). Это позволяет полностью классифицировать одноэлектронные волновые функции, из которых составляется полная волновая функция атома. Волновую функцию электрона в самосогласованном поле можно охарактеризовать квантовыми числами.



## Полная система квантовых чисел

1. Главное квантовое число ( $n$ ) – определяет энергию электрона на орбитали, обозначает номер энергетического уровня (номер периода в периодической системе *Менделеева*), а также число уровней.

2. Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число ( $l$ ) – определяет форму орбитали, тип подуровня, количество орбиталей на уровне.


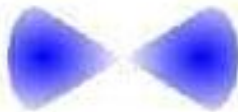


3. Магнитное квантовое число ( $m$ ) – число ориентаций орбиталей в пространстве, количество орбиталей на подуровне.

4. Спиновое квантовое число ( $m_s$ ) – характеризует спин электрона, то есть вращение электрона вокруг собственной оси.

## Полная система квантовых чисел

Главное квантовое число  $n$  может принимать любые целые положительные значения, начиная с единицы ( $n = 1, 2, 3, \dots \infty$ ) и определяет общую энергию электрона на данной орбитали (энергетический уровень). Энергия для  $n = \infty$  соответствует энергии одноэлектронной ионизации для данного энергетического уровня. Орбитальное квантовое число  $l$  (называемое также азимутальным квантовым числом) определяет момент импульса электрона и может принимать целые значения от 0 до  $(n-1)$ . Орбитали принято называть по буквенному обозначению их орбитального числа:

Значение орбитального квантового числа $l$	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

$l$	0	1	2	3
Тип подуровня	s	p	d	f
Форма атомной орбитали				



## Полная система квантовых чисел

Магнитное квантовое число  $m$  определяет проекцию орбитального момента импульса на направление магнитного поля и может принимать целые значения в диапазоне от  $-l$  до  $l$ , включая 0 ( $m = -l \dots 0 \dots l$ ). Общее количество возможных состояний с одинаковым главным квантовым числом  $n$  с учётом двух возможных проекций спина (собственный момент импульса элементарных частиц) на некоторое направление  $\uparrow\downarrow$  равно  $2n^2$ . Так как электроны являются фермионами, принцип Паули запрещает им принимать одинаковые квантовые состояния. В итоге, все электроны не могут быть в одном квантовом состоянии с наименьшей энергией (для невозбуждённого атома), а заполняют последовательно квантовые состояния с наименьшей суммарной энергией.

Орбитальное квантовое число  $l$

0

1

2

-2

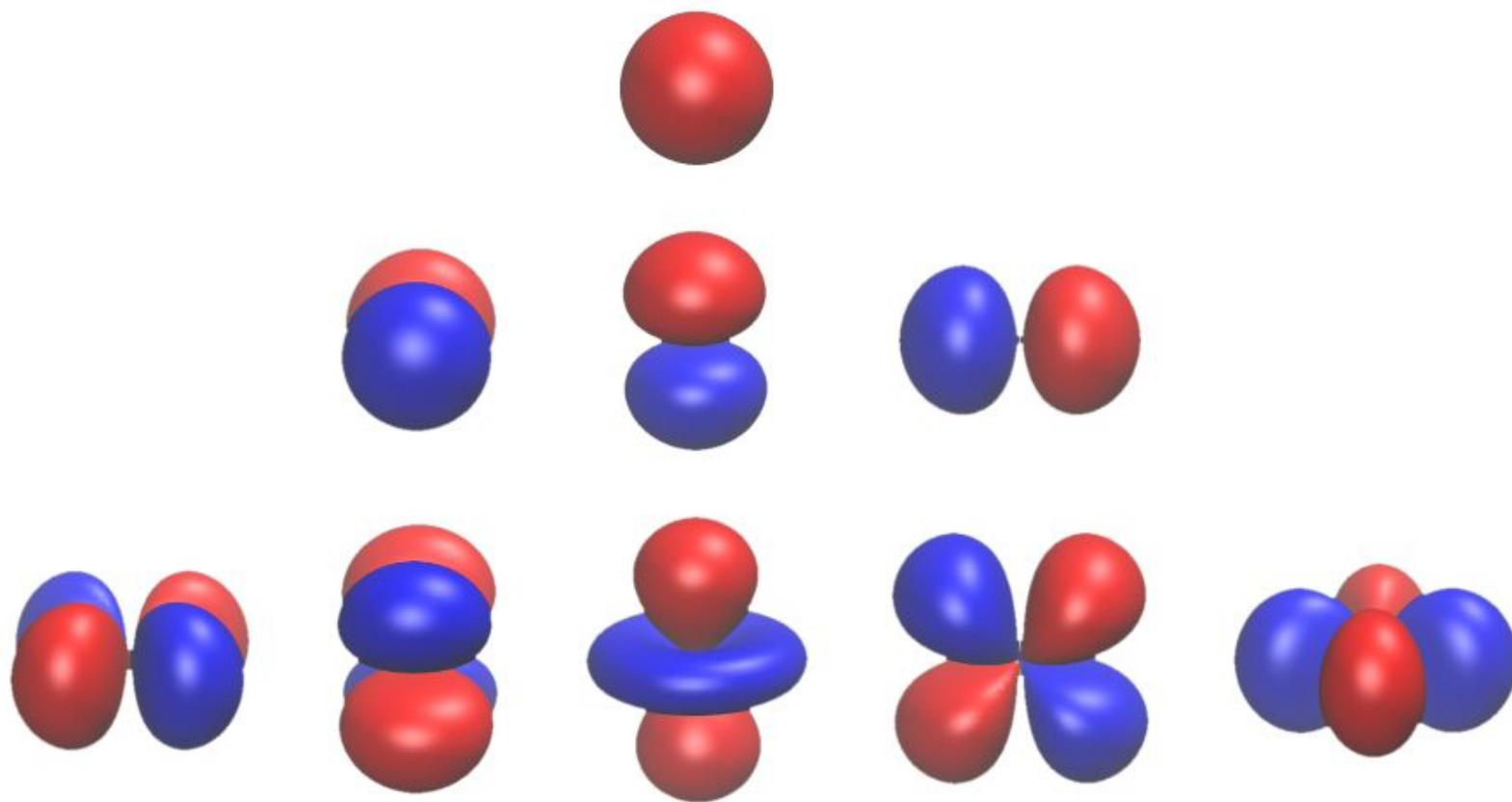
-1

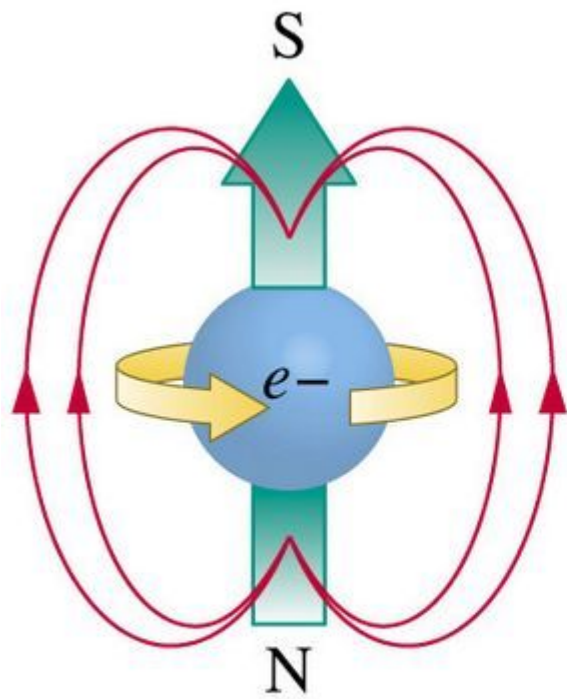
0

1

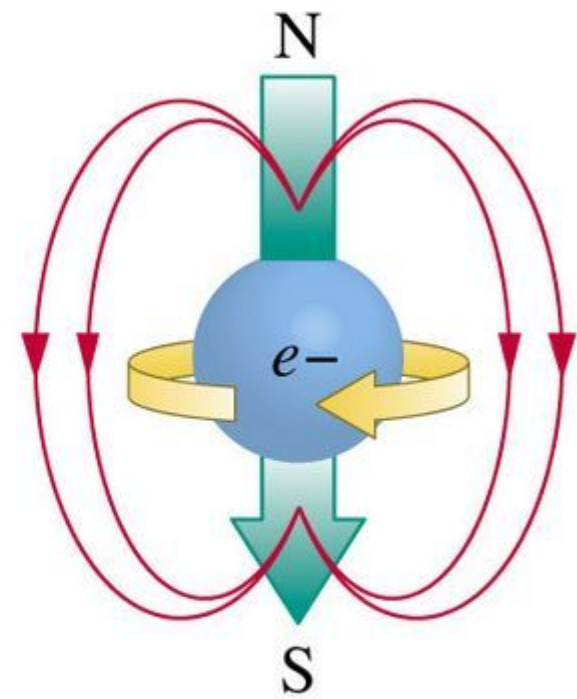
2

Магнитное квантовое число  $m$





$$m_s = +\frac{1}{2}$$



$$m_s = -\frac{1}{2}$$



Квантовое число	Символ	Возможные значения
Главное	$n$	1, 2, 3, ...
Орбитальное	$l$	0, 1, 2, 3, ... ( $n-1$ )
Магнитное	$m$	$-l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$
Спиновое	$m_s$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

**Пример** Дано значение одного из четырех квантовых чисел, например,  $n = 4$ . Составьте таблицу значений четырех квантовых чисел:  $n$ ,  $l_m$ ,  $m_e$ ,  $s$ .

### Р е ш е н и е

Для  $n = 4$  в таблицу проставляем все возможные значения остальных квантовых чисел. Орбитальное квантовое число может принимать значения 0,1,2,3; магнитное квантовое число -3, -2, -1, 0, 1,2,3; спиновое квантовое число  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Таблица 1

$n$	$l_n$	$m_e$	$s$
4	0	0	$+1/2; -1/2$
	1	-1; +1	$+1/2; -1/2$
	2	-2;-1;0;+1;+2	$+1/2; -1/2$
	3	-3;-2;-1;0;+1;+2;+3	$+1/2; -1/2$

## **Уравнение Шредингера в зонной теории**

Зонная теория формально является наиболее общим описанием электронной структуры твердых тел. В теории кристаллического поля рассматривается поведение электронов отдельного атома кристалла в кристаллическом поле атомов, свойства которых не учитываются. В зонной теории рассматривается поведение электронов в поле всех ядер и электронов кристалла. Несмотря на то, что зонная теория является достаточно общей, наиболее успешно она применяется для описания свойств ковалентных соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.



## Уравнение Шредингера в зонной теории

Формально для полного теоретического решения задачи о разрешенных значениях энергии электронов в твердом теле следует составить и решить уравнение Шредингера с учетом всех возможных взаимодействий электронов между собой и с ядрами атомов решетки, то есть решить систему уравнений:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \Psi - \frac{\hbar^2}{2M_{\text{я}}} \sum_{\alpha} \Delta_{\alpha} \Psi + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi + \quad (1) \\ & + U(R_1, R_2, \dots) \Psi + U(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \Psi = E \Psi \end{aligned}$$

где  $m$  – масса электрона,  $M_{\text{я}}$  – масса ядра атома,  $U(R_1, R_2, \dots)$  – потенциальная энергия взаимодействия между ядрами,  $U(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots)$  – потенциальная энергия взаимодействия электронов и ядер,  $\Psi$  – волновая функция,  $r_i$  – координаты электронов,  $R_i$  – координаты ядер.

## Уравнение Шредингера в зонной теории

Первая сумма в уравнении (1) описывает кинетическую энергию электронов, вторая – ядер, третья – энергию межэлектронного взаимодействия. Решая систему уравнений (1) нужно найти собственные значения энергии электронов в кристалле  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , а также волновые функции  $\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots)$ , квадрат модуля которых равен вероятности значений координат электронов и ядер, соответствующих этим энергетическим состояниям.

Решение уравнений (1) в виде волновых функций  $\Psi(r_i, R_i)$  описывает энергию электрона в зависимости от пространственного расположения ядер, равновесной структуры решетки и распределения в ней электронного заряда. Однако эта строгая физическая задача неразрешима математически, так как она представляет собой задачу многих тел. Ее можно решить только приближенно, вводя упрощающие предположения. Одной из возможных приближенных теорий является зонная теория, которая, несмотря на ряд приближений, носит достаточно общий характер.



## Адиабатическое приближение

В адиабатическом приближении учитывается значительная разница масс электронов и ядер. Масса ядер значительно больше массы электронов ( $M_J \gg m$ ), а скорость движения ядер существенно меньше скорости движения электронов ( $v_J \ll v_e$ ). Пренебрегая движением ядер можно считать, что они фиксированы и рассматривать движение электронов в кулоновском поле неподвижных ядер.

Второе слагаемое системы уравнений (1) отвечает за кинетическую энергию ядер и в адиабатическом приближении равно нулю, так как производная от волновой функции по координатам ядер равна нулю (координаты ядер не изменяются).



## Адиабатическое приближение

Четвертое слагаемое описывает потенциальную энергию взаимодействия ядер, которая при постоянных значениях координат не изменяется и её также можно не учитывать. С другой стороны, ядра осуществляют свое медленное движение в поле, которое создано не мгновенным расположением электронов, а некоторым средним по времени их пространственным расположением, поскольку электрон успевает многократно пробежать все точки своей «орбиты» за время заметного смещения ядер. Таким образом, в адиабатическом приближении состояние электронов не влияет на состояние кристаллической структуры:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \Psi + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi + U(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \Psi = E \Psi$$

## **Адиабатическое приближение**

Вследствие сделанных предположений из рассмотрения исключаются все процессы, связанные с конечными смещениями ядер. В зонной теории не рассматриваются такие процессы как диффузия, ионная проводимость, фазовые переходы (плавление, затвердевание, испарение) и т.д. Тепловое движение ионов решетки учитывается в зонной теории только как возмущение, не влияющее на энергетический спектр электронов, но приводящее к определенному размещению их по энергетическим состояниям, характерным для данной температуры.



## Одноэлектронное приближение

Даже после введения адиабатического приближения задача остается задачей многих тел, учитывающей взаимодействие электронов друг с другом (третье слагаемое в системе уравнений (1)). Эту задачу можно свести к одноэлектронной задаче. Для этого взаимодействие каждого электрона с остальными, зависящее от мгновенного расположения всех электронов, заменяется взаимодействием с некоторым стационарным полем, которое представляет собой усредненное по пространству распределение зарядов всех остальных электронов. При этом в одноэлектронном приближении не рассматриваются корреляция в движениях электронов, а также не учитываются спиновые состояния и взаимодействия, поэтому из рассмотрения выпадают магнитные явления.



## Одноэлектронное приближение

В результате получается, что в уравнении (1) вместо слагаемого

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

вводится некоторый потенциал  $\sum_i \Omega(r_i)$ , который заменяет

сумму парных взаимодействий электронов взаимодействием одного электрона с полем всех остальных. После такой замены уравнение (1) распадается на  $N$  (где  $N$  – число электронов) индивидуальных одноэлектронных уравнений Хартри вида

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Phi(r) + V(r) + \Omega(r) \Phi(r) = E \Phi(r) \quad (2)$$

где  $V(r)$  – энергия электрона в поле ядер решетки. Волновая функция  $\Psi(r)$  из уравнения (1) в уравнении (2) заменена на  $\Phi(r)$  из-за введения ряда приближений.

## Одноэлектронное приближение

Кроме того,  $\Psi(r)$  описывает поведение электронов и ядер, а  $\Phi(r)$  – только электронов. Для того чтобы выразить в уравнении (2) самосогласованное поле  $\Omega(r_i)$  в явном виде, нужно знать все функции  $\Phi_j(r)$ , которые тоже подлежат определению. Поэтому решение уравнений Хартри достигается методом последовательных приближений.

## Превращение атомных уровней в энергетические зоны.

### Метод атомных орбит

В методе атомных орбит в качестве нулевого приближения взята электронная структура свободного атома. Уровни энергий электронов в изолированном атоме дискретны ( $E_n = -\frac{13,6\text{эВ}}{n^2}$ ). К системе дискретных изолированных энергетических уровней электронов в атоме сверху примыкает сплошной спектр уровней, отвечающий состояниям электрона вне атома. Если электрон находится на одном из этих уровней, то это означает, что он потерял связь с атомом, т.е. атом ионизован, а электрон стал полностью свободным.



## **Превращение атомных уровней в энергетические зоны.**

### **Метод атомных орбит**

На рис. 1а представлена зависимость потенциальной энергии электрона в атоме от межатомного расстояния, в том случае, когда атомы расположены далеко друг от друга. Эти кривые образуют около ядер «потенциальную яму», в которой находятся электроны. Горизонтальными сплошными линиями показаны разрешенные, согласно квантовой механике, значения энергии электронов. Пунктирные линии внутри потенциального барьера между границами потенциальных ям отражают определенную вероятность (близкую, но отличную от нуля) нахождения электронов вне атома, что соответствует виду атомных волновых функций.

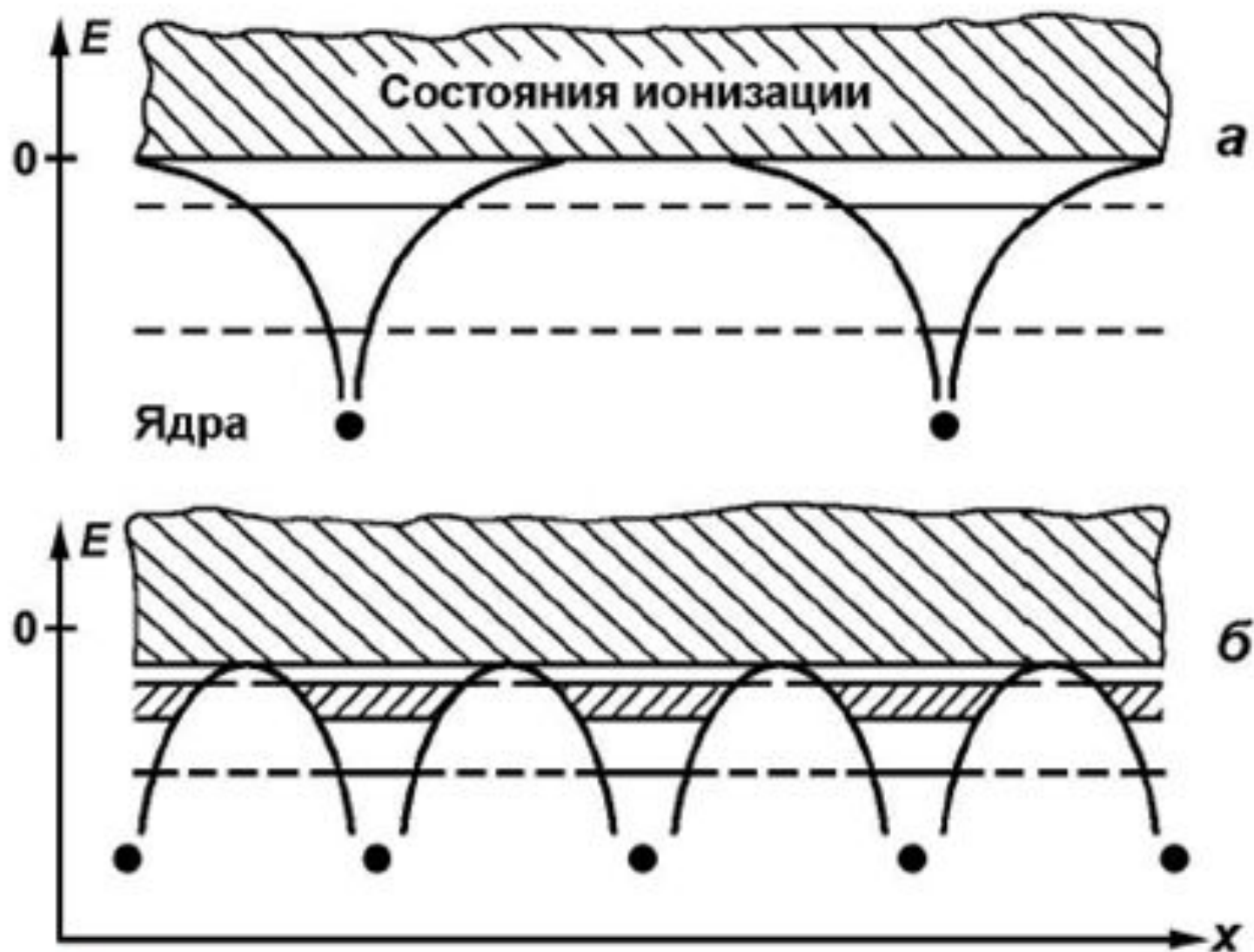


Рис. 1 Уровни энергии электронов в изолированном атоме (а) и понижение границы ионизации и потенциальных барьеров между атомами при их сближении (б).



## **Превращение атомных уровней в энергетические зоны.**

### **Метод атомных орбит**

Образование твердого тела из отдельных изолированных атомов должно привести к изменению энергетического состояния электронов в свободном атоме. Пусть атомы расположены в виде одномерной линейной решетки на достаточно больших (макроскопических) расстояниях друг от друга (рис. 1*а*). Образование кристалла происходит в результате «сжатия» этой модели до тех пор, пока расстояния между атомами не станут равными обычным межатомным расстояниям в твердых телах. При сближении атомов притяжение электрона ядрами соседних атомов приводит к ослаблению связи этого электрона со своим ядром, то есть к облегчению его отрыва от атома. Этот процесс графически представлен на рис. 1*б* в виде понижения границы ионизации и потенциальных барьеров между атомами.



## **Превращение атомных уровней в энергетические зоны.**

### **Метод атомных орбит**

Наряду с этими «классическими» электростатическими эффектами, возникают и квантово-механические, основным из которых является возможность перехода электрона от атома к атому без изменения полной энергии. Электрон может перемещаться, не перескакивая через потенциальный барьер, а проникая сквозь него (рис. 1б). Такая возможность возникает вследствие так называемого туннельного эффекта, сущность которого заключается в том, что при наличии двух и более близко расположенных потенциальных ям имеется определенная, не равная нулю, вероятность нахождения электрона в любой из них. Происходит это потому, что волновая функция электрона, кроме максимума, соответствующего нахождению электрона в одной из ям, имеет еще «хвосты», распространяющиеся на соседние ямы. При этом, чем больше ям будет содержать система, тем больше вероятность нахождения электрона внутри барьера («хвосты» волновых функций перекрываются).

## **Превращение атомных уровней в энергетические зоны**

В результате вероятность нахождения электрона внутри барьера, а точнее его проникновение через барьер без изменения полной энергии возрастает. Поскольку при малых расстояниях между атомами электроны могут находиться как в яме «своего» атома, так и любого другого, они перестают принадлежать одному атому и обобществляются или коллективизируются. Этот процесс можно качественно описать как переход электрона на некоторый коллективизированный уровень энергии.



## **Превращение атомных уровней в энергетические зоны**

Однако, согласно принципу Паули, на одном энергетическом уровне не может быть более двух электронов с противоположно направленными спинами. Этот принцип необходимо распространить на систему из  $N$  атомов. До объединения система могла содержать  $2N$  электронов, предполагая, что каждый из  $N$  атомов содержит на внешнем уровне только два электрона. После объединения те же  $2N$  электронов должны быть распределены по отдельным коллективизированным уровням, содержащим не более двух электронов каждый. Следовательно, объединенная система должна обладать различными энергетическими состояниями, число которых равно  $N$ , причем каждое отдельное состояние зависит от конкретного состояния всех электронов.



## **Преобразование атомных уровней в энергетические зоны**

В результате образуется зона разрешенных энергетических состояний. Каждая такая зона состоит из  $N$  уровней, находящихся на небольшом энергетическом расстоянии друг от друга, которое можно оценить. Экспериментальные значения ширины зоны разрешенных состояний составляет единицы электронвольт, а число уровней – порядка числа Авогадро. Очевидно, что расстояние между уровнями (ширина зоны, деленная на число уровней) очень мало. Однако следует помнить, что оно все же существует, то есть зона не является сплошной полосой разрешенных энергий.

## Превращение атомных уровней в энергетические зоны

Таким образом, дискретные изолированные уровни энергии электронов в атомах при сближении их до обычных для твердых тел межатомных расстояний образуют квазинепрерывные зоны разрешенных энергетических состояний, разделенные полосами или зонами запрещенных энергетических состояний. В соответствии с этим электроны в твердом теле не могут иметь энергию, соответствующую запрещенным зонам. Схема энергетических зон для межатомного расстояния  $d_0$  приведена на рис. 2. Если при образовании зон они в какой-то части своей площади перекрываются (рис. 2б), то эта общая для обеих зон область также оказывается запрещенной.

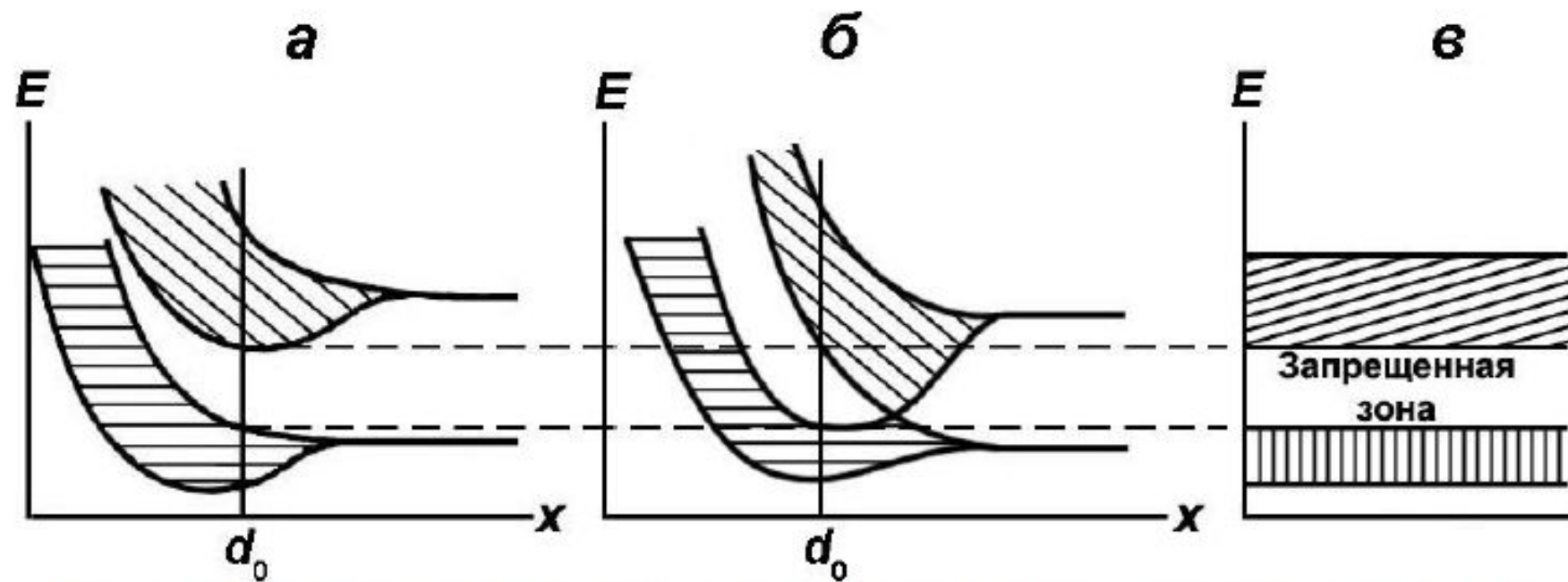


Рис. 2. Образование энергетических зон из дискретных атомных состояний: зоны не перекрываются (*a*), зоны перекрываются (*б*), запрещенная и разрешенные (заштрихованные) зоны (*в*).



## Превращение атомных уровней в энергетические зоны

При изменении расстояния между атомами (например, при механическом воздействии) ширина запрещенной зоны также меняется: уменьшается или увеличивается в зависимости от величины равновесного расстояния  $d_0$ .

Экспериментально «захлопывание» (исчезновение) запрещенной зоны наблюдалось в соединениях типа PbSe при давлении до 14 кбар.

Вероятность коллективизации электрона зависит от вероятности туннелирования электрона сквозь потенциальный барьер. Поскольку вероятность туннельного эффекта сильно зависит от ширины и высоты потенциального барьера, электроны внутренних оболочек атомов практически не обобществляются и остаются полностью связанными со своими атомами.