§1.2. Теорема Блоха

В предисловии было сказано, что классическая теория поведения электронов в металлах была представлена моделью Друде, которая подробно описана в монографии Ашкрофта и Мермина [1]. Изложение квантовой теории твердых тел начнем с рассмотрения движения одного электрона в периодическом поле кристаллической решетки. Для этого нужно найти решение стационарного уравнения Шредингера на собственные волновые функции и собственные значения оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}); \qquad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}). \tag{1.7}$$

Потенциальная энергия $U(\mathbf{r})$ удовлетворяет условию трансляционной инвариантности

$$U(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = U(\mathbf{r}). \tag{1.8}$$

Для поиска решения уравнения (1.7) с условием (1.8) полезно ввести оператор трансляций $\hat{T}_n$ любой функции координат на вектор решетки $\mathbf{R}_n$:

$$\hat{T}_n\Psi(\mathbf{r}) = \Psi\left(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n\right). \tag{1.9}$$

Легко проверить, что операторы $\hat{T}_n$ и $\hat{T}_{n'}$ коммутируют между собой:

$$\begin{aligned} \hat{T}_n\hat{T}_{n'}\Psi(\mathbf{r}) &= \hat{T}_n\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_{n'}) = \Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_{n'}) = \\ &= \hat{T}_{n'}\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = \hat{T}_{n'}\hat{T}_n\Psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{1.10}$$

Эти операторы коммутируют также с трансляционно-инвариантным гамильтонианом:

$$\begin{aligned} \hat{T}_n\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) &= \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)\right\}\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = \\ &= \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right\}\hat{T}_n\Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}\hat{T}_n\Psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{1.11}$$

Отсюда следует, что эти операторы имеют общую систему собственных функций: если $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$, то

$$\hat{T}_n\Psi(\mathbf{r}) = t_n\Psi(\mathbf{r}); \qquad \Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = t_n\Psi(\mathbf{r}), \tag{1.12}$$

где t_n – собственное значение оператора трансляций. Условие нормировки собственной функции $\Psi(\mathbf{r})$ дает $\left|t_n\right|^2 = 1$, т.е. $t_n = t(\mathbf{R}_n) = \exp\left[i\varphi(\mathbf{R}_n)\right]$. Здесь $\varphi(\mathbf{R}_n)$ – действительная функция смещения $\mathbf{R}_n$. Следовательно, волновая функция обладает свойством $\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = \exp\left[i\varphi(\mathbf{R}_n)\right]\Psi(\mathbf{r})$. Заметим также, что согласно (1.10) $t(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_{n'}) = t(\mathbf{R}_n)t(\mathbf{R}_{n'})$, и все это приводит к соотношению

$$e^{i\varphi(\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_{n'})} = e^{i\varphi(\mathbf{R}_n)}e^{i\varphi(\mathbf{R}_{n'})} = e^{i[\varphi(\mathbf{R}_n)+\varphi(\mathbf{R}_{n'})]}. \tag{1.13}$$

Отсюда следует, что $\varphi(\mathbf{R}_n)$ – линейная функция $\mathbf{R}_n$: $\varphi(\mathbf{R}_n) = \mathbf{k}\mathbf{R}_n$, где $\mathbf{k}$ – векторный коэффициент. Таким образом, при заданном $\mathbf{k}$ получаем:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{1.14}$$

Это соотношение эквивалентно уравнениям

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}; \qquad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{1.15}$$

Чтобы показать это, запишем первое уравнение в (1.15) для смещенного на вектор решетки аргумента, а затем используем результат (1.14):

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)} = \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.\end{aligned} \tag{1.16}$$

В последнем равенстве мы снова использовали первое уравнение из (1.15). Сравнивая первую и вторую строчки в (1.16), мы убеждаемся в периодичности функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в соответствии со вторым уравнением в (1.15). Совокупность уравнений (1.15) носит название *теоремы Блоха*. Эта теорема утверждает, что волновая функция электрона в периодическом поле кристалла может быть представлена плоской волной с волновым вектором $\mathbf{k}$ и коэффициентом, который является периодической функцией с тем же периодом, что и кристаллический потенциал. Разумеется, энергия электрона становится зависящей от этого волнового вектора: $E_{\mathbf{k}}$.