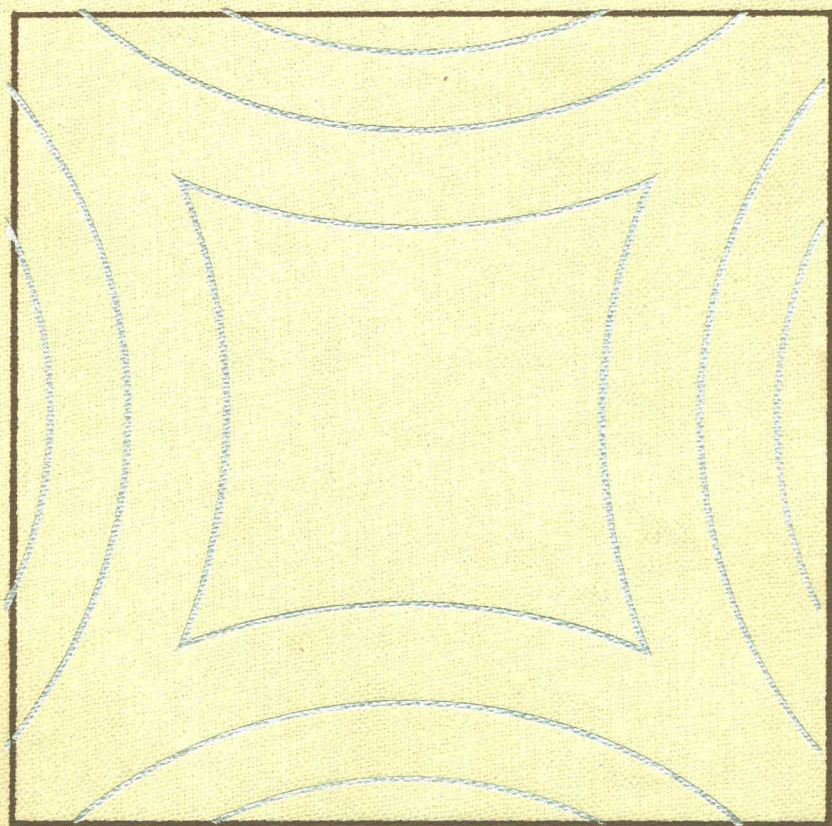


С. В. ВОНСОВСКИЙ, М. И. КАЦНЕЛЬСОН

КВАНТОВАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА



С.В. ВОНСОВСКИЙ, М.И. КАЦНЕЛЬСОН

КВАНТОВАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА



МОСКВА "НАУКА"

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1983

Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. **Квантовая физика твердого тела.** — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983.

В книге наряду с традиционным материалом, посвященным квантовой физике твердого тела, излагаются такие вопросы, как рассеяние нейтронов, эффект Мёссбауэра, переходы металл-изолятор, плазменные явления и другие многоэлектронные эффекты, псевдопотенциал. Особое внимание уделяется общим вопросам теории твердого тела (уравнение Шредингера с периодическим потенциалом, приближение самосогласованного поля, границы применимости зонной теории и ряд других).

Изложение предполагает знание лишь основ квантовой и статистической механики и не использует сложного математического аппарата.

Сергей Васильевич Вонсовский

Михаил Иосифович Кацнельсон

КВАНТОВАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Редакторы *Т.Г. Корышева, Ю.Г. Рудой*

Тех. редактор *В.В. Лебедева*

Корректоры *Т.В. Обод, Т.А. Печко*

ИБ № 12203

Сдано в набор 13.05.83. Подписано к печати 25.08.83

Т — 17682. Формат 60 × 90/16. Бумага типографская № 1

Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,0. Уч. изд. л. 24,18

Тираж 5500 экз. Тип. зак. 768 Цена 3 р. 30 к.

Издательство "Наука"

Главная редакция физико-математической литературы

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Трудового Красного Знамени

1-я типография издательства "Наука"

199034, Ленинград, В-34, 9-линия, 12

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава 1. Введение	9
§ 1.1. Общие термодинамическое описание твердого состояния	9
§ 1.2. Кристаллическая структура твердых тел	13
§ 1.3. Обратная решетка	30
§ 1.4. Примеры простейших кристаллических структур	33
§ 1.5. Экспериментальные способы определения периодической атомной структуры твердых тел	37
§ 1.6. Качественные представления об электронно-ядерной структуре кристаллов	45
§ 1.7. Классификация твердых тел	50
1.7.1. Ионные кристаллы	51
1.7.2. Валентные кристаллы и полупроводники	52
1.7.3. Металлы, их сплавы и соединения	54
1.7.4. Молекулярные кристаллы	55
1.7.5. Кристаллы с водородной связью	56
1.7.6. Одномерные и двумерные системы	56
1.7.7. Квантовые кристаллы	56
§ 1.8. Формулировка общей квантово-механической задачи о кристалле	56
§ 1.9. Свойства неупорядоченных систем	61
Глава 2. Физические свойства кристаллической решетки	62
§ 2.1. Статика ионной решетки	62
§ 2.2. Динамика ионной решетки	65
2.2.1. Линейная одноатомная цепочка	65
2.2.2. Линейная двухатомная цепочка	68
2.2.3. Случай трехмерного кристалла	71
2.2.4. Квантование колебаний ионной решетки	74
§ 2.3. Удельная теплоемкость решетки	76
§ 2.4. Учет ангармонических членов	83
2.4.1. Тепловое расширение кристаллов	84
2.4.2. Линейный по температуре член в теплоемкости	85
2.4.3. Теплопроводность ионной решетки	86
§ 2.5. Локализация фононов на точечных дефектах	87
§ 2.6. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов	90
§ 2.7. Рассеяние на решетке и эффект Мёссбауэра	92
2.7.1. Вероятность рассеяния и корреляционная функция	92
2.7.2. Некоторые свойства фононных операторов и содержащих их средних	95
2.7.3. Вычисление динамического формфактора в гармоническом приближении	99
2.7.4. Упругое рассеяние	102

2.7.5. Неупругое рассеяние	104
2.7.6. Эффект Мессбауэра	106
§ 2.8. Заключение	109
Глава 3. Металлы нормальных групп. Модель электронного газа	110
§ 3.1. Типы металлов	110
§ 3.2. Физический критерий металлического состояния. Электроны проводимости	110
§ 3.3. Классическая теория электронов проводимости (теория Друде Лоренца)	114
§ 3.4. Теория "блуждающих" электронов по Френкелю	120
§ 3.5. Применение квантовой статистики Ферми–Дирака к газу электронов проводимости	122
3.5.1. Случай $T = 0$ К.	124
3.5.2. Случай низких температур ($T > 0$ К, но $T \ll \theta_{эл}$)	126
3.5.3. Атомный объем, сжимаемость и прочность металлов	131
3.5.4. Парамагнетизм вырожденного электронного газа (теория Дорфмана–Паули)	133
3.5.5. Диамагнетизм вырожденного электронного газа по Ландау	138
3.5.6. Осцилляционные эффекты в ферми-газе	145
3.5.7. Термоэлектронная эмиссия (эффект Ричардсона)	147
§ 3.6. Кинетические явления	149
3.6.1. Кинетическое уравнение Больцмана	149
3.6.2. Электропроводность	153
3.6.3. Теплопроводность и закон Видемана – Франца	155
3.6.4. Термоэлектрические явления	157
3.6.5. Гальваномагнитные явления	161
§ 3.7. Высокочастотные свойства	168
3.7.1. Исходные уравнения	168
3.7.2. Скин-эффект	170
3.7.3. Циклотронный резонанс	172
3.7.4. Электромагнитные волны в металлах	174
§ 3.8. Заключительные замечания	178
Глава 4. Зонная теория	179
§ 4.1. Предварительные замечания – одномерная модель	179
4.1.1. Электронные волны в кристалле	179
4.1.2. Цепочка прямоугольных потенциальных барьеров	181
4.1.3. Линейная цепочка атомов	185
4.1.4. Точная теория движения электрона в одномерной цепочке	190
§ 4.2. Общая теория движения электрона в трехмерном кристалле	202
4.2.1. Теорема Блоха	202
4.2.2. Зоны Бриллюэна	206
4.2.3. Энергетический спектр электрона	210
4.2.4. Свойства изонергетических поверхностей	214
4.2.5. Приближение почти свободных электронов	216
§ 4.3. Действие электрического поля на электронные состояния	226
4.3.1. Ускорение и эффективная масса электрона	226
4.3.2. Зинеровский пробой	229
§ 4.4. Критерий металл – полупроводник	231
4.4.1. Носители тока в металлах и полупроводниках	231
4.4.2. Пайерлсовский переход	235
4.4.3. Моттовский переход	236
4.4.4. Неупорядоченные системы	237
§ 4.5. Расчет электронного энергетического спектра кристаллов	239
4.5.1. Приближение самосогласованного поля	239
4.5.2. Решение уравнения Шредингера: постановка задачи. Метод ячеек	244
4.5.3. Метод ЛКАО (приближение сильной связи)	246

4.5.4. Метод ОПВ (ортогонализированных плоских волн). Псевдопотенциал	249
4.5.5. Метод присоединенных плоских волн.	251
4.5.6. $k\rho$ -теория возмущений	253
§ 4.6. Зонные электроны в магнитном поле	255
4.6.1. Эффективный гамильтониан	255
4.6.2. Классические траектории	260
4.6.3. Квазиклассические уровни энергии. Осцилляционные эффекты	264
§ 4.7. Примесные состояния	268
4.7.1. Простая модель	268
4.7.2. Резольвента и плотность состояний	270
4.7.3. Фриделевские осцилляции.	272
§ 4.8. Заключение. Роль многочастичных эффектов	274
Глава 5. Многочастичные эффекты	276
§ 5.1. Плазменные явления. Экранирование.	276
5.1.1. Обсуждение модели.	276
5.1.2. Уравнение для самосогласованного плазменного потенциала	277
5.1.3. Статическое экранирование	281
5.1.4. Плазмон.	284
5.1.5. Фононы в плазменной модели	287
5.1.6. Флуктуационно-диссипационная теорема.	288
§ 5.2. Теория ферми-жидкости.	290
5.2.1. Основные положения теории Ландау	290
5.2.2. Термодинамические свойства.	293
5.2.3. Кинетическое уравнение для квазичастиц	296
§ 5.3. Электрон-фоонное взаимодействие	298
5.3.1. Постановка задачи	298
5.3.2. Температурная зависимость электропроводности металлов	301
5.3.3. Полярон.	304
5.3.4. Феномен Купера	309
§ 5.4. Сверхпроводимость.	312
§ 5.5. Экситоны	318
§ 5.6. Переходные металлы и их соединения	320
5.6.1. Свойства d - и f -состояний	320
5.6.2. Модель Гайзенберга.	322
5.6.3. d -металлы.	330
5.6.4. Магнетизм d f -металлов	334
§ 5.7. Заключение.	336

Квантовая теория твердого тела занимает своеобразное и важное место в общей структуре современной теоретической физики. В настоящее время нет каких-либо веских оснований сомневаться в том, что в принципе все свойства твердых тел могут быть объяснены на основании давно и надежно установленных принципов квантовой и статистической механики. Тем не менее, эти свойства реальных твердых тел и вообще конденсированного состояния вещества столь сложны и многообразны, что практически строго и полно объяснить наблюдаемые характеристики кристаллов, например, даже близких к идеальным (и в том числе сам факт их существования!) из первых принципов пока, во всяком случае, не представляется возможным. Поэтому наряду с использованием математических методов и физических представлений других более фундаментальных разделов теоретической физики, теория твердого тела выработала свои подходы для объяснения важнейших свойств различных веществ. Любопытно отметить, что эти подходы оказывают сейчас глубокое обратное воздействие не только на статистическую физику, но и на физику элементарных частиц, и даже на астрофизику и космологию. Мы не говорим уже о колоссальном и все возрастающем практическом значении физики твердого тела. Здесь достаточно напомнить теории полупроводниковых приборов, сверхпроводимости, прочности и пластичности, магнитных свойств веществ и т.д. В этом аспекте современная теория твердого тела с большим практическим успехом использует достаточно простой и вместе с тем адекватный теоретический аппарат, основанный на чисто феноменологическом подходе и сравнительно простых в математическом отношении и очень ясных физически микроскопических моделях.

Как уже отмечалось выше, квантовой теории твердых тел, реализующей во всей полноте "первопринципную" программу, т.е. в которой все свойства этих тел выводятся из свойств отдельных составляющих их атомов, не существует, однако вполне допустимо считать, что, например, несомненные определенные успехи весьма широко используемого сейчас метода псевдопотенциала в теории простых (нормальных) металлов являются какими-то важными шагами на пути построения такой "первопринципной" физически последовательной теории. Поэтому в предлагаемой монографии мы выбрали не дедуктивный метод изложения, а метод, основанный на рассмотрении и анализе простейших эмпирически установленных свойств твердых тел и на использовании более сложных моделей лишь в силу крайней необходимости. Такое изложение в известном смысле повторяет

исторический ход развития этого важного раздела современной теоретической физики (отличаясь в этом смысле от многих монографий и учебников, посвященных рассматриваемой проблеме) и, по нашему мнению, является самым подходящим для первого серьезного знакомства с данным предметом. Мы считали очень полезным для читателя детально рассмотреть ряд классических вопросов, таких, как одномерное уравнение Шредингера с периодическим потенциалом, критерий металл — изолятор, влияние электрических и магнитных полей на электронные состояния и другие подобные вопросы. Вместе с тем в книге изложен и ряд более современных проблем: рассеяние нейтронов кристаллической решеткой, плазменные и ферми-жидкостные эффекты, элементы теории псевдопотенциала, простейшие сведения о неупорядоченных системах и другие.

Предполагается, что для чтения настоящей книги достаточно знать лишь основы квантовой и статистической механики. Авторы старались по возможности излагать математический аппарат в связи с теми конкретными задачами, в которых он непосредственно используется. Так, например, метод вторичного квантования излагается впервые в связи с проблемой рассеяния нейтронов на фонах, метод резольвент (функций Грина) — в связи с задачей локализации электронов на примесях и т.п. Изложение ряда вопросов, в которых весьма существен учет корреляционных эффектов в электронных системах, таких, как сверхпроводимость, свойства переходных металлов и других оказалось, пожалуй, чрезмерно конспективным, поскольку нам не удалось найти достаточно упрощенный вариант математического аппарата, необходимого для более строгого изложения. В этих (и некоторых других) случаях пришлось ограничиться изложением простых модельных задач и зачастую чисто качественными рассуждениями.

Хотя в предлагаемой книге излагаются достаточно общие свойства твердых тел, а также и некоторые конкретные вопросы физики полупроводников, ионных кристаллов и т.д., все же моделью "твердого тела вообще" для нас прежде всего является металл. Отчасти это обусловлено тем, что металл представляет собой по существу гигантскую молекулу и наиболее наглядно демонстрирует особенности электронных свойств кристаллов, не сводимых к простой "сумме" свойств отдельных атомов или молекул, их составляющих.

Авторы надеются, что это знакомство с их книгой может подготовить читателя к более детальному изучению конкретных разделов теории твердого тела на вполне современном уровне, которые в настоящее время достаточно полно изложены в многочисленной специальной литературе. В основном мы имели в виду таких читателей, как физики-экспериментаторы, химики и инженеры, интересующиеся проблемами теории твердого тела и желающие войти в курс соответствующего математического аппарата, а также физики-теоретики других специальностей, студенты старших курсов и аспиранты.

В книге повсюду численные значения физических величин авторы приводят одновременно как в привычных для физиков единицах, так и в принятых ГОСТом единицах системы СИ. Уравнения же электродинамики повсюду приводятся в системе СГСЭ.

При подготовке данной монографии широко использовались конспекты лекций, которые еще в тридцатых годах читал и отделе теоретической фи-

зики Уральского физико-технического института профессор Семен Петрович Шубин, а затем на протяжении многих лет на физическом факультете Уральского государственного университета имени А.М. Горького один из авторов (С.В. Вонсовский).

Очень большую стимулирующую помощь при работе над книгой авторам оказала кандидат физико-математических наук Л.А. Шубина, которая провела большую и систематическую работу по корректировке текста и многократной его перепечатке. За это авторы приносят ей свою глубокую благодарность и выражают свою глубокую скорбь, в связи с тем, что она не увидит выхода этой книги в свет.

С.В. Вонсовский, М.И. Кацнельсон

§ 1.1. Общее термодинамическое описание твёрдого состояния

Твёрдое состояние — это, наряду с жидким и газообразным, одно из трех термодинамических устойчивых агрегатных состояний вещества. Иногда говорят о четвертом агрегатном состоянии — плазменном. Это неточно, ибо между плазмой и газом нет фазового перехода; плазма (газовая) — это сильно ионизованный газ.

Вначале рассмотрим чистые, однородные и однокомпонентные вещества, состоящие из атомов одного сорта. Из термодинамики известны три условия равновесия: постоянство температуры T по всему объему тела:

$$T = \text{const}, \quad (1.1)$$

постоянство давления p :

$$p = \text{const}, \quad (1.2)$$

постоянство химического потенциала $\mu(p, T)$:

$$\mu(p, T) = \text{const}. \quad (1.3)$$

Даже в отсутствие внешних полей однокомпонентное тело при равновесии не обязательно однородно. Например, при заданных энергии E и объеме V тело в равновесии может распасться на две или более соприкасающиеся, пространственно разделенные, однородные (если нет внешних полей) части — *фазы*, находящиеся в различных агрегатных или аллотропических состояниях. Условия равновесия этих фаз в однокомпонентном теле аналогичны (1.1) — (1.3). Для двух фаз они имеют вид

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad (1.4)$$

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad (1.5)$$

где индексы 1, 2 — номера фаз. Условие (1.5) — это уравнение кривой равновесия фаз 1 и 2: $p = f_{12}(T)$; в каждой ее точке обе фазы находятся в равновесии. В точках по разные ее стороны существует либо одна, либо другая фаза.

Условия равновесия трех фаз имеют вид

$$T_1 = T_2 = T_3, \quad p_1 = p_2 = p_3, \quad (1.6)$$

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T). \quad (1.7)$$

Система двух уравнений (1.7) с неизвестными p и T при вещественных и положительных решениях дает изолированную *тройную точку* $p_{\text{тр}}$, $T_{\text{тр}}$

(точка O на рис. 1.1). В ней находятся в равновесии все три фазы тела. Она является пересечением трех кривых равновесия. Линия OC — кривая сублимации или возгонки, OB — плавления или затвердевания (кристаллизации), OA — кипения или конденсации. Они разделяют на плоскости p, T области существования трех фаз: I — твердой, II — жидкой и III — газообразной. Если состояние однокомпонентного тела определяется двумя величинами p и T , то в равновесии не может быть одновременно больше трех фаз. Это следует из *правила фаз Гиббса*, связывающего число возможных фаз n с суммой чисел компонент k и термодинамических переменных r , необходимых для полного определения равновесного состояния системы

$$n \leq k + r. \quad (1.8)$$

В случае однокомпонентной системы ($k = 1$), описываемой двумя переменными ($r = 2$), из (1.8) следует, что $n \geq 1 + 2 = 3$.

Отметим, что обычно кривая возгонки OC начинается в начале координат ($T = 0, p = 0$), и опыт показывает, что давление возгонки стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ (об исключении из этого правила см. ниже на рис. 1.2), другой конец кривой OC лежит в тройной точке O . В ней же начинается кривая кипения OA , кончается она в *критической* точке $A(p_{кр}, T_{кр})$, существование которой показывает, что перейти из жидкого состояния в газообразное и обратно можно и непрерывным путем, минуя кривую кипения со скачкообразными изменениями величин удельного объема, энтропии и т.п. На рис. 1.1 это показано пунктирной линией $A'A''$. Кривая плавления OB начинается в тройной точке и нигде не оканчивается, уходя на бесконечность. Из-за трудностей с опытной проверкой (для которой необходимы сверхвысокие давления и температуры) это заключение пока гипотеза. Отсутствие критической точки на кривой плавления указывает, что между жидкой и твердой фазами переход всегда происходит скачком из-за различия их симметрии (неупорядоченная жидкость и упорядоченный кристалл (см. § 1.2)). Это исключает из твердых тел, находящихся в тепловом равновесии, *аморфные тела*, которые следует причислить к жидкостям в метастабильном (переохлажденном) состоянии. Однако несмотря на принципиальные различия жидкости и кристалла (в смысле симметрии), жидкость при температурах, не очень близких к точке кипения, становится во многом похожа на твердое тело¹.

Фазовые диаграммы однокомпонентных веществ могут быть сложнее, чем на рис. 1.1, если тело в этих фазах имеет две или более аллотропические модификации.

Заметно отлична от других диаграмма состояния изотопов гелия He^4 и He^3 . На рис. 1.2 (Тамман, 1927) дана диаграмма He^4 . Здесь нет равновесия между твердой фазой и газом, и поэтому нет тройной точки равновесия одновременно для газа, жидкости и кристалла. Имеется тройная точка O'' между твердой и двумя жидкими фазами: нормальной — $He^4 I$ и сверхтекучей — $He^4 II$. И если на обычных диаграммах наиболее низкотемпературной фазой является твердая даже при низких давлениях, то в гелии таковой является жидкая (см. ниже § 1.2 и § 1.7).

¹ Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. — Л.: Наука, 1975, с. 5.

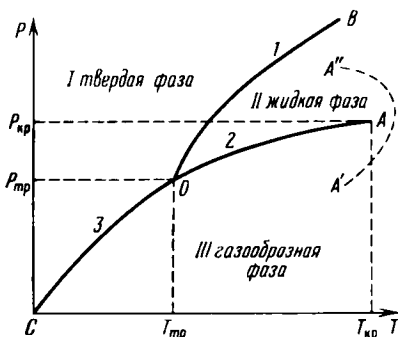


Рис. 1.1. Диаграмма состояний трех фаз однокомпонентного вещества, состояние которого определяется двумя параметрами — давлением p и температурой T :

1 — кривая плавления (затвердевания) $p = f_{1,2}(T)$; 2 — кривая кипения (конденсации) $p = f_{2,3}(T)$; 3 — кривая сублимации (возгонки) $p = f_{1,3}(T)$.

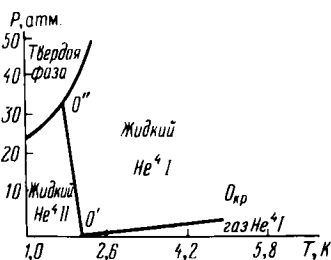


Рис. 1.2. Диаграмма состояний изотопа гелия He^4 с двумя жидкими фазами, нормальной $\text{He}^4 \text{ I}$ и сверхтекучей $\text{He}^4 \text{ II}$.

Сложнее обстоит дело с многокомпонентными системами. Здесь недостаточно двух переменных T и p для определения состояния. Например, в бинарном сплаве необходимо задать три величины: T , p и концентрацию c ($0 \leq c \leq 1$), равную отношению числа частиц или массы одной из компонент к полному числу частиц или массе всей системы. По правилу (1.8) максимальное число фаз в равновесии не может превышать четырех, ибо состояние здесь определяется точкой в трехмерном пространстве T , p и c . Границей раздела двух фаз является поверхность $p = f_{1,2}(T, c)$. Три фазы будут в равновесии в точках линии пересечения трех поверхностей $p = f_{1,2}(T, c)$, $p = f_{1,3}(T, c)$, $p = f_{2,3}(T, c)$ — линии тройных точек. Наконец, равновесию четырех фаз отвечают изолированные точки — пересечения линий тройных точек. В металловедении пользуются двумерными диаграммами в координатах T, c при $p = \text{const}$ или c, p при $T = \text{const}$ для равновесий: твердое тело — газ (диаграмма возгонки), жидкость — газ (диаграмма кипения), жидкость — кристалл (диаграмма плавления) и для диаграмм полиморфных превращений кристаллов. Линии на этих диаграммах, образуемые сечениями поверхностей $p = f(T, c)$ плоскостями $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$, называют *кривыми равновесия*.

Для иллюстрации на рис. 1.3 дана схема кривых равновесия сплава золото — платина (при $p = \text{const}$). Заштрихованные части диаграммы соответствуют областям равновесия двух фаз (жидкой с α — твердой и двух твердых α_1 с α_2), а незаштрихованные — одной (жидкой или α , α_1 , α_2 — твердых). Точка A — температура плавления чистого Au , B — чистой Pt . Линия *ликвидуса* отделяет двухфазную область — жидкость и α — твердая фаза — от области чистой жидкости. Линия *солидуса* AC_1B отделяет эту же двухфазную область от области твердой фазы α . Линия DEG указывает на фазовые превращения в твердой фазе при охлаждении сплава ниже критической точки T_E . Твердый α -раствор распадается на две фазы: α_1 — богатую Au и α_2 — богатую Pt . Таким образом, бинарный сплав Au-Pt состоит из двух компонент, смешивающихся в любом отношении в жидком

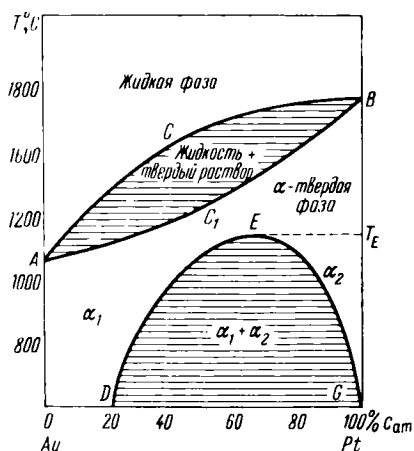


Рис. 1.3. Схематическая диаграмма состояний бинарной системы AuPt.

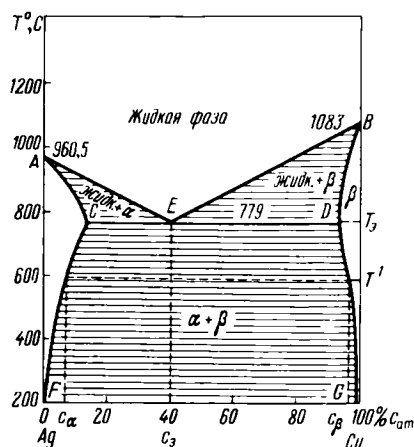


Рис. 1.4. Схематическая диаграмма состояний бинарной системы AgCu.

состоянии при всех температурах выше линии ликвидуса ACB и в твердом состоянии ниже линии солидуса AC_1B до температуры T_E (в реальном случае $Au-Pt$ критическая точка $T_E > T_A$, и поэтому в твердом состоянии нет области одной твердой α -фазы во всей области составов).

На рис. 1.4 приведена схематическая диаграмма сплава серебро — медь. Это опять бинарная смесь с полной растворимостью компонент в жидком состоянии выше линии ликвидуса AEB (однофазный жидкий раствор), на которой в этом случае имеется излом в точке E . В твердом состоянии, ниже ломаной линии солидуса $ACEDB$, имеем ограниченную растворимость: в области фазы α (ACF) — твердый раствор замещения Cu в Ag , а в области фазы β (BDG) — твердый раствор замещения Ag в Cu . Из сравнения этих областей видно, что медь растворяет серебро хуже, чем серебро — медь. Заштрихованные области ACE и BDE отвечают равновесию жидкой и твердой фаз соответственно α и β . Область $FCEDG$ — область существования двух твердых фаз $\alpha + \beta$. Смесь состоит из двух твердых растворов с концентрациями c_α и c_β , отвечающих данной температуре T' (см. точки пересечения штриховой прямой с линиями FC и DG). Особое значение имеет точка E , в ней в равновесии находятся три фазы: жидкая и две твердые α и β . Эту точку называют эвтектической, а саму диаграмму и соответствующую ей систему сплавов — эвтектического типа. Сплав эвтектического состава c_3 в точке кристаллизации T_3 образует механическую смесь кристаллов обеих фаз α и β . Примеры этих диаграмм не исчерпывают всех возможных типов¹.

Для теоретического объяснения различных диаграмм необходимо знать зависимость, например, термодинамического потенциала Φ от переменных T , p , c и т.п., которую можно получить из опыта или из микротео-

¹ Подробнее см. монографию Хансена М. и Андерко К. Структура двойных сплавов / Пер. с англ. — М.: Металлургиздат, 1962.

рии. Однако и термодинамика дает возможность установить некую систематику всех типов диаграмм¹.

В итоге можно сказать, что если исключить гелий, то для всех тел твердое состояние с термодинамической точки зрения является наиболее низкотемпературной фазой. Для объяснения этого факта в рамках атомистических представлений следует напомнить главное из того, что теперь известно о структуре кристаллов.

§ 1.2. Кристаллическая структура твердых тел

Из термодинамического рассмотрения § 1.1 агрегатных состояний вещества можно увидеть черты различия и сходства между ними. Так, специфичным для газа является отсутствие собственного объема и формы и наличие изотропии в распределении центров тяжести атомов. Жидкая фаза обладает собственным объемом, но не имеет собственной формы и как газ — изотропна. Наконец, твердое тело обладает собственным объемом, формой и всегда анизотропно. Таким образом, у жидкости и газа общие черты — изотропия и отсутствие формы, а у жидкости и твердого тела — собственный объем, что позволяет считать их конденсированными фазами. Жидкость и газ выше $T_{кр}$, $p_{кр}$ теряют всякое различие. Между тем у кристалла с жидкостью и газом всегда существует скачкообразный фазовый переход.

Следует упомянуть еще об одном типе конденсированного состояния вещества — о жидких кристаллах, существующих в температурном интервале между кристаллом и аморфной жидкостью. Такие состояния обнаружены лишь в органических веществах с молекулами вытянутой линейной или пластинчатой формы. Различают два типа жидких кристаллов: нематический и смектический (по Фриделю). В нематической жидкости молекулы расположены так, что их длинные оси взаимно параллельны во всем объеме образца (т.е. имеется дальний порядок ориентационного типа). Однако координационный дальний порядок центров тяжести молекул отсутствует (как в обычной аморфной жидкости). Имеется еще одна разновидность нематических жидких кристаллов — холестерические — с одноосным ориентационным порядком взаимно параллельных плоскостей, заполненных пластинчатыми молекулами, лежащими в этих плоскостях с хаотическим распределением в них центров тяжести молекул. В смектической жидкости существует система эквидистантных плоскостей, в которых закреплены концы молекул с длинными осями, перпендикулярными этим плоскостям. Координационный и ориентационный порядок в направлениях, перпендикулярных к длинной оси (как в нематических жидкостях), отсутствует².

Итак, спецификой твердой фазы является ее анизотропия, проявляющаяся в кристаллическом строении всех твердых тел в равновесии. На опыте это обнаруживается в том, что при тщательном выполнении равновесных условий фазового перехода из газа или жидкости твердое тело всегда

¹ См. Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976, ч. 1, § § 97–100.

² См. Чистяков И.Г. Жидкие кристаллы. — М.: Наука, 1966 или Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976, ч. 1, § § 139–141.

образуется в виде монокристаллов. Однако в обычных условиях при затвердевании жидкости всегда имеется большое число центров кристаллизации, в результате чего образуются поликристаллы твердых тел.

Согласно атомистическим представлениям, в газе и жидкости атомы находятся в состоянии хаотического теплового движения с интенсивностью, определяемой температурой, причем атомы не связаны с упорядоченно распределенными в пространстве положениями равновесия. Введем два характерных для теплового движения времени: среднее время свободного пробега $\tau_{пр}$ между двумя последовательными столкновениями и среднее время взаимодействия атомов при столкновении — время удара $\tau_{уд}$. Тогда отличие газа от жидкости определяется величиной безразмерного отношения этих времен

$$\xi_T = \tau_{уд}/\tau_{пр}. \quad (1.9)$$

В газе $\xi_T \ll 1$, а в жидкости $\xi_T \lesssim 1$. Большая величина ξ_T у жидкости делает ее конденсированной фазой, но энергия взаимодействия атомов еще мала, чтобы преодолеть хаотический характер теплового движения, и жидкость остается изотропной.

При кристаллизации жидкости возникает дальний порядок в распределении центров равновесия атомов, совершающих тепловые колебания. Можно ввести еще один безразмерный параметр, определяющий динамику кристалла и равный отношению средней амплитуды смещения атомов от положения их равновесия при тепловых колебаниях $\langle u \rangle_T$ к основному геометрическому параметру кристалла — постоянной его решетки d , равной расстоянию между ближайшими центрами равновесия атомов. При температурах, не очень близких к точке плавления $\Theta_{пл}$, условие малости тепловых колебаний атомов примет вид

$$\xi_T = \langle u \rangle_T/d \ll 1. \quad (1.10)$$

Исходя из классических представлений, можно было бы предполагать, что при $T \rightarrow 0$ К и $\langle u \rangle_T \rightarrow 0$. Однако, согласно принципу неопределенности Гейзенберга, при 0 К атом совершает "нулевые" колебания с конечной амплитудой $\langle u \rangle_0$. В большинстве кристаллов $\langle u \rangle_0$, как и $\langle u \rangle_T$, при $T \ll \Theta_{пл}$ очень мала, т.е. $\xi_0 = \langle u \rangle_0/d \ll 1$. Только в случае изотопов гелия $\langle u \rangle_0$ составляет почти 30% от d , и именно поэтому при давлениях, меньших 25 атм (или 2 533 025 Па в системе СИ), это вещество не кристаллизуется даже при 0 К (см. рис. 1.2).

Микроскопическое учение о симметрии кристаллов разрабатывалось с конца прошлого века (Е.С. Федоров, А.М. Шенфлис и др.). Теперь имеется развитая наука — кристаллография¹, основывающаяся на теории симметрии и теории групп и широко использующая представления об атомной структуре кристаллов. Здесь для удобства приводятся необходимые сведения по этому вопросу.

Исходим из основного свойства кристаллов — симметрии расположения их атомов в пространстве. Поскольку атомы находятся в тепловом движении, они не занимают точных положений в пространстве, и для описания кристаллов вводят функцию $\rho(r)$, определяющую плотность вероятности

¹ См. Боксий Г.Б. Кристаллохимия. — М.: Наука, 1969.

распределения частиц, зависящую от радиус-вектора.

$$\mathbf{r} = xi + yj + zk \quad (1.11)$$

(x, y, z — координаты, а i, j, k — единичные векторы вдоль координатных осей). Вероятность нахождения частицы в элементе объема $dr = dxdydz$ равна $\rho(r)dr$. Симметрия расположения атомов в пространстве определяется различными преобразованиями координат (это переносы начала, повороты осей, отражения в координатных плоскостях и т.п.), при которых функция

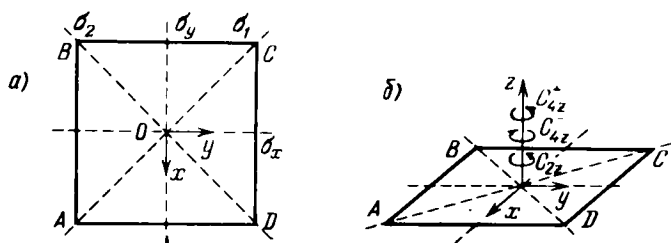


Рис. 1.5. Операции симметрии квадрата: плоскость (x, y) — линии отражения $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_1, \sigma_2$ (а); пространство (x, y, z) — оси вращения $C_{4z}^+, C_{4z}^-, C_{2z}$ (б).

$\rho(r)$ остается инвариантной. Совокупность всех преобразований симметрии данного типа кристалла образует его группу симметрии. Найдем группу симметрии простейшей модели кристалла в виде плоского квадрата $ABCD$ с центром в точке O (рис. 1.5, а, б). Его группа симметрии содержит восемь преобразований, переводящих квадрат сам в себя: E — тождественное преобразование; C_{4z}^+ — вращение против часовой стрелки на угол $+90^\circ$ вокруг оси z , проходящей через центр O и перпендикулярной плоскости квадрата; C_{4z}^- — вращение по часовой стрелке на угол -90° вокруг той же оси z ; C_{2z} — вращение на угол 180° вокруг оси z ; σ_x — зеркальное отражение в линии, проходящей в плоскости квадрата через его центр O нормально к оси x ; σ_y — зеркальное отражение в линии, проходящей в плоскости через центр O нормально к оси y ; σ_1 — зеркальное отражение в диагонали AC квадрата; σ_2 — зеркальное отражение в диагонали BD квадрата.

Произведение (т.е. последовательное применение) любых двух элементов группы также является ее элементом. Это иллюстрируется правилами умножения табл. 1.1. Операторы симметрии могут не коммутировать друг с другом, например

$$C_{4z}^- \sigma_x = \sigma_2 \neq \sigma_x C_{4z}^- = \sigma_1$$

(см. табл. 1.1). Если в группе все элементы коммутируют, то ее называют абелевой. Каждому элементу α группы можно сопоставить обратный элемент α^{-1} , обладающий свойствами: $\alpha\alpha^{-1} = \alpha^{-1}\alpha = E$; т.е. он производит действие, уничтожающее эффект элемента α . В группе квадрата это C_{4z}^+ и C_{4z}^- и т.п. Элементы α и β группы принадлежат одному классу, если в группе есть элемент γ такой, что $\gamma\alpha\gamma^{-1} = \beta$. Элементы α и β при этом называются сопряженными, и поэтому говорят о классе сопряженных элементов. Тождественное преобразование всегда образует отдельный

Таблица 1.1

Произведения операций симметрии группы квадрата¹

E	C_4^+	C_2	C_4^-	σ_x	σ_y	σ_1	σ_2
C_4^+	C_2	C_4^-	E	σ_1	σ_2	σ_y	σ_x
C_2	C_4^-	E	C_4^+	σ_y	σ_x	σ_2	σ_1
C_4^-	E	C_4^+	C_2	σ_2	σ_1	σ_x	σ_y
σ_x	σ_2	σ_y	σ_1	E	C_2	C_4^-	C_4^+
σ_y	σ_1	σ_x	σ_2	C_2	E	C_4^+	C_4^-
σ_1	σ_x	σ_2	σ_y	C_4^+	C_4^-	E	C_2
σ_2	σ_y	σ_1	σ_x	C_4^-	C_4^+	C_2	E

¹ Символ симметрии в каждой клетке равен произведению операций, символы которых стоят первыми в строке и в столбце, пересечение которых происходит в данной клетке.

класс. Группа квадрата разбивается на пять классов $C_i (i = 1, \dots, 5)$:

$$E(C_1); C_2(C_2); C_4^+, C_4^-(C_3);$$

$$\sigma_x, \sigma_y(C_4); \sigma_1, \sigma_2(C_5).$$

Число элементов в классе C_i , обозначаемое через h_i , называют *порядком класса*. Для пяти классов ($r=5$) группы квадрата имеем $h_1 = h_2 = 1$ и $h_3 = h_4 = h_5 = 2$. Определим еще коэффициенты произведения классов: $c_{ij,s}$ — это s -й коэффициент произведения $C_i C_j$ классов i и j , т.е. из табл. 1.1 имеем, например,

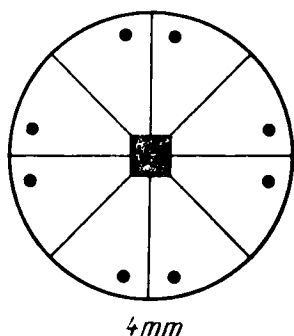
$$C_i C_j = \sum_s c_{ij,s} C_s, \quad (1.12)$$

или символически: $C_3 \cdot C_4 = 2C_5$ и $C_5 \cdot C_5 = 2C_1 + 2C_2$. В итоге получаем следующие отличные от нуля коэффициенты:

$$\begin{array}{lllll} c_{11,1} = 1 & c_{22,1} = 1 & c_{33,1} = 2 & c_{44,1} = 2 & c_{55,1} = 2 \\ c_{12,1} = 1 & c_{23,3} = 1 & c_{33,2} = 2 & c_{44,2} = 2 & c_{55,2} = 2 \\ c_{13,3} = 1 & c_{24,4} = 1 & c_{34,5} = 2 & c_{45,2} = 2 & \\ c_{14,4} = 1 & c_{25,5} = 1 & c_{35,4} = 2 & & \\ c_{15,5} = 1 & & & & \end{array}$$

		C_4	
		σ_x	σ_y
C_3	C_4^+	σ_1	σ_2
	C_4^-	σ_2	σ_1

		C_5	
		σ_1	σ_2
C_5	σ_1	E	C_2
	σ_2	C_2	E



4mm

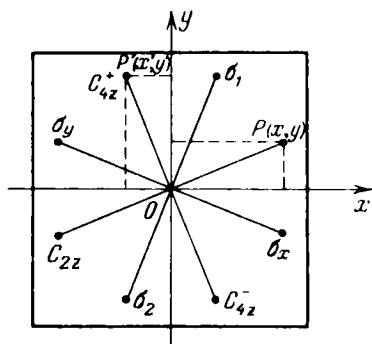


Рис. 1.6. Изображение двумерной точечной группы квадрата.

Рис. 1.7. Влияние операций симметрии группы квадрата на положение точки (вектора) $P(x, y)$.

В международной системе обозначений рассмотренная группа квадрата обозначается как $4mm$. Первый индекс означает ось четвертого порядка, перпендикулярную квадрату, второй и третий индексы m — операции отражения относительно прямых линий двух типов, связанных между собой операцией симметрии (здесь это σ_x , σ_y и σ_1 , σ_2). Графическое изображение осей и плоскостей (линий) отражения различной симметрии показаны ниже в табл. 1.6. На рис. 1.6 изображена точечная группа квадрата.

В приложениях теории групп важную роль играет представление операторов группы матрицами. Проиллюстрируем это на примере квадрата. Пусть на его поверхности лежит вектор P (рис. 1.7), выходящий из центра O с координатами конца x и y . При преобразовании, например, C_{4z}^+ вектор P перейдет в P' и координаты его конца x' и y' связаны с x и y уравнениями

$$x' = 0 \cdot x - 1 \cdot y, \quad y' = 1 \cdot x + 0 \cdot y$$

или символически

$$P'(x'y') = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} P(x, y),$$

где матрица $\begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$ представляет элемент C_{4z}^+ . Легко построить матрицы для всех преобразований группы квадрата:

$$\begin{aligned} E &\rightarrow \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad C_{4z}^+ \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad C_{4z}^- \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}, \\ C_{2z} &\rightarrow \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_x \rightarrow \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y \rightarrow \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \\ \sigma_1 &\rightarrow \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_2 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (1.13)$$

которые удовлетворяют всем соотношениям между элементами группы квадрата (см. табл. 1.1) и являются одним из возможных представлений этой группы. Таких представлений имеется бесконечное число. Важным

является *регулярное* представление. Его можно найти, если любой элемент табл. 1.1 заменить на единицу, а все остальные на нуль, и так для всех элементов. Это и даст соответствующие всем элементам матрицы регулярного представления. Хотя эти матрицы 8×8 и более высокого порядка, чем порядок 2×2 в (1.13), но они отнюдь не самые большие.

Среди бесконечного числа представлений имеется особый тип *неприводимых* представлений. Их матрицы для элементов группы имеют одинаковую блочно-диагональную форму. С помощью унитарного преобразования можно любые исходные *приводимые* матрицы привести к блочно-диагональной форме. В теории групп доказывается, что число различных неприводимых представлений конечно и равно числу классов группы r .

Элемент группы G можно рассматривать как унитарный оператор $\hat{G}$, действующий на некоторые функции φ_i ($i = 1, \dots, f$):

$$\hat{G}\varphi_i = \sum_{k=1}^f G_{ki}\varphi_k, \quad (1.14)$$

которые всегда можно выбрать ортонормированными. В этом случае унитарная матрица преобразования G_{ki} совпадает с матрицей оператора

$$G_{ki} = \int \varphi_i^* \hat{G} \varphi_k d\tau.$$

Функции $\varphi_1, \dots, \varphi_f$, определяющие эти матрицы (совокупность которых для всех элементов группы дает ее представление), образуют *базис* представления, а число их $f = d_k$ определяет *размерность* представления d_k .

Если с помощью линейного унитарного преобразования $\hat{S}$ перейти от базиса $\varphi_1, \dots, \varphi_{d_k}$ к новому базису $\varphi'_1, \dots, \varphi'_{d_k}$, где $\varphi'_i = \hat{S}\varphi_i$, то этот базис даст новое представление *той же* размерности: G'_{ik} . Такие представления называют *эквивалентными*, между ними нет существенного различия. Они связаны операторной формулой

$$\hat{G}' = \hat{S}^{-1} \hat{G} \hat{S}.$$

Рассмотрим произвольное представление группы размерности d_k : с помощью линейного преобразования (1.14) функции базиса можно разбить на несколько наборов по $d_{k_1}, d_{k_2}, \dots$ функций ($d_{k_1} + d_{k_2} + \dots = d_k$) таких, что при воздействии элементов группы функции каждого из этих наборов преобразуются только через функции одного этого же набора. При этих условиях исходное представление оказывается *приводимым*. Если не существует ни одного линейного преобразования, которое могло бы уменьшить число преобразующихся друг через друга функций, то осуществляемое ими представление — *неприводимое*. Итак, всякое приводимое представление можно разбить на неприводимые, имеющие важное значение во всех физических приложениях теории групп.

Особое значение имеет *след* (*шпур*) матриц представлений, т.е. сумма их диагональных элементов, называемая *характером*. Все матрицы, представляющие элементы данного класса, имеют одинаковые характеры (см., например, (1.13)). Также совпадают характеры матриц эквивалентных представлений. Поэтому по характерам отличают эквивалентные представления от существенно различных. Введем обозначения

характеров элементов i -го класса неприводимого представления k :

$$\chi_i^k \rightarrow \chi_i^{(1)}, \chi_i^{(2)}, \dots, \chi_i^{(r)}.$$

Единичный элемент группы E всегда представляется единичной матрицей, характер которой $\chi(E)$ равен размерности представления d_k .

Если надо найти неприводимые представления, то обязательно находить соответствующие блочные матрицы. Для этого надо знать некоторые общие соотношения ортогональности между характерами неприводимых представлений, выводимые в теории групп и имеющие вид

$$h_i h_j \chi_i^k \chi_j^k = d_k \sum_{s=1}^r c_{ij,s} h_s \chi_s^k, \quad (1.15)$$

$$\sum_{s=1}^r h_s (\chi_s^k)^* \chi_s^l = g \delta_{kl}, \quad (1.16)$$

где g — число элементов группы — ее *порядок*, все остальные символы приводились выше. В качестве примера найдем таблицу характеров группы квадрата. Для этого используем (1.15), подставляя туда известные порядки классов h_i и коэффициенты $c_{ij,s}$ из (1.12). Используя $c_{11,1}$, находим $\chi_1^k \chi_1^k = d_k \chi_1^k$ или $\chi_1^k = d_k$; используя $c_{22,1}$, находим $\chi_2^k \chi_2^k = d_k \chi_1^k = d_k^2$ или $\chi_2^k = \pm d_k$; используя $c_{33,1}$ и $c_{35,2}$, находим $4\chi_3^k \chi_3^k = d_k (2\chi_1^k + 2\chi_2^k)$ или $\chi_3^k = \pm d_k$, если $\chi_2^k = d_k$ и $\chi_3^k = 0$, если $\chi_2^k = -d_k$; используя $c_{44,1}$ и $c_{44,2}$, находим тем же путем $\chi_4^k = \pm d_k$, если $\chi_2^k = d_k$ и $\chi_4^k = 0$, если $\chi_2^k = -d_k$; и, наконец, используя $c_{34,5}$, находим $4\chi_3^k \chi_4^k = d_k \cdot 4\chi_5^k$, $\chi_5^k = \chi_3^k \chi_4^k / d_k$.

В итоге получаем таблицу характеров для пяти классов и пяти неприводимых представлений группы квадрата (см. табл. 1.2). Таким образом, характеры найдены через размерности неприводимых представлений. Далее, используя вещественность характеров, из (1.16) имеем для группы квадрата ($g = 8$)

$$\sum_{s=1}^r h_s (\chi_s^k)^2 = 8.$$

Таблица 1.2

Таблица характеров χ_i^k для пяти классов C_i^1

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
χ^1	d_k	d_k	d_k	d_k	d_k
χ^2	d_k	d_k	d_k	$-d_k$	$-d_k$
χ^3	d_k	d_k	$-d_k$	d_k	$-d_k$
χ^4	d_k	d_k	$-d_k$	$-d_k$	d_k
χ^5	d_k	$-d_k$	0	0	0

¹ В таблице указаны пять неприводимых представлений группы квадрата в зависимости от размерности d_k этих представлений.

Таблица 1.3

Характеры для пяти классов группы квадрата¹

	$\{E\}$	$\{C_{2z}\}$	$\{C_{4z}^2 C_{4z}\}$	$\{\sigma_x \sigma_y\}$	$\{\sigma_1 \sigma_2\}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0

¹ В таблице указаны первые четыре неприводимых представления $d_k = 1$: A_1 , A_2 , B_1 , B_2 и последнее пятое $d_k = 2$: E .

Отсюда сразу находим для первых четырех неприводимых представлений $d_k = 1$ и для последнего пятого $d_k = 2$ (см. табл. 1.3).

Мы рассмотрели симметрию двумерного образования. Реальные кристаллы *трехмерные*¹. Идеальный трехмерный кристалл является бесконечно протяженным телом, построенным бесконечным повторением в пространстве одного и того же структурного элемента — *элементарной ячейки*. Конечные кристаллы уже в силу наличия граничных поверхностей дефектны; кроме того, они, как правило, обладают дефектами внутренней структуры, возникающими в реальном процессе кристаллизации. Отвлекаясь от этого, будем рассматривать неограниченные идеальные трехмерные кристаллы.

На примере квадрата (элементарной ячейки плоской квадратной решетки) видно, что характерными признаками кристалла являются его свойства симметрии. Всем идеальным кристаллам прежде всего присуща *трансляционная* симметрия, заключающаяся в том, что при его параллельном переносе на определенное расстояние в каком-то направлении на *вектор трансляции* кристалл целиком совмещается сам с собой. Минимальная величина этого вектора дает *период трансляции* в данном направлении. Эти периоды могут оказаться равными расстояниям между ближайшими соседними узлами кристалла. Группа трансляций задается совокупностью векторов трансляций

$$R_m = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3, \quad (1.17)$$

где $m_i = \pm 1, \pm 2, \dots$ — положительные и отрицательные числа, включая нуль, $i = 1, 2, 3$; a_1, a_2, a_3 — некопланарные примитивные векторы, определяющие основные периоды решетки. Векторы (1.17), проведенные из произвольного начального узла решетки, своими концами дают

¹ Можно доказать, что нет упорядоченных систем, у которых плотность $\rho(x)$ зависит только от одной координаты, см. Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976, ч. 1, § 163. Двумерные системы с $\rho(x, y)$ могут существовать, и в последнее время они обнаружены.

положения других ее узлов, определяемых тройками чисел m_1, m_2, m_3 или, короче, m .

Построенный на векторах a_i параллелепипед называют *элементарной (примитивной) ячейкой*. Ее объем равен $a_1 [a_2 a_3]$. Таким образом, всю решетку можно построить из совокупности тождественных элементарных ячеек, как стену из кирпичей. Выбор векторов a_i и построенной на них ячейки неоднозначен, он диктуется удобством описания данной решетки кристалла¹. Обычно этот выбор делают так, чтобы узлы решетки находились только в вершинах ячейки (однократно примитивная ячейка). Поскольку каждый узел в вершине ячейки принадлежит одновременно восьми смежным ячейкам, то на каждую из них приходится один узел, определяемый вектором (1.17). Если же в ячейке есть еще атомы на ребрах, гранях или внутри ее, то для определения их положения уже недостаточно векторов (1.17), необходимо задать векторы, определяющие положение этих "невершинных" узлов, которые задают базис решетки. Если в ячейке имеется σ узлов не в вершинах, то их положение можно определить векторами

$$R_s = \xi_1^s a_1 + \xi_2^s a_2 + \xi_3^s a_3, \quad (1.18)$$

где $s = 1, 2, \dots, \sigma$; $0 \leq \xi_{(i)}^s \leq 1$ ($i = 1, 2, 3$) координаты s -го узла решетки в ячейке, отсчитываемые от одной из вершин. Положение узла в решетке с базисом задается суммой векторов (1.17) и (1.18)

$$R_{ms} = R_m + R_s. \quad (1.19)$$

Отсюда следует два способа построения атомной решетки: сначала строится базис из σ атомов с помощью векторов (1.18), и затем он транслируется с помощью векторов (1.17); сначала для каждого узла σ базиса с помощью векторов (1.17) строится решетка, а затем они вставляются друг в друга путем их смещения на векторы (1.18).

В вершинах элементарных ячеек находятся одинаковые атомы (эквивалентные узлы). Каждый из них можно совместить с любым другим путем трансляции на один из периодов решетки. Совокупность эквивалентных узлов образует решетку Браве кристалла. Она, конечно, не включает всех узлов решетки и даже всех эквивалентных, ибо могут существовать также эквивалентные узлы, которые могут совмещаться только при преобразованиях симметрии типа поворота и отражения. Реальный кристалл представляет собой, вообще говоря, несколько решеток Браве, вставленных одна в другую и отвечающих определенному сорту и расположению атомов.

Кристаллография позволяет установить все возможные типы симметрий решеток Браве. Упомянутые выше операции трансляции не проявляются внешне на кристаллах. Но есть, также упоминавшиеся уже, свойства симметрии, которые могут выявиться во внешней форме кристалла, например, в правильном взаимном расположении его внешних граней. Каждому типу кристалла можно сопоставить определенный набор преоб-

¹ Эта неоднозначность не опасна, если выполнено условие, что данный выбор позволяет определить положения всех узлов решетки. Векторы a_i удобно выбирать ортами системы координат, связанной с осями симметрии кристалла.

разований симметрии, образующих его *точечную группу*. Пример такой группы для квадрата был рассмотрен выше. Добавив к точечной группе трансляции и учитывая также комбинации трансляций (даже не на полные периоды) с поворотами и отражениями (винтовые оси, плоскости зеркального скольжения) мы приходим к понятию *пространственной группы* симметрии кристалла.

В кристаллографии есть теорема, устанавливающая возможные оси симметрии кристаллов на основе ограничений, накладываемых на точечную

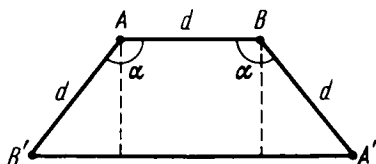


Рис. 1.8. Определение возможных порядков осей симметрии кристаллов.

группу требованием трансляционной инвариантности. Пусть точка A (рис. 1.8) — узел решетки Браве, через который перпендикулярно плоскости чертежа проходит ось симметрии. Если в точке B проходит такая же ось, то она удалена от A на период трансляции d . Если повернуть решетку вокруг оси, проходящей через A , на угол $\alpha = 2\pi/n$ (где n — порядок оси; операцию вращения обозначим по Шенфлису через C_n , а по международным обозначениям через n), то точка B перейдет вместе с проходящей через нее осью в точку B' . Подобная же операция поворота вокруг B переведет A с осью C_n в точку A' . Обе новые точки A' и B' по условию симметрии могут быть совмещены путем операции трансляции вдоль прямой $A'B'$. Если d — минимальный период в данном направлении (по условию построения AB параллельна $A'B'$), то расстояние $A'B'$ будет кратно длине d , т.е. $A'B' = kd$, где k — целое число. Из рис. 1.8 имеем

$$d + 2d \sin(\alpha - \pi/2) = d - 2d \cos \alpha = kd,$$

откуда $\cos \alpha = (1 - k)/2$. По условию $0 \leq |\cos \alpha| \leq 1$ мы имеем $k = -1, 0, 1, 2, 3$. Отсюда и находим единственно возможные значения углов поворотов вокруг осей симметрии C_n : $2\pi/n = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$ и $360^\circ = 0^\circ$, т.е. $n = 6, 4, 3, 2, 1$. Таким образом, допустимы только пять типов осей симметрии. В каждом узле может пересекаться ограниченное число поворотных осей. Рассмотрение, подобное приведенному выше¹, дает шесть возможных комбинаций поворотных осей: $2\ 2\ 2, 2\ 2\ 3, 2\ 2\ 4, 2\ 2\ 6, 2\ 3\ 3$ и $2\ 3\ 4$. Их возможное пространственное расположение изображено на рис. 1.9.

Трансляции и повороты называют *собственными* операциями симметрии. Существуют также еще *несобственные* операции симметрии: инверсия — зеркальное отражение в точке (центре инверсии C_i или $\bar{1}$); отражение в плоскости (плоскость зеркального отражения σ); инверсионный поворот — совокупность инверсии и вращения, которых может быть только пять с символами: $1, 2 (\equiv \sigma), 3, 4, 6$. Если имеется ось симметрии n , то она может быть параллельна плоскости (вертикальная) или

¹ См., например, Флинт Е.Е. Начала кристаллографии. — М.: Гостехиздат, 1952.

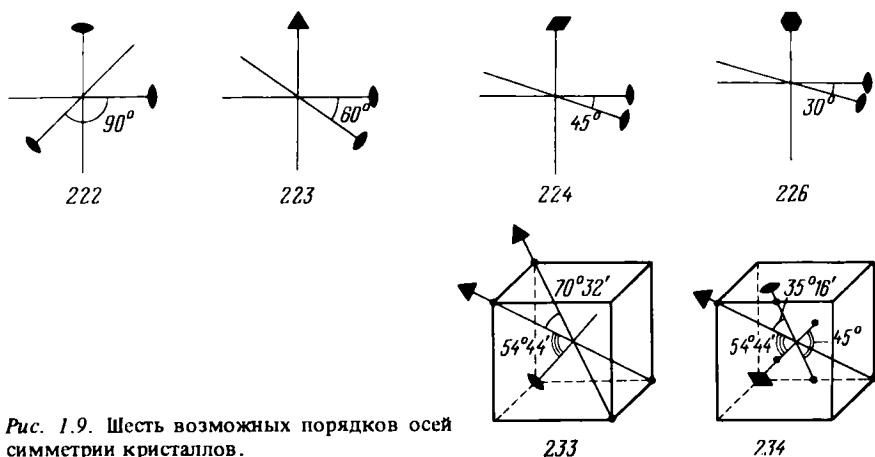


Рис. 1.9. Шесть возможных порядков осей симметрии кристаллов.

перпендикулярна ей (горизонтальная). Их соответственно обозначают nm и n/m . Например, $4t$ означает ось четвертого порядка и проходящую через нее параллельную (вертикальную) плоскость симметрии t ; $6/m$ означает ось шестого порядка и перпендикулярную ей (горизонтальную) плоскость.

Методы кристаллографии позволяют определить полное число допустимых кристаллических решеток. Подсчет проводится в два этапа. Сначала выясняют возможные типы точечной симметрии. Они делятся на семь кристаллических систем или сингоний, а всего кристаллических классов или групп имеется 32 (Хессель, 1830). Список точечных групп кристалла приведен в табл. 1.4, где для каждой сингонии перечислены числа решеток Браве, их симметрия и основные характеристики ячеек. Расположение осей элементарной ячейки a , b и c и углов между ними α , β и γ показано на рис. 1.10, сами же 14 типов решеток Браве показаны на рис. 1.11. Отметим, что элементарные ячейки Браве не всегда совпадают с однократно примитивной (P), ибо часто ячейка, кратная примитивной, более непосредственно отражает элементы симметрии кристалла (см. ниже рис. 1.13 и рис. 1.14).

В табл. 1.4 для точечных групп использованы обозначения Шенфлиса и международные. Поясним их здесь (частично повторно): $C_i (S_2)$ и $\bar{1}$ – операция инверсии относительно центра симметрии; C_n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$ и $\bar{1}, 2, 3, 4, 6$) – поворотная ось n -го порядка; C_{nh} ($n = 2, 3, 4, 6$), $C_s = C_{1h}$ и $2/m, \bar{6}, 4/m, 6/m, m$ – ось n -го порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии; C_{nv} ($n = 2, 3, 4, 6$) и $m\bar{2}, 3m, 4m\bar{2}, 6m\bar{2}$ – оси n -го порядка и плоскости симметрии, проходящие через нее; S_n ($n = 2, 4, 6$) и $\bar{4}, \bar{3}$ – зеркально-поворотная ось n -го порядка; D_n ($n = 2, 3, 4, 6$) ($D_2 = V$) –

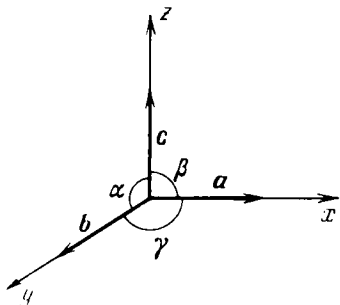


Рис. 1.10. Кристаллические оси a , b , c и углы между ними α , β , γ .

Таблица 1.4

Точечные группы кристаллических решеток

Кристаллическая система (сингония)	Число элементов	Кристаллические классы		Число решеток Браве	Характеристики элементарной ячейки
		Обозначения Шенфлиса	Международная система		
Триклинная	1	C_1	1	1	$a \neq b \neq c$
	2	$C_2(S_2)$	$\bar{1}$		$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	2	C_2	2	2	$a \neq b \neq c$
	2	$C_s(C_{1h})$	m		$\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$
	4	C_{2h}	$2/m$		
Ромбическая	4	$D_2(V)$	2 2 2	4	$a \neq b \neq c$
	4	C_{2v}	$mm2$		$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
	8	$D_{2h}(V_h)$	$m/2 \ m/2 \ m/2$		
	4	C_4	4		$a = b \neq c$
	4	S_4	$\bar{4}$		
Тетрагональная	8	C_{4h}	$4/m$	2	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
	8	D_4	4 2 2		
	8	C_{4v}	$4mm$		
	8	$D_{2d}(V_d)$	$42m$		
	16	D_{4h}	$4/m \ 2/m \ 2/m$		

2 2 2, 3 2, 4 2 2, 6 2 2 – ось n -го порядка и семейство перпендикулярных к ней осей второго порядка; D_{nh} ($n = 2, 3, 4, 6$) ($D_{2h} = V_h$) и $2/m \ 2/m \ 2/m$, $\bar{6}m2$, $4/m \ 2/m \ 2/m$, $6/m \ 2/m \ 2/m$ – то же, что и D_n , с добавлением еще плоскостей симметрии, проходящих через ось второго порядка; D_{nd} ($n = 2, 3$) ($D_{2d} = V_d$) и $\bar{4}2m$, $\bar{3}2/m$ – то же, что и D_n , с добавлением вертикальных плоскостей симметрии, проходящих через ось n -го порядка посередине между каждыми двумя соседними горизонтальными осями второго порядка; группа T и $2 \ 3$ получается добавлением к системе осей группы D_n четырех наклонных осей третьего порядка, повороты вокруг которых переводят оси второго порядка друг в друга; группа T_d или $\bar{4}3m$ получается из T добавлением плоскостей симметрии, каждая из которых проходит через одну ось второго порядка и две оси третьего; группа T_h получается из T добавлением трех взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии, проходящих через каждые две оси второго порядка, а оси третьего порядка становятся зеркально-поворотными; O и $4 \ 3 \ 2$ – система осей симметрии куба; в группе O_h и $4/m \ \bar{3}2/m$ к O добавляются плоскости симметрии.

При определении классов точечных групп пользуются таким приемом. Если имеется какая-нибудь точечная группа G и, кроме того, группа C_i (состоящая из двух элементов – единичного E и инверсии I), то прямое произведение этих групп $G \times C_i$ есть тоже группа, у которой вдвое больше элементов, чем у G , одна половина элементов новой группы совпадает с элементами группы G , а вторая половина – состоит из элементов G , умноженных на инверсию I . Число классов в группе также удваивается, к каждому классу A группы G добавляется еще класс AI . Из табл. 1.4 видно, что число групп из тридцати двух классов можно свести к двенадцати типам: C_n , S_{2n} , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nd} , T , T_d , T_h = $T \times C_i$, O и O_h = $O \times C_i$.

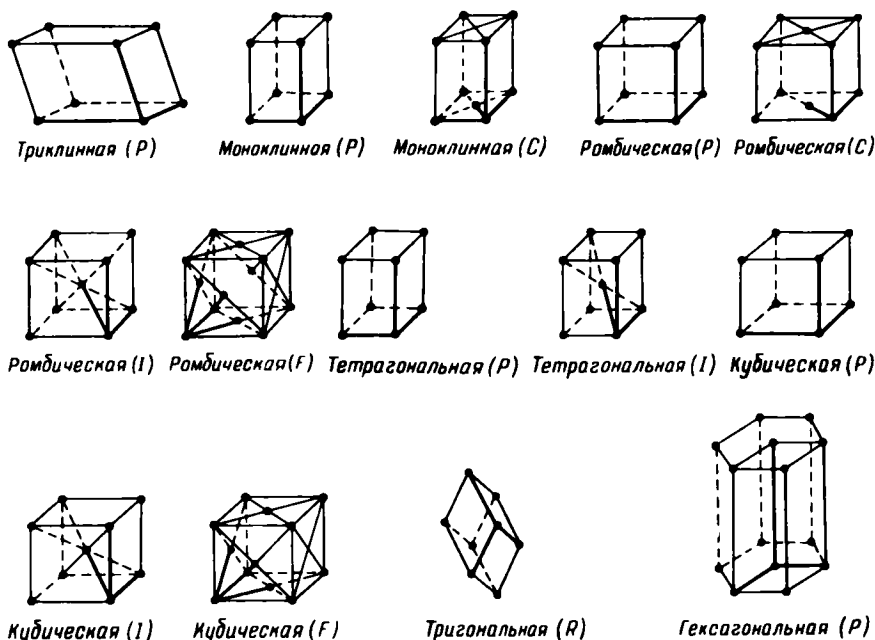


Рис. 1.11. Четырнадцать решеток Браве различных сингоний с указанием символа решетки: P – примитивная ячейка; C – ячейка с центрированным основанием:

I – объемноцентрированная ячейка; F – гранецентрированная ячейка; R – тригональная (примитивная) ячейка.

Кроме того, существуют еще точечные группы икосаэдра Y и $Y_h = Y \times C_i$, которые встречаются в природе как группы молекул в исключительных случаях.

В каждой из тридцати двух точечных групп имеется определенное число элементов симметрии (1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24 и 48). А в каждом классе (табл. 1.4) последний элемент симметрии для данной сингонии содержит все элементы соответствующей системы, их называют *голоэдрическими*. В качестве примера на рис. 1.12 показаны элементы куба группы O_h или $4/m \bar{3} 2/m$. Во-первых, здесь имеем систему осей куба: три оси четвертого порядка, проходящие через центры противоположных граней (C_4), четыре оси третьего порядка, проходящие через противоположные вершины (C_3), и шесть осей второго порядка, проходящие через середины противоположных ребер (C_2). Эта группа O или $4 \bar{3} 2$, она содер-

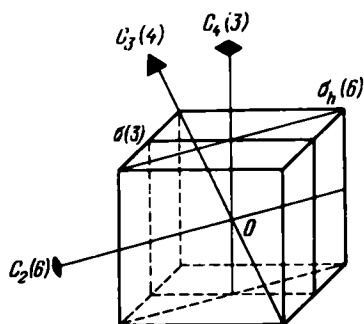


Рис. 1.12. Элементы точечной симметрии куба (группа O_h оси – C_2 , C_3 и C_4 , центр инверсии O , зеркальные плоскости σ_h и σ_d . В скобках указано их общее число.

Таблица 1.5

Основные геометрические и атомные характеристики
для трех типов кубических кристаллических решеток

Основные характеристики	Тип кубической решетки		
	ПК (<i>P</i>)	ОЦК (<i>I</i>)	ГЦК (<i>F</i>)
Объем элементарной ячейки Браве	a^3	a^3	a^3
Число узлов решетки на ячейку (базис)	1	2	4
Число узлов на единицу объема	a^{-3}	$2a^{-3}$	$4a^{-3}$
Расстояния между узлами – ближайшими соседями	a	$\sqrt{3}a/2$	$a/\sqrt{2}$
Число ближайших соседей (в первой координационной зоне)	6	8	12
Расстояние между узлами – следующими за ближайшими соседями	$\sqrt{2}a$	a	a
Число соседей во второй координационной зоне	12	6	6

жит 24 элемента и пять классов: единичный элемент E , восемь поворотов C_3 и C_3^2 , шесть поворотов C_4 и C_4^3 , три поворота C_2^2 и, наконец, шесть поворотов C_2 . При переходе от группы O к группе всех преобразований симметрии куба O_h добавляется еще центр симметрии. Это превращает оси третьего порядка группы O в зеркально-поворотные оси шестого порядка (пространственные диагонали куба). Кроме того, появляются еще шесть плоскостей симметрии, проходящих через каждую пару противоположных ребер, и три плоскости, параллельные граням куба (σ_h и σ_v на рис. 1.12). Всего в группе O_h 48 элементов и десять классов; к 24-м элементам и пяти классам группы O добавляются следующие 24 элемента в пяти классах, складывающиеся из инверсии I , восьми зеркально-поворотных преобразований S_6 и S_6^5 , шести зеркально-поворотных преобразований $C_4\sigma_h$, $C_4^3\sigma_h$ вокруг осей четвертого порядка, трех отражений σ_h в плоскостях, горизонтальных по отношению к осям четвертого порядка, и шести отражений σ_v в плоскостях, вертикальных по отношению к этим осям.

Аналогичным образом можно рассмотреть и все остальные 30 точечных групп¹. Приведем лишь в табл. 1.5 геометрические и атомные характеристики решеток ПК, ОЦК, ГЦК. На рис. 1.13 представлены элементарные ячейки Браве и обычные однократные примитивные ячейки для этих кристаллов. На рис. 1.14, *a* приведено то же для случая кристаллов моноклинной системы типа *C*, а на рис. 1.14, *б* – для гексагональной решетки.

Из рис. 1.13 и 1.14, *а, б* видно, что примитивные векторы a_i удобно выразить в прямоугольной системе x, y, z (с ортами e_1, e_2, e_3), компоненты в которой равны a_{ix}, a_{iy}, a_{iz} . Для каждой решетки имеется набор из девяти таких компонент, образующих матрицу A размерности 3×3 . Тогда (1.17)

¹ Это описание можно найти в книге Ландау Л.Д. и Лифшица Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – М.: Наука, 1974, § 9.3.

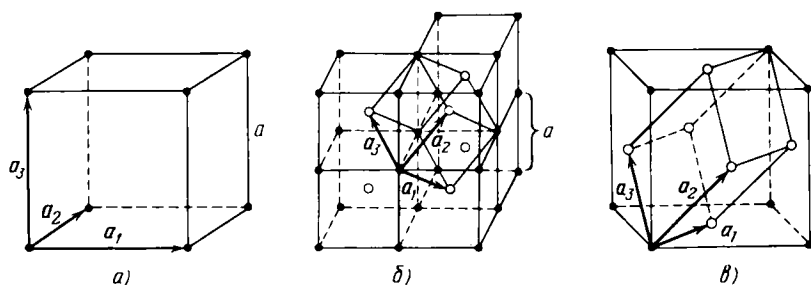


Рис. 1.13. Векторы примитивных трансляций a_1, a_2, a_3 и примитивные ячейки Браве (кубическая и две ромбоэдрические) для трех кубических решеток:

ПК (а); ОЦК (кружками обозначены узлы в центре элементарного куба (б); ГЦК (кружками обозначены узлы в центре граней элементарного куба (в).

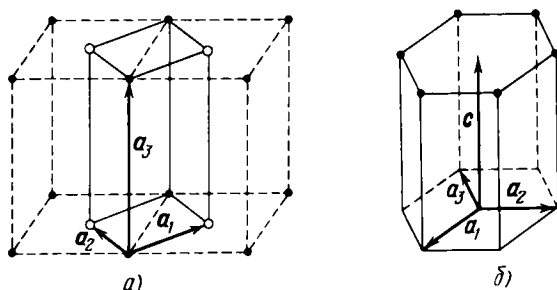


Рис. 1.14. а) Векторы примитивных трансляций a_1, a_2, a_3 и примитивная ячейка моноклинной системы типа С. б) Описание кристалла гексагональной структуры координатной системой четырех осей a_1, a_2, a_3 и c .

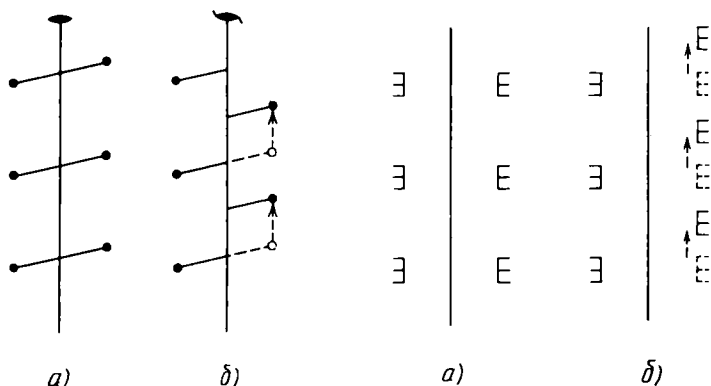


Рис. 1.15. а) Обычная ось второго порядка 2; б) двойная винтовая ось 2_1 .

Рис. 1.16. а) Обычная плоскость отражения m ; б) плоскость скользящего отражения a (по оси a).

примет вид

$$R = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = Am.$$

Для кубических и гексагональной решеток соответственно будем иметь

$$A_{\text{ПК}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}, \quad \text{т.е. } a_i = ae_i.$$

$$A_{\text{ОЦК}} = \begin{pmatrix} -a/2 & a/2 & a/2 \\ a/2 & -a/2 & a/2 \\ a/2 & a/2 & -a/2 \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} a_1 &= (a/2)(-e_1 + e_2 + e_3), \\ a_2 &= (a/2)(e_1 - e_2 + e_3), \\ a_3 &= (a/2)(e_1 + e_2 - e_3), \end{aligned}$$

$$A_{\text{ГЦК}} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} a_1 &= (a/2)(e_1 + e_2), \\ a_2 &= (a/2)(e_2 + e_3), \\ a_3 &= (a/2)(e_3 + e_1), \end{aligned}$$

$$A_{\text{ПГУ}} = \begin{pmatrix} a & -a/2 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}a/2 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} a_1 &= (a/2)e_1 + (\sqrt{3}a/2)e_2, \\ a_2 &= -(a/2)e_1 + (\sqrt{3}a/2)e_2, \\ a_3 &= ce_3. \end{aligned}$$

Истинная микроскопическая симметрия кристаллов, в отличие от их макросимметрии, рассмотренной выше, определяется совокупностью элементов симметрии, образующих ее *пространственную группу*. В нее, кроме известных элементов точечной группы и операций трансляций, входят еще *винтовые оси* и *плоскости скольжения*.

Таблица 1.6, а

Обозначения некоторых важнейших элементов симметрии

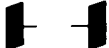
Наименование элемента симметрии	IT^1	Графические обозначения по IT	
		вертикальные	горизонтальные
Плоскость симметрии вертикальная	m		
Плоскость симметрии горизонтальная	$/m$		
Поворотные оси порядка:			
1	1		
2	2		
3	3		
4	4		

Таблица 1.6, а (окончание)

Наименование элемента симметрии	IT^1	Графические обозначения по IT^1	
		вертикальные	горизонтальные
6	6		
Инверсионные оси			
порядка:			
1	$\bar{1}$		
центр инверсии			
2	$\bar{2}$		
плоскость симметрии:	$\bar{2}$		
3	$\bar{3}$		
4	$\bar{4}$		
6	$\bar{6}$		

¹ Международная система.

² Этот знак ставится на чертежах IT^1 в правом верхнем углу.

Таблица 1.6, б

Обозначения винтовых осей

Порядок винтовых осей	Величина трансляционной компоненты	Обозначение винтовой оси (IT^1)	Графические обозначения по IT^1		
			Вертикальные винтовые оси	Вертикальные винтовые оси + центр инверсии	Горизонтальные винтовые оси
2	$\frac{1}{2}\tau$	2_1			
3	$\frac{1}{3}\tau$	3_1			
	$-\frac{2}{3}\tau$	3_2			

¹ Международная система.

Винтовая ось n -го порядка — это элемент симметрии, включающий поворот вокруг оси n -го порядка и смещение, параллельное этой оси.

Смещение является целым кратным n -й доле обычной минимальной трансляции τ в данном направлении, т.е. на $\alpha\tau/n$ ($n = 2, 3, 4, 6$; $\alpha = 1, 2, \dots, (n-1)$).

Плоскостью скольжения называется элемент симметрии, включающий операцию зеркального отражения и смещение параллельно зеркальной плоскости на расстояние $\tau/2$, равное полупериоду обычной минимальной трансляции в данном направлении. Схематическое изображение обеих этих составных операций симметрии приведены на рис. 1.15 и 1.16. В табл. 1.6, а, б указаны важнейшие графические обозначения основных операций симметрии (осей и плоскостей) по международной системе.

Учет всех операций трансляции приводит к тому, что каждому из 32 кристаллических классов соответствует от одной из 28 пространственных групп; полное их число равно 230 (Е.С. Федоров, А.М. Шенфлис). Вывод этих групп можно найти в специальной литературе¹.

§ 1.3. Обратная решетка

Для описания физических характеристик кристаллов удобно использовать так называемую *обратную решетку*². Все эти характеристики имеют тот же период, что и решетка кристалла, т.е. для каждой величины $A(\mathbf{r})$ имеем

$$A(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = A(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

где вектор $\mathbf{R}_m$ дается (1.17). Периодическую функцию $A(\mathbf{r})$ можно разложить в ряд Фурье

$$A(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}_g} A_{\mathbf{b}_g} \exp(2\pi i \mathbf{b}_g \mathbf{r}), \quad (1.21)$$

где сумма берется по всем возможным значениям вектора $\mathbf{b}_g$, удовлетворяющим условию периодичности (1.20), когда замена $\mathbf{r}$ на $\mathbf{r} + \mathbf{R}_m$ не меняет экспоненциальные сомножители в (1.21). Отсюда следует условие, чтобы скалярное произведение

$$(\mathbf{b}_g \mathbf{R}_m) = m_1 \mathbf{b}_g \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{b}_g \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{b}_g \mathbf{a}_3$$

было всегда целым числом, т.е. чтобы три произведения

$$\mathbf{b}_g \mathbf{a}_1 = g_1, \quad \mathbf{b}_g \mathbf{a}_2 = g_2, \quad \mathbf{b}_g \mathbf{a}_3 = g_3$$

были целыми числами (положительными или отрицательными, включая нуль) g_1, g_2, g_3 . Это можно получить, если ввести вектор обратной решетки

$$\mathbf{b}_g = g_1 \mathbf{b}_1 + g_2 \mathbf{b}_2 + g_3 \mathbf{b}_3, \quad (1.22)$$

где некопланарные векторы $\mathbf{b}_i$ ($i = 1, 2, 3$) связаны с векторами прямой решетки соотношениями

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \omega^{-1} [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = \omega^{-1} [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1], \\ \mathbf{b}_3 &= \omega^{-1} [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2], \quad \omega = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3], \end{aligned} \quad (1.23)$$

¹ См. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применения в физике. — М.: Физматгиз, 1958; Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. — М.—Л.: Гостехиздат, 1950.

² Это понятие впервые ввел Гиббс Дж.В.

ω – объем элементарной ячейки. Из (1.23) следует:

$$\delta_{ij} = \mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = \begin{cases} 0, & \text{если } i \neq j, \\ 1, & \text{если } i = j, \quad i, j = 1, 2, 3. \end{cases} \quad (1.24)$$

Из (1.22) – (1.24) видно, что суммирование в (1.21) идет по всем возможным значениям чисел g_1, g_2, g_3 . Поскольку векторные произведения $[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]$ и т.д. дают площади соответствующих граней элементарной ячейки, то из (1.23) следует, что размерность векторов $\mathbf{b}_i$ есть *обратная длина*, а по величине они равны обратным величинам высот параллелепипеда в элементарной ячейке прямой решетки. Векторы $\mathbf{b}_i$ (1.22) можно рассматривать как *основные периоды обратной решетки*. Нетрудно видеть, что обратные решетки однократных примитивных решеток Браве являются однократными примитивными решетками той же системы. В частности, ГЦК и ОЦК решетки "меняются местами" при переходе от прямой к обратной. Обратные решетки структур с центрированными основаниями сохраняют тот же тип. Это утверждение предоставляем проверить читателю, а также доказать, что объем элементарной ячейки обратной решетки ω' равен обратной величине объема ячейки прямой решетки, т.е.

$$\omega' = \mathbf{b}_1 [\mathbf{b}_2 \mathbf{b}_3] = (\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3])^{-1} = \omega^{-1}. \quad (1.25)$$

Если векторы $\mathbf{b}_i$ отнести к прямоугольной системе координат, то их составляющие будут b_{ix}, b_{iy}, b_{iz} и (1.22) примет вид

$$\mathbf{b}_g = g\mathbf{B} = (g_1 g_2 g_3) \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z} \end{pmatrix}.$$

Например, для прямой ОЦК решетки матрица $\mathbf{B}_{\text{ОЦК}}$ имеет такой же вид, как $\mathbf{A}_{\text{ГЦК}}$:

$$\mathbf{B}_{\text{ОЦК}} = 2\pi \begin{pmatrix} 0 & 1/a & 1/a \\ 1/a & 0 & 1/a \\ 1/a & 1/a & 0 \end{pmatrix}.$$

Часто имеют дело с системой параллельных плоскостей кристалла. Если выбрать начало координат в одном из узлов решетки Браве, взять определенный вектор обратной решетки $\mathbf{b}_g$ и записать произвольный вектор $\mathbf{r}$ прямой решетки в виде $\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$, то уравнение для системы плоскостей запишется в виде

$$\mathbf{b}_g \mathbf{r} = m_1 g_1 + m_2 g_2 + m_3 g_3 = n, \quad (1.26)$$

где n – заданная постоянная. Чтобы эти плоскости были кристаллическими, т.е. заполненные узлами прямой решетки Браве, надо, чтобы (1.26) удовлетворялось тройкой чисел m_1, m_2, m_3 (см. (1.17)). Если g_1, g_2, g_3 заданы, а постоянную n выбирают в виде ряда чисел, то (1.26) дает семейство параллельных кристаллических плоскостей. Таким образом, каждому вектору $\mathbf{b}_g$ обратной решетки соответствует свое семейство плоскостей кристалла. Числа g_i в (1.26) всегда можно выбрать так, чтобы они не имели общего делителя, кроме единицы, т.е. были взаимно простыми. Их называют *индексами Миллера* данного семейства плоскостей, и они

обозначаются тройками чисел, заключенных в круглые скобки (g_1, g_2, g_3) . Плоскость, определяемая по (1.26), пересекает оси координат, выбранные вдоль векторов a_i в точках $\frac{n}{g_1} a_1, \frac{n}{g_2} a_2, \frac{n}{g_3} a_3$. Тогда отношение длин этих отрезков соответственно в единицах a_i равно $g_1^{-1} : g_2^{-1} : g_3^{-1}$, т.е. обратно индексам Миллера. Поэтому эти индексы для плоскостей, параллельных координатным (для которых $g_1^{-1} : g_2^{-1} : g_3^{-1} = 1 : \infty : \infty$; $\infty : 1 : \infty$; $\infty : \infty : 1$), имеют вид (100), (010), (001). Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений координат, то знак минус ставится над индексом ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$). Плоскости, проходящие через диагонали противоположных граней элементарного куба, имеют индексы (110), (101), (011) и т.д. Плоскость, отсекающая отрезки a_i от трех осей координат куба, имеет индексы (111). Если речь идет о плоскостях кристалла, эквивалентных по характеру симметрии, то их индексы заключают в фигурные скобки, например $\{100\}$.

Для обозначения осей кристалла используют также индексы, дающие набор наименьших чисел, относящиеся как слагающие вектора, параллельного данному направлению в соответствующей системе координат. Эти индексы заключают в квадратные скобки. Например, для оси вдоль вектора a_1 имеем $[100]$ и т.д. Эквивалентные направления записываются как $\langle g_1 g_2 g_3 \rangle$. В кубических кристаллах направление нормали к плоскости имеет те же индексы; например, (100) и $[100]$ и т.д. В кристаллах других систем это в общем случае не имеет места. В гексагональных решетках пользуются четырехзначной системой индексов, соответственно четырем осям a_1, a_2, a_3, c (см. рис. 1.14, б). Так, для гексагональной оси будем иметь $[0001]$.

Укажем еще два свойства обратной решетки, которые нужны для последующего изложения. Во-первых, вектор обратной решетки b_g , указывающий точку g_1, g_2, g_3 в ней, перпендикулярен к плоскости $(g_1 g_2 g_3)$ прямой решетки. Действительно, вектор $(a_1/g_1 - a_2/g_2)$ лежит в плоскости $(g_1 g_2 g_3)$. Поэтому его скалярное произведение на вектор b_g равно, в силу (1.22) и (1.24),

$$b_g(a_1/g_1 - a_2/g_2) = (g_1 b_1 + g_2 b_2 + g_3 b_3)(a_1/g_1 - a_2/g_2) = 0,$$

т.е. эти векторы взаимно перпендикулярны, что и требовалось доказать. Во-вторых, длина вектора b_g равна обратной величине расстояния между соседними плоскостями семейства $(g_1 g_2 g_3)$ прямой решетки. Пусть n_0 — единичный вектор нормали к этим плоскостям, тогда скалярное произведение $a_1 n_0 / g_1$ дает величину межплоскостного расстояния. Но, поскольку по условию $n_0 = b_g / |b_g|$, то, в силу (1.24),

$$d(g_1 g_2 g_3) = n_0 a_1 / g_1 = b_g a_1 / g_1 |b_g| = 1 / |b_g|. \quad (1.27)$$

Эта формула справедлива, если компоненты вектора b_g не имеют общего множителя. В противном случае

$$d(g_1 g_2 g_3) = n / |b_g|, \quad (1.27')$$

где n — целое число, общий наибольший делитель компонент вектора b_g относительно трех осей обратной решетки.

§ 1.4. Примеры простейших кристаллических структур

Переходя к рассмотрению реальных кристаллов, напомним о двух типах плотнейших шаровых упаковок. Существует только одно наиболее плотное расположение шаров одинакового диаметра в одной плоскости, когда вокруг центрального шара расположено шесть шаров, центры которых находятся в вершинах правильного шестиугольника (рис. 1.17, а). Сложнее обстоит дело с укладкой друг на друга таких слоев. Для более плотной упаковки следует шары каждого следующего слоя помещать в углубления между шарами предыдущего. Тогда расстояние c между центрами шаров первого и третьего слоя определяется отношением $c/a = 1,633$, где a — диаметр шара (рис. 1.17, б), вместо $c/a = 2$ (рис. 1.17, в), когда шары следующего слоя помещаются не в углубления, а на сами шары предыдущего слоя. Из рис. 1.17, а видно, что в основании элементарной ячейки есть шесть углублений (см. там маленькие кружки), а поместить в них одновременно можно всего лишь три шара, заняв таким образом только половину числа углублений.

Здесь появляются две возможности: 1. Три шара верхнего (третьего) слоя занимают углубления второго слоя точно над шарами первого слоя (см. рис. 1.17, б и г, углубления обозначены черными кружками). Таким образом, первый и третий слои оказываются идентичными. Это случай плот-

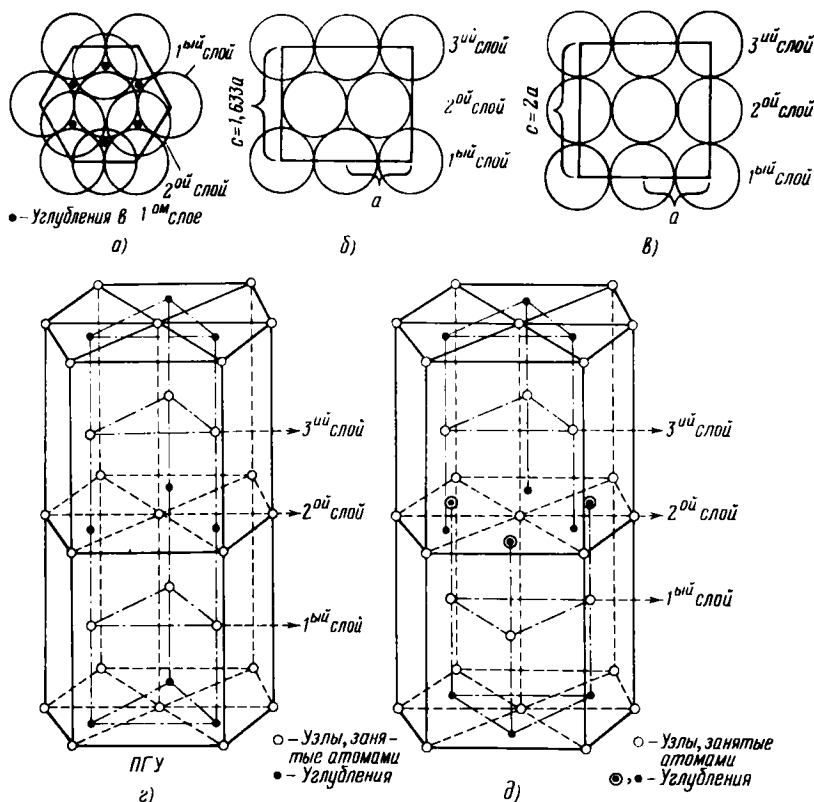


Рис. 1.17. Два типа плотнейшей упаковки шаров одинакового радиуса a .

Таблица 1.7

Некоторые важнейшие сведения о структуре кристаллов
ряда химических элементов

Элемент	Плотность, г/см ³ (10 ³ кг/м ³) при 20° С	Постоянная решетки при 20° С, Å (10 ⁻¹⁰ м)	Атомный объ- ем, см ³ /моль (10 ⁻³ м ³ /кмоль)	Расстояние между ближай- шими соседями, Å (10 ⁻¹⁰ м)
Решетка типа ГЦК				
Алюминий	2,70	4,04	9,99	2,86
Аргон	—	5,43 (20 К)	—	3,83
Золото	19,32	4,07	10,2	2,88
Кальций	1,55	5,56	25,9	3,93
Лантан	6,15	5,29	—	3,73
Медь	8,96	3,61	7,09	2,55
Никель	8,90	3,52	6,59	2,49
Палладий	12,0	3,88	8,89	2,74
Платина	21,45	3,92	9,10	2,77
Свинец	11,34	4,94	18,27	3,49
Серебро	10,49	4,08	10,28	2,88
Стронций	2,6	6,05	34,0	4,30
Церий	6,9	5,14	20,0	3,64
Решетка типа ОЦК				
Барий	3,5	5,01	39,0	4,34
Ванадий	6,0	3,03	8,5	2,63
Вольфрам	19,3	3,16	8,53	2,73
Железо (α)	7,87	2,86	7,1	2,48
Литий	0,53	3,50	13,0	3,03
Молибден	10,2	3,14	9,41	2,72
Натрий	0,97	4,28	24,0	3,71
Рубидий	1,53	5,62	55,9	4,87
Тантал	16,6	3,30	10,9	2,85
Хром	7,19	2,83	7,23	2,49
Решетка типа ПГУ				
Бериллий	1,82	2,27	3,59	4,96
Гадолиний	7,95	3,62	5,75	19,7
Кобальт	8,9	2,51	4,07	6,6
Магний	1,74	3,20	5,20	14,0
Таллий	11,85	3,45	5,51	17,24
Титан	4,54	2,95	4,73	10,6
Цинк	7,13	2,66	4,94	9,17
Решетка типа алмаза				
Германий	5,36	5,65	13,5	2,44
Кремний	2,33	5,43	12,0	2,35
Олово (сер)	5,75	6,46	—	—
Углерод (алмаз)	3,51	3,56	—	1,54

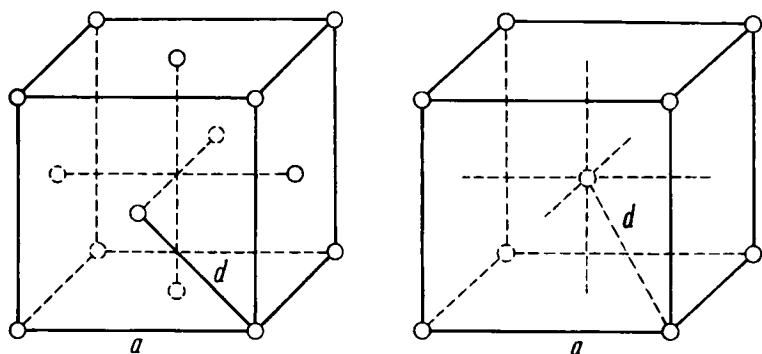


Рис. 1.18. Атомная элементарная ячейка ГЦК кристаллов меди, серебра, золота. Пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$, базис $\sigma = 4$, число соседей в первой координационной зоне $z_1 = 12$, — во второй зоне $z_2 = 6$, a — ребро элементарного куба, d — половина диагонали куба, $d = (\sqrt{2}/2)a$.

Рис. 1.19. Атомная элементарная ячейка ОЦК кристаллов α -, β - и δ -железа. Пространственная группа $O_h^2 - Im\bar{3}m$, базис $\sigma = 2$; число соседей в первой координационной зоне $z_1 = 8$, — во второй зоне $z_2 = 6$; a — ребро элементарного куба, d — половина диагонали куба, $d = (\sqrt{3}/2)a$.

ной гексагональной упаковки (ПГУ). Ее элементарная ячейка показана на рис. 1.17, з. II. Три шара третьего слоя занимают углубления второго слоя, обозначенные на рис. 1.17, д черными кружками, а три шара первого слоя занимают три других углубления второго слоя, обозначенные черными кружками с ободками на рис. 1.17, д. Следовательно, в этом случае только в пятом слое получаем повторение первого слоя. В результате получается ромбоэдрическая элементарная ячейка из четырех слоев (три из них показаны на рис. 1.17, д). Если в данном случае отношение осей $c/a = 1,633 + 0,817 = 2,45$, то имеем ГЦК решетку. Если же $c/a \neq 2,45$, то решетка не кубическая, а ромбоэдрическая. Ось ромбоэдра совпадает с поворотной осью третьего порядка куба C_3 . Таким образом, эта упаковка соответствует плотнейшей кубической.

Представление о кристалле как о системе плотно упакованных шаров позволяет определить атомные (ионные) радиусы из рассмотрения элементарных ячеек (Гольдшмидт, 1926; Полинг, 1927). Хотя это и является очень грубым описанием сложных образований, какими являются атомы¹, но практически оно очень удобно, и при изучении различных модификаций химических элементов, их сплавов и соединений получают одни и те же значения для радиусов с весьма небольшими разбросами. Это особенно хорошо выполняется для ионов в щелочно-галогидных соединениях, в них межатомные расстояния d , с точностью до нескольких сотых $\text{\AA}$, удовлетворяют правилу, что разность величин d в этих соединениях для NaF и KF, NaCl и KCl, NaBr и KBr, NaI и KI величина постоянная с указанной точностью. Это дает

¹ В кристалле электронное облако атома или ионного остова, как правило, не является даже сферически симметричным.

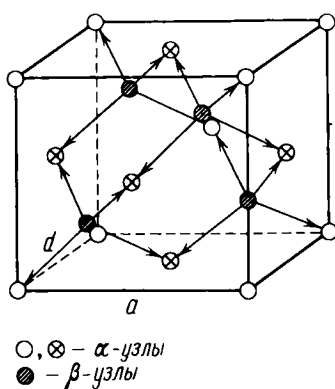
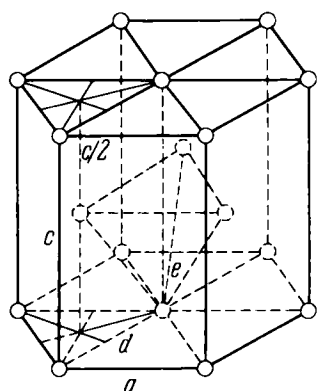


Рис. 1.20. Атомная элементарная ячейка ПГУ кристаллов цинка и кадмия. Пространственная группа $D_{6h}^8 - C6/mmc$; базис $\sigma = 2$, число соседей в первой координационной зоне $z_1 = 6$, – во второй зоне $z_2 = 8$, a – сторона равностороннего шестиугольника основания элементарной призмы, d – половина его диагонали, e – ближайшее расстояние между узлами соседних слоев ПГУ решетки, c – высота элементарной призмы $d = a$, $e = (a^2/3 + c^2/4)^{1/2}$.

Рис. 1.21. Атомная элементарная ячейка кубических (алмазных) решеток углерода, кремния, германия α -олова. Пространственная группа $O_h^1 - Fd3m$; базис $\sigma = 8$, a – ребро элементарного куба, d – расстояние от атомов типа α , расположенных в вершинах куба или в центрах граней с ближайшими атомами типа β , расположенными внутри элементарного куба, $d = (\sqrt{3}/4)a$.

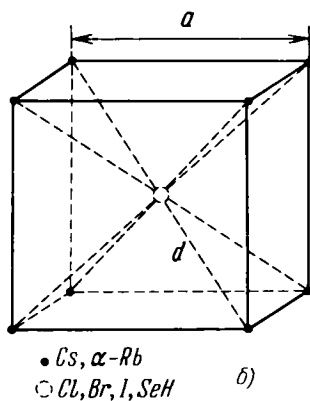
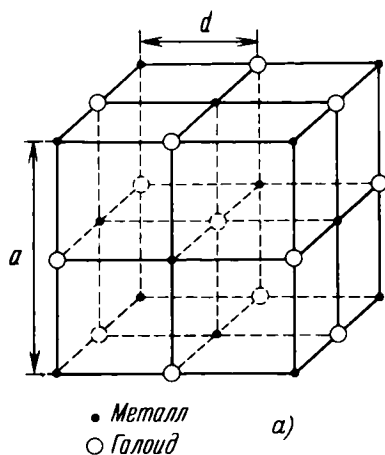


Рис. 1.22. а) Атомная элементарная ячейка кубических кристаллов галогенидов и гидридов щелочных металлов М с F, Cl, Br, I, H, D. Пространственная группа $O_h^5 - Fm3m$; базис $\sigma = 4$, число соседей в первой координационной зоне $z_1 = 6$, a – ребро элементарного куба, d – ближайшее расстояние между узлом с металлом и галлоидом, $d = a/2$. б) Атомная элементарная ячейка кубических кристаллов галогенидов и гидридов щелочных металлов α -RbCl, CsCl, CsBr, CsI, CsSeH. Пространственная группа $O_h^5 - Fm3m$; базис $\sigma = 4$, число соседей в первой координационной зоне $z_1 = 8$, a – ребро элементарного куба, d – половина его диагонали, $d = (\sqrt{3}/2)a$.

право считать, что каждый ион можно аппроксимировать сферой определенного радиуса:

$$\begin{aligned} d(\text{NaF}) - d(\text{KF}) &= 0,36 \text{ \AA}, & d(\text{NaCl}) - d(\text{KCl}) &= 0,33 \text{ \AA}, \\ d(\text{NaBr}) - d(\text{KBr}) &= 0,31 \text{ \AA}, & d(\text{NaI}) - d(\text{KI}) &= 0,30 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

На рис. 1.18 – 1.21 показаны элементарные ячейки некоторых химических элементов для ГЦК, ОЦК, ПГУ и кубической решетки алмаза. Последняя строится так: сначала образуют ГЦК ячейку из атомов α (рис. 1.21), затем на четырех главных диагоналях куба на расстояниях в $1/4$ их длины от смежных вершин α помещаем по одному атому β (в алмазе атомы α и β одинаковые), на атомах β также можно построить ГЦК ячейку, которая оказывается смещенной относительно первой, построенной на атомах α . В табл. 1.7 приведены важнейшие сведения о структуре кристаллов большинства химических элементов для наиболее типичных решеток.

В качестве примера структур простейших ионов соединений приведены данные для галогенидов щелочных металлов – LiF, LiCl и т.д. (рис. 1.22, а), а также других, например AgBr, MgO, UO_5 и т.п. с ГЦК решеткой, с пространственной группой $O_h - Fm\bar{3}m$, $\sigma = 4$ и координационным числом $z = 6$ для ионов обоих знаков. На рис. 1.22, б изображена ионная решетка ОЦК, с пространственной группой $O_h - Pm\bar{3}m$, с $\sigma = 1$ и $z = 8$. Такую структуру имеют, например, α = RbCl, CsCl, CsBr, CsSeH и др. Более подробные сведения о структуре кристаллов можно найти в литературе.

§ 1.5. Экспериментальные способы определения периодической атомной структуры твердых тел¹

Опытное доказательство атомного строения кристаллов получили во втором десятилетии двадцатого века У. Брэгг, Г. В. Вульф, П. Дебай и М. Лауэ с помощью дифракции рентгеновских лучей. Позже для той же цели стали использовать нейтроны, электроны и т.д. Теперь для изучения структуры кристаллов имеются хорошо разработанные методики.

Напомним кратко основы метода определения структуры кристалла дифракцией рентгеновских лучей. Как известно (табл. 1.7), среднее расстояние между ближайшими соседними атомами кристалла порядка нескольких ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$). Поэтому дифракция излучения будет проявляться при длинах волн $\lambda \geq 1 \text{ \AA}$. Рентгеновские кванты с этой длиной волны, по Планку, обладают энергией

$$\epsilon = h\nu = hc/\lambda, \quad (1.28)$$

где ν – частота в с^{-1} (или Гц); при $\lambda \sim 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$, $\nu = c/\lambda \sim 10^{18} \text{ с}^{-1}$, скорость света в вакууме $c \sim 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$, а постоянная Планка $h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$. Подставляя эти величины в (1.28), находим $\epsilon \sim 10^4 \text{ эВ}$ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Для электронов или нейтронов по формуле де Бройля имеем

$$\lambda = h/p = h/\sqrt{2m\epsilon}, \quad (1.29)$$

¹ См. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. – М.: Гостехиздат, 1950; Джеймс Р. Оптические принципы диффузии рентгеновских лучей/Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1950.

где p — импульс, а m — масса частицы. Для нейтрона $m_n = 1,674 \cdot 10^{-24}$ г, а для электрона $m_e = 9,107 \cdot 10^{-28}$ г, тогда из (1.29) получаем, что энергии волн длиной $\sim 1 \text{ \AA}$ будут порядка 10^2 эВ для электрона и 10^1 эВ для нейтрона. Ограничимся здесь рассмотрением дифракции рентгеновских лучей. Однако многие из полученных результатов можно использовать и в нейтронографии и электронографии.

Рассмотрим небольшой монокристалл какого-то вещества в форме куба с ребром l , через который пропустим монохроматический пучок лучей с длиной волны λ . Тогда каждый атом в узлах кристалла становится источником вторичных волн. Задача заключается в нахождении результирующего эффекта этих волн на расстояниях R , гораздо больших размеров кристалла ($R \gg l$). Примем некоторые упрощающие предположения, не используемые в строгой теории: I. Будем считать, что первичный пучок распространяется в кристалле с той же скоростью c , как и в вакууме (показатель преломления кристалла считается примерно равным 1). Можно показать, что для определения положения дифракционных пиков допущенные при этом ошибки не очень существенны. II. Пренебрежем учетом последующих рассеяний вторичной волны от данного атома на атомах в других узлах решетки. И здесь можно показать, что при $R \gg l \gg 1 \text{ \AA}$ ошибка невелика. III. Полностью пренебрежем поглощением энергии излучения в кристалле (прозрачный кристалл). При условии $R \gg l \gg \lambda$ это вполне приемлемое упрощение. IV. Не будем учитывать эффектов теплового движения, используя чисто статическую модель кристалла. V. Не будем учитывать атомный фактор рассеяния, описывающий интерференционные эффекты внутри рассеивающего атома, обусловленные тем, что его размеры соизмеримы с длиной волны.

Вычислим разность фаз вторичных волн от двух атомов решетки, находящихся в узлах A_1 и A_2 , соединенных вектором r (рис. 1.23). Обозначим единичные векторы нормали падающей и рассеянной волн соответственно через t_0 и t . Найдем разность фаз вторичных волн в точке Q , на большом расстоянии R ($R \gg |r|, l$), так что линии $A_1 Q$ и $A_2 Q$ можно с большой точностью считать параллельными друг другу и нормали t . Разность хода двух рассеянных лучей равна

$$A_2 B_2 - A_1 B_1 = r(t - t_0) = r q. \quad (1.30)$$

Вектор $(t - t_0) = q$, как видно из рис. 1.24, нормален к плоскости, условно играющей роль плоскости отражения для падающего (t_0) и отраженного (t) лучей. Если через ϑ обозначить угол скольжения для падающего и отраженного на эту плоскость лучей, то угол рассеяния (угол между t_0 и t) равен 2ϑ и, следовательно, из рис. 1.24 находим

$$|q| = |t - t_0| = 2 \sin \vartheta. \quad (1.31)$$

Если ввести волновой вектор $k = 2\pi r/\lambda$, модуль которого равен

$$|k| = 2\pi/\lambda, \quad (1.32)$$

то из разности хода (1.30) находим для разности фаз $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = k r (t - t_0) = k (r q). \quad (1.33)$$

Амплитуда рассеянной волны в точке Q будет максимальна для направлений, у которых разность фаз $\Delta\varphi$ кратна величине 2π , когда амплитуды волн,

рассеянных от атомов в узлах A_1 и A_2 , складываются. Вспомним теперь, что r есть один из векторов трансляции (1.17). Тогда для дифракционного максимума должны выполняться условия Лауэ

$$\varphi_{a_i} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (a_i q) = 2\pi m_i \quad (i = 1, 2, 3), \quad (1.34)$$

где m_i — целые числа. Обозначим направляющие косинусы вектора q по отношению к осям a_i через α_i , тогда для (1.34) будем иметь

$$(a_i q) = 2a_i \sin \vartheta \cdot \alpha_i = m_i \lambda. \quad (1.35)$$

В итоге получается селективная дифракционная картина отражения рентге-

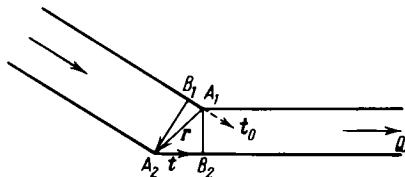


Рис. 1.23. Определение разности хода рассеянных лучей двумя узлами решетки A_1 и A_2 .

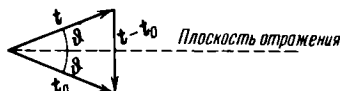


Рис. 1.24. Построение нормали к плоскости скольжения рентгеновских лучей в кристалле.

новских лучей от кристалла, ибо уравнения (1.35) имеют решения только для некоторых углов ϑ и длин волн λ при данной решетке (a_i) и выбора плоскости отражения (α_i).

Получим теперь из (1.35) соотношения Вульфа — Брэгга для селективного отражения от заданного семейства параллельных плоскостей кристалла с расстоянием d между соседними. Из (1.35) следует, что α_i в направлении дифракционного максимума пропорциональны величинам m_1/a_1 , m_2/a_2 , m_3/a_3 . Последующие плоскости решетки (m_1 m_2 m_3) отсекают на осях a_i , по определению миллеровских индексов, отрезки на расстояниях соответственно a_1/m_1 , a_2/m_2 , a_3/m_3 . Из элементарной геометрии следует, что направляющие косинусы к плоскостям (m_1 m_2 m_3) тоже пропорциональны a_i/m_i , т.е. эти плоскости параллельны плоскости отражения. Поэтому дифракционные пики возникают, когда направление рассеяния есть направление отражения падающей волны от плоскости решетки, совпадающей с плоскостью отражения. Расстояние d (m_1 m_2 m_3) между соседними плоскостями семейства (m_1 m_2 m_3) равно

$$d(m_1 \ m_2 \ m_3) = a_1 \alpha_1 / m_1 = a_2 \alpha_2 / m_2 = a_3 \alpha_3 / m_3, \quad (1.36)$$

и тогда уравнения Лауэ принимают вид

$$2d(m_1 \ m_2 \ m_3) \sin \vartheta = \lambda. \quad (1.37)$$

Заметим, что целые числа m_1 , m_2 , m_3 в (1.37) не являются просто индексами Миллера различных плоскостей кристалла, ибо они могут содержать целый общий множитель n (сокращающийся при индексации Миллера). Поэ-

тому, если в (1.37) считать $m_i' = m_i/n$ индексами Миллера, получим

$$2d(m_1'm_2'm_3')\sin\vartheta = n\lambda. \quad (1.38)$$

Это и есть знаменитая *формула Вульфа – Брэгга*¹, где целое число n дает порядок отражения.

Следует отметить, что уравнения Лауэ и формула Вульфа – Брэгга являются следствием только основного свойства кристалла – периодичности его атомной структуры и не связаны ни с его химическим составом, ни с расположением атомов в отражающих плоскостях. Последние факторы влияют на величину интенсивности пиков и поэтому очень важны при определении относительной интенсивности пиков разных порядков. Из (1.38) также видно, что условие возникновения дифракционного пика есть $\lambda \leq 2d$.

Воспользуемся для описания дифракции рентгеновских лучей в кристаллах введенных в § 1.3 представлением об обратной решетке. Из (1.27) можно в (1.38) вместо $d(m_1'm_2'm_3')$ ввести $|b(m_1'm_2'm_3')|^{-1}$. И тогда, если g_i или m_i' содержат общий множитель n , n -й узел обратной решетки (в ряду узлов, считая от начала координат обратной решетки) с компонентами g_i (или m_i) отвечает пику отраженного рентгеновского луча n -го порядка от соответствующих плоскостей кристалла. Поэтому каждый узел обратной решетки отвечает возможному пику отражения. Эвальд (1913 г.) дал этому простое геометрическое толкование (рис. 1.25).

Пусть отрезок AO равен вектору t_0/λ , длиной λ^{-1} , направленному вдоль нормали к фронту волны падающего излучения. Точно также отрезок AB равен вектору t/λ той же длины, параллельному направлению, вдоль которого рассматривается пик рассеяния. Тогда вектор OB будет параллелен вектору рассеяния q (см. (1.30)) и нормален к одной из плоскостей решетки, например g_i . Длина OB по (1.31) равна $2\sin\vartheta/\lambda$, что по (1.38) равно $1/d(g_1g_2g_3)$, если выполнено условие дифракции. Таким образом OB лежит в направлении вектора обратной решетки и по модулю равен ему. Поэтому, если точка O совпадает с началом координат с обратной решетки, то точка B должна попасть в другой ее узел g_i .

Тогда, следуя Эвальду, можно произвести такое построение. Если O – начало координат, то в него следует направить вектор AO , длиной λ^{-1} вдоль падающего луча и из A как из центра описать сферу радиусом $\lambda^{-1} = |AO|$. Она в рассматриваемом случае должна пройти через точку B . Поэтому условия Лауэ (1.34) или Вульфа – Брэгга (1.38) эквивалентны условию, что дифракционный пик не может возникнуть, если на эту сферу не попадает хотя бы еще один из узлов обратной решетки B . Эту сферу называют *сферой распространения*. Такой метод, заменяющий рассмотрение плоскостей в прямом пространстве на точки в обратном, значительно упрощает решение всех задач дифракции в кристаллах.

Поскольку ниже этот метод будет часто использоваться, то приведем еще одну векторную модификацию условий Вульфа – Брэгга (1.38). Пусть

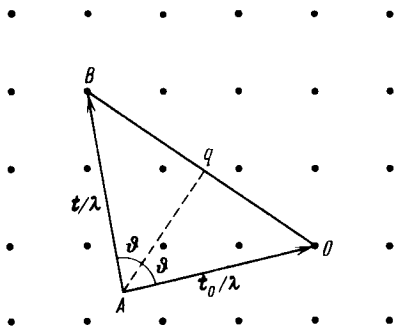
$$b^* = 2\pi b_g, \quad (1.39)$$

где b_g – вектор обратной решетки (ниже вектором обратной решетки всегда

¹ Соотношение (1.38) было впервые выведено русским ученым Г. В. Вульфом, а на год позже англичанином У. Брэггом, который проверил его экспериментально в 1913 году.

Рис. 1.25. Геометрическое толкование (по Эвальду) связи пика отражения с узлом обратной решетки.

O — начало координат обратной решетки; AO — вектор падающей волны; AB — вектор отраженной волны; OB — нормаль к плоскости отражения.



будем называть b_g^* , а k — волновой вектор падающей волны (см. (1.32)), из построения Эвальда (см. рис. 1.25) находим $(AO + OB)^2 = (BA)^2$, или $(k + b^*)^2 = (k)^2$, откуда (1.38) получаем в виде

$$2(kb^*) + b^{*2} = 0. \quad (1.40)$$

Вычислим теперь так называемый *атомный фактор рассеяния*¹. Строго говоря, для этого надо воспользоваться методами квантовой механики. Однако мы ограничимся здесь квазиклассическим методом. Для простоты будем считать процесс рассеяния упругим, когда состояние рассеивающего атома не меняется, поэтому потенциальную энергию атома можно усреднить по его волновой функции. Согласно борновскому приближению, дифференциальный поперечник рассеяния пропорционален величине

$$|\int \psi_k^* V(r) \psi_{k_0} dr|^2 = |V_{kk_0}|^2,$$

где ψ_k и ψ_{k_0} — соответственно волновые функции падающей и упруго рассеянной частиц ($|k| = |k_0|$), равные выражениям $\psi_k = \exp\left(\frac{i}{\hbar} pr\right)$ и $\psi_{k_0} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_0 r\right)$, а $p = \hbar k$ и $p_0 = \hbar k_0$ — импульсы падающей и рассеянной частиц. Из выражения для V_{kk_0} можно легко получить формулу Вульфа — Брэгга (1.38). Для этого разложим периодический потенциал $V(r)$ в ряд Фурье (1.21)

$$V(r) = \sum_{b_g^*} V_{b_g^*} \exp[i(b_g^* r)]$$

(см. также (1.39)). Тогда для V_{kk_0} с волновыми функциями в виде плоских волн имеем

$$V_{kk_0} = \sum_{b_g^*} \int \exp[i(k_0 + b_g^* - k)r] dr = \begin{cases} V_{b_g^*} & \text{при } k_0 + b_g^* - k = 0, \\ 0 & \text{во всех других случаях.} \end{cases} \quad (1.41)$$

Таким образом, рассеянный луч можно наблюдать лишь в направлениях с

¹ См. ниже §§ 2.7.3. — 2.7.5 или Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1974, § 126.

волновыми векторами $k = k_0 + b_g^*$. Кроме того, в силу упругого характера рассеяния, имеем $|k| = |k_0|$. Тогда из рис. 1.25 (если положить $t = k$, $t_0 = k_0$) сразу следует, что $|b_g^*| = 2|k| \sin \vartheta$. Используя далее (1.31), (1.32) и (1.39), приходим к формуле (1.38).

Возвращаясь к поперечнику рассеяния, видим, что он здесь равен квадрату модуля интеграла (см. (1.32) и (1.34))

$$\int V(r) e^{iqr} dr. \quad (1.42)$$

Усредненная потенциальная энергия атома равна $V(r) = e\varphi(r)$, где $\varphi(r)$ — потенциал поля атома. Если через $\rho(r)$ обозначить плотность электрического заряда атома, то $\varphi(r)$ и $\rho(r)$ связаны между собой уравнением Пуассона $\Delta\varphi(r) = -4\pi\rho(r)$. Этому же уравнению должны удовлетворить все Фурье-компоненты потенциала $\varphi_q \exp(iqr)$, т.е.

$$\Delta [\varphi_q \exp(iqr)] = q^2 \varphi_q \exp(iqr) = 4\pi\rho_q \exp(iqr);$$

это сразу дает $\varphi_q = (4\pi/q^2) \rho_q$. Подставляя в это уравнение явные выражения коэффициентов Фурье, находим

$$\int \varphi(r) \exp(-iqr) dr = 4\pi q^{-2} \int \rho(r) \exp(-iqr) dr. \quad (1.43)$$

Плотность заряда атома $\rho(r)$ складывается из точечного заряда ядра $+Ze\delta(r)$ (Z — порядковый номер элемента, $\delta(r)$ — дельта-функция Дирака) и заряда Z электронов с пространственной плотностью $n(r)$. Тогда для интеграла в правой части (1.43) получаем

$$\int \rho(r) \exp(-iqr) dr = -e \int n(r) \exp(iqr) dr + Ze.$$

Таким образом, интеграл (1.42) имеет вид

$$\int V(r) \exp(iqr) dr = 4\pi e^2 q^{-2} [Z - F(q)], \quad (1.44)$$

где величина

$$F(q) = \int n(r) \exp(iqr) dr \quad (1.45)$$

называется *атомным форм-фактором*, и дает величину отношения амплитуды волны, рассеянной "размазанной" электронной плотностью атома $n(r)$, к амплитуде волны, рассеянной на точечном электроны; $F(q)$ является функцией угла рассеяния ϑ и волнового вектора рассеиваемой частицы. Если $n(r)$ — сферически симметричная функция, т.е. $n(r) = n(r)$, то имеем

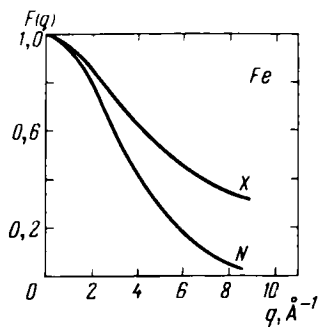
$$\begin{aligned} \int n(r) \exp(iqr) dr &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} n(r) \exp(iqr \cos \Theta) \times \\ &\times r^2 \sin \Theta d\Theta d\varphi dr = 4\pi \int_0^\infty r^2 n(r) (\sin qr/qr) dr. \end{aligned}$$

Рассматривая $4\pi r^2 n(r) dr = w(r) dr$ как вероятность того, что рассеивающий электрон находится в слое между сферами с радиусом r и $r + dr$, вместо (1.45) получаем

$$F(q) = \int_0^\infty w(r) (\sin qr/qr) dr. \quad (1.46)$$

Для $F(q)$ имеются таблицы, рассчитанные по методу Ферми — Томаса или

Рис. 1.26. Нейтронный N и рентгеновский X форм-факторы $F(q)$ железа как функции волнового числа q определяемого изменением импульса рассеиваемой атомом частицы



Хартри — Фока¹ с помощью значений $n(r)$ или $w(r)$. На рис. 1.26 приведены графики нейтронного (N) и рентгеновского (X) форм-факторов² для железа как функций $q = 4\pi \sin \Theta / \lambda$ (по Натансу и Пикару — см. в сб.: Magnetism/Ed Pado G. T., Suhl H. — N.J.: Acad. Press, 1963, v. 3). Поскольку спин-овая плотность связана в основном с наружной частью электронной оболочки атома ($3d$ -слоем у атома железа), то максимум радиального распределения спиновой плотности $\Delta n(r)$ лежит дальше от центра ядра, чем максимум зарядовой плотности. Из (1.46) видно, что величина магнитного форм-фактора спадает с ростом q быстрее, чем величина рентгеновского, как это видно из рис. 1.26. Из определения (1.46) сразу видно, что значение форм-фактора для $q = 0$ равно числу электронов в атоме Z (для рентгеновского случая) или величине нескомпенсированного спинового момента (в нейтронном случае).

Выше уже отмечалось, что из формул Лауэ или Вульфа — Брэгга (при сделанных предположениях) можно определить лишь расположение пиков. Но важно знать и величину относительной интенсивности различных пиков, их форму и зависимость от температуры. Эта информация позволила бы определить тип элементарной ячейки кристалла, число и расположение атомов в ней и т.п. Для этого следует определить амплитуду волны, рассеянной в каком-то направлении всеми атомами элементарной ячейки. Так же, как и в случае атомного фактора рассеяния, *структурной амплитудой* $F(g_1 g_2 g_3)$ для отражения типа g_i назовем отношение амплитуды отраженной волны к амплитуде волны, рассеянной точечным электроном (при той же длине волны рассеиваемой частицы). Выражение для $F(g_1 g_2 g_3)$ имеет вид

$$F(g_1 g_2 g_3) = \sum_s F_s \exp(i \Delta \varphi_s) = \sum_s F_s \exp\left(i \frac{2\pi}{\lambda} R_s q\right), \quad (1.47)$$

сумма берется по всем атомам элементарной ячейки, $\Delta \varphi_s$ — фаза волны, рассеянной атомом типа s ($s = 1, 2, \dots, \sigma$), R_s — вектор, определяемый по (1.18), F_s — атомный фактор атома s (см. (1.45) и (1.46)). В соответствии с уравнениями (1.33) и формулой (1.18) имеем

$$R_s q = \lambda (g_1 \xi_1^{(s)} + g_2 \xi_2^{(s)} + g_3 \xi_3^{(s)}), \quad (1.48)$$

¹ См. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1974, § 139.

² В случае нейтронов под $n(r)$ следует понимать плотность нескомпенсированных магнитных моментов, т.е. разность плотностей заряда для электронов с положительной (+) и отрицательной (−) проекциями спина: $\Delta n(r) = n_+(r) - n_-(r)$. Здесь имеется в виду только зависящая от спина часть нейтронного форм-фактора.

и поэтому из (1.47) следует

$$F(g_1 g_2 g_3) = \sum_s F_s \exp [i2\pi (g_1 \xi_1^{(s)} + g_2 \xi_2^{(s)} + g_3 \xi_3^{(s)})] . \quad (1.49)$$

а также

$$|F(g_1 g_2 g_3)|^2 = \left[\sum_s F_s \cos 2\pi (g_1 \xi_1^{(s)} + g_2 \xi_2^{(s)} + g_3 \xi_3^{(s)}) \right]^2 + \\ + \left[\sum_s F_s \sin 2\pi (g_1 \xi_1^{(s)} + g_2 \xi_2^{(s)} + g_3 \xi_3^{(s)}) \right]^2 . \quad (1.50)$$

Если все атомы элементарной ячейки одинаковые, то факторы F_s одинаковы для всех s , и их можно вынести за знак суммы. Тогда вместо (1.49) получаем

$$F(g_1 g_2 g_3) = FS, \quad (1.51)$$

где величина S называется *структурным фактором* и имеет вид

$$S = \sum \exp [i2\pi (g_1 \xi_1^{(s)} + g_2 \xi_2^{(s)} + g_3 \xi_3^{(s)})] . \quad (1.52)$$

Например, в случае ГЦК решетки из одинаковых атомов имеем в ячейке четыре атома в точках $0\ 0\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$. В этом случае

$$S = 1 + \exp [i\pi (g_2 + g_3)] + \exp [i\pi (g_1 + g_3)] + \exp [i\pi (g_1 + g_2)] . \quad (1.53)$$

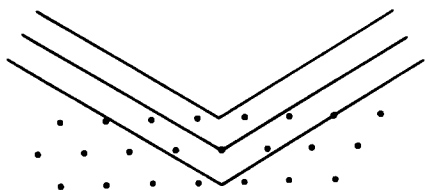
Если сумма двух индексов g_i — четная, то соответствующее слагаемое в (1.53) равно $(+1)$, если же нечетное, то (-1) . Например, для плоскостей типа $\{1\ 0\ 0\}$ имеем $g_2 + g_3 = 0$ — четное и $g_1 + g_2 = 1$, $g_1 + g_3 = 1$ — нечетное, и поэтому $f = 0$, т.е. отражения нет. Наоборот, для плоскостей типа $\{1\ 1\ 1\}$ имеем $g_2 + g_3 = g_1 + g_2 = g_1 + g_3 = 2$ четное и $S = 4$, т.е. отражение имеет место. Этому можно дать простое физическое объяснение: в ГЦК решетке плоскости $\{1\ 0\ 0\}$ являются плоскостями отражения, и при отражении от двух соседних параллельных граней куба разность фаз равна 2π . Но атомы, расположенные в середине граней, образуют промежуточную плоскость, которая дает разность фаз π и поэтому гасит вклад в амплитуду рассеяния от соседних плоскостей. Это графически показано на рис. 1.27. Конечно, такое гашение имеет место, когда все четыре атома в ячейке одинаковые. В случае ОЦК решетки $S = 1 + \exp [i\pi (g_1 + g_2 + g_3)]$. Здесь также плоскости $\{1\ 0\ 0\}$ не отражают. Однако в ОЦК решетке с различными атомами, например CsCl, имеем $F = F_{Cs} + F_{Cl} \{ \exp [\pi (g_1 + g_2 + g_3)] \}$ и отражения от $\{1\ 0\ 0\}$ не будут гаситься.

В рентгенографии практически используются три метода:

Метод Брэгга. Исследуемый кристалл вращается вокруг фиксированной оси, обычно перпендикулярной заданному направлению падающего монохроматического ($\lambda = \text{const}$) пучка рентгеновских лучей. При определенных углах поворота ϑ кристалла, когда выполняется условие (1.38), происходит дифракция и на фотопластинке регистрируется отраженный луч.

Метод Лауэ. В этом случае кристалл остается неподвижным по отношению к кристаллографическим осям. Но рентгеновский пучок не монохроматический, а "белый" с непрерывно меняющейся длиной волны в достаточно широком интервале. Тогда каждая система плоскостей с заданным расстоянием $d(g_1 g_2 g_3)$ как бы выбирает из "белого" света слагающую

Рис. 1.27. Объяснение отсутствия отражения от плоскостей типа $\{100\}$ в ГЦК-решетках из одинаковых атомов.



с длиной волны λ , которая дает селективное отражение под углом ϑ , удовлетворяющее условиям (1.38).

Метод порошков, или Дебая-Шерера. Образец мелкозернистой поликристаллической структуры или из спрессованного мелкого порошка, находится в неподвижном состоянии в монохроматическом пучке рентгеновского света. В этом методе длина волны $\lambda = \text{const}$ монохроматического пучка "находит" себе в поликристалле или порошке кристаллики с нужной ориентацией плоскостей, удовлетворяющих условию (1.38), и под соответствующими углами ϑ наблюдаются отражения, фиксируемые в виде колец на фотопластинке (дебаграммы).

§ 1.6. Качественные представления об электронно-ядерной структуре кристаллов

Для того чтобы составить представление об атомной структуре кристаллов, воспользуемся опытным фактом близости параметра решетки d к среднему размеру атома $2r_{\text{ат}}$ (см. табл. 1.6). Атомы в твердом теле "уплотненную" соприкасаются, подобно шарам. Вместе с тем следует иметь в виду, что электронная оболочка атомов — весьма сложное образование. Приближенно ее можно считать построенной из слоев, которые характеризуются двумя квантовыми числами: главным $n = 1, 2, 3, \dots$ и орбитальным $l = 1, 2, \dots, (n - 1)$, $2l + 1$ электронов в слое с данными n и l нумеруются магнитными квантовыми числами $-l \leq m \leq l$. Кроме того, могут быть два электрона с данными тремя квантовыми числами n, l, m , соответственно двум возможным ориентациям спина (спиновое квантовое число $\sigma = \pm 1/2$). Таким образом, число электронов в слое с данными n и l равно $2(2l + 1)$. Для состояний с различными орбитальными числами приняты обозначения: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$) и т.д. Заполнение слоя, т.е. его электронная конфигурация, обозначается как $n l^m$; например, $1s^2, 3d^5$ и т.д.

Последовательное заполнение слоев электронами показано в табл. 1.8. Однако фактически оно происходит не по указанной схеме. Иногда оказывается выгоднее начать застройку слоя с большим значением главного квантового числа n , но с меньшим значением орбитального l . Например, после ^{18}Ar с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ следовало начать заполнять слой $3d$ с десятью местами, а фактически конфигурации двух следующих элементов в таблице Менделеева такие: ^{19}K ($1s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \dots 4s$) и ^{20}Ca ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \dots 4s^2$). И лишь со скандия ^{21}Sc начинается застройка пропущенного $3d$ слоя. Эта запоздавшая застройка захватывает еще семь элементов от ^{22}Ti до ^{28}Ni и заканчивается у меди ^{29}Cu , у атома которой оболочка застроена "правильно" (по схеме табл. 1.8: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$). Далее без нарушений идет застройка $4s$ и $4p$ слоев до криптона ^{36}Kr , а у рубидия ^{37}Rb и стронция ^{38}Sr опять пропуск — заполняется обо-

Таблица 1.8

Последовательное заполнение электронных слоев в оболочке атома

Конфигурации с данными n и l								Полное число электронов в слое	Символ слоя
$n \backslash l$	s	p	d	f	g	h	k		
1	$1s^2$							2	K
2	$2s^2$	$2p^6$						8	L
3	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$					18	M
4	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$				32	N
5	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$			50	O
6	$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	$6f^{14}$	$6g^{18}$	$6h^{22}$		72	P
7	$7s^2$	$7p^6$	$7d^{10}$	$7f^{14}$	$7g^{18}$	$7h^{22}$	$7k^{26}$	98	Q

лочка $5s$, а оболочки $4d$ и $4f$ остаются пустыми. $4d$ -оболочка начинает заполняться от иттрия ^{39}Y до палладия ^{46}Pd , а $4f$ — от церия ^{58}Ce и заканчивается у иттербия ^{70}Yb . В табл. 1.9 показаны равновесные конфигурации атомов всех 92 элементов таблицы Менделеева. Элементы, у которых все слои, кроме, может быть, самого наружного, последовательно заполнены от начала до конца или у которых есть полностью пропущенные слои, называются *нормальными*. Те же элементы, у которых происходит застройка ранее пропущенных слоев, называются *переходными*. Из 92 элементов (до трансурановых, см. табл. 1.9) имеется 40 переходных, которые делятся на три группы: 24 d -элемента, по восьми элементов с достраивающимися $3d$ -слоем (группа железа), $4d$ -слоем (группа палладия) и $5d$ -слоем (группа платины); 12 f -элементов с достраивающимися $4f$ -слоями (группа редких земель или лантаноидов) и четыре смешанных $d-f$ -элемента с достраивающимися $6d$ -и $5f$ -слоями (группа актиноидов). Все кристаллы переходных элементов являются металлами. На рис. 1.28 показаны радиальные плотности электронов $P^2(r) = 4\pi n(r)r^2$ в различных слоях иона Gd^{3+} , рассчитанные по методу Хартри — Фока (расчет по Хартри — Фоку из работы Фримена и Ватсона, — Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 2058); там же показана величина половины параметра решетки. На рис. 1.28 видно, что только внешние $6s$ -слои соседних атомов будут налагаться друг на друга и испытывать существенную деформацию по сравнению с оболочкой изолированного атома. Для каждого электрона в оболочке атома можно приближенно ввести индивидуальную волновую функцию $\psi_\alpha(r)$. (Точная многоэлектронная волновая функ-

Таблица 1.9

Равновесные конфигурации электронных атомных оболочек элементов периодической таблицы Менделеева.

	¹ H	² He									
1s	1	2									
	³ Li	⁴ Be	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne			
2s	1	2	2	2	2	2	2	2			
2p			1	2	3	4	5	6			
	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar			
3s	1	2	2	2	2	2	2	2			
3p			1	2	3	4	5	6			
	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc (1)	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu
3d			1	2	3	5	5	6	7	8	10
4s	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1
	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr				
4s	2	2	2	2	2	2	2				
4p		1	2	3	4	5	6				
	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y (2)	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	
4d			1	2	4	5	6	7	8	10	
5s	1	2	2	2	1	1	1	1	1		
	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe			
5s	1	2	2	2	2	2	2	2			
5p			1	2	3	4	5	6			
	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La (3)	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm			
4f				1	3	4	5	6			
5d			1	1							
6s	2	2	2	2	2	2	2	2			

Таблица 1.9 (окончание)

	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	
4f	7	7	8	10	11	12	13	14	
5d		1	1						
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	
	⁷¹ Lu (4)	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au
5d	1	2	3	4	5	7	7	9	10
6s	2	2	2	2	2	1	2	1	1
	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn		
6s	2	2	2	2	2	2	2		
6p		1	2	3	4	5	6		
	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac (5)	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U			
5f					2	3			
6d			1	2	1	2			
7s	1	2	2	2	2	2			

ция зависит от координат и спинов всех электронов атомной оболочки.) Поэтому в качестве параметра, характеризующего влияние межатомного взаимодействия в кристалле на движение электрона, описываемого волновой функцией $\psi_\alpha(\mathbf{r})$, можно выбрать произведение волновых функций двух электронов соседних атомов

$$S_{\alpha\alpha'}^{(n)}(\mathbf{r}) = \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha'}(\mathbf{r} + n\mathbf{a}), \quad (1.54)$$

где для ближайших соседей $n = 1$ и для одинаковых состояний $\alpha = \alpha'$. Если функция $S_{\alpha\alpha'}^{(n)}(\mathbf{r})$ перекрытия волновых функций соседних атомов мала во всем пространстве, то взаимодействие между соответствующими электронами будет слабым и в кристалле они будут двигаться почти так же, как в изолированных атомах. Если хотя бы в некоторых участках пространства эта функция заметно отличается от нуля, то взаимодействие может быть достаточно велико и характер движения электронов может существенно измениться. Сильнее перекрываются волновые функции наружных (валентных) электронов и слабее – электронов внутренних слоев. Можно ввести средний эффективный радиус r_α для каждого слоя α , соответствующий максимуму его радиальной плотности. Тогда безразмерный параметр

$$\xi = 2r_\alpha/d \quad (1.55)$$

для электронов, практически не меняющих характер движения при конден-

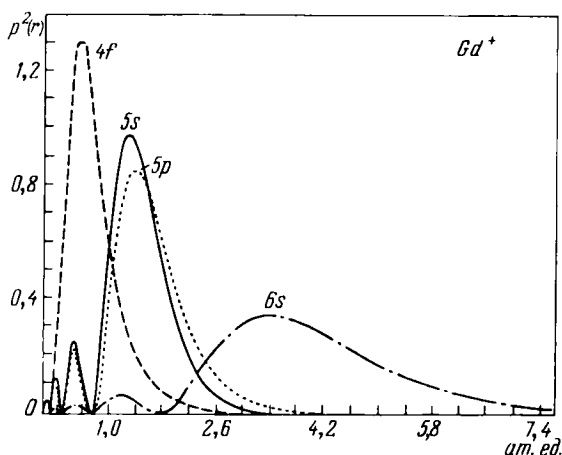


Рис. 1.28. Радиальные плотности заряда для $4f$ -, $5s$ -, $5p$ и $6s$ электронов в ионе Gd^+ как функции расстояния от центра ядра.

сацией из газа в кристалл, будет $\xi \ll 1$ и для испытывающих существенные изменения — $\xi \geq 1$. Этот критерий позволяет с достаточным основанием произвести "разделение" атома в кристалле на две части: атомное ядро с внутренними электронами, для которых $\xi \ll 1$ — *ионный остов*, и электроны с $\xi \geq 1$, которые "отрываются" от своих бывших "хозяев" — изолированных атомов — и становятся общим достоянием кристалла в целом.

Следуя Френкелю, будем называть их *коллективизированными электронами*. Таким образом, кристалл можно разбить на две более или менее автономные подсистемы (заметим, что вопрос о степени автономности оказывается не столь прост, ибо эти подсистемы могут быть сильно связаны друг с другом). Первая подсистема — это *кристаллическая решетка ионных остовов*, в которой сосредоточена "львиная доля" массы кристалла ($M_{\text{ион}} \geq 1836 m_{\text{эл}}$), причем ионные остовы совершают малые колебания около узлов решетки. Средняя амплитуда этих смещений $\langle u \rangle_T$ при температурах, не очень близких к точке плавления, мала по сравнению с параметром решетки d (за исключением гелия, см. (1.10)). Вторая подсистема — *коллективизированные электроны*, характер коллективизации которых может быть совершенно различным — от образования квазимолекулярных орбит до "газа" или "жидкости" электронов проводимости в металлах, омывающих решетку ионных остовов.

Различие масс ионного остова и электрона позволяет ввести еще один малый безразмерный параметр, равный отношению этих масс

$$\eta = m_{\text{эл}} / M_{\text{ион}} \ll 1. \quad (1.56)$$

Большая масса остовов позволяет иногда описывать их систему квазиклассически. Малость массы электрона, как это следует из соотношения неопределенностей Гейзенберга, всегда заставляет учитывать квантовый характер электронной подсистемы. Это объясняет причину неудач ("катастроф"), которые испытала классическая электронная теория Лоренца. При очень низких температурах из-за наличия нулевых колебаний, иногда необходимо

учитывать квантовые эффекты и в ионной подсистеме (случай квантовых кристаллов).

Малость параметра η позволяет воспользоваться *адиабатическим* приближением (М. Борн и Дж. Р. Оппенгеймер, 1927), которое широко используется в квантовой теории молекул и твердых тел (см. ниже).

§ 1.7. Классификация твердых тел

Коллективизация бывших валентных электронов в кристаллах, как отмечалось выше, может быть весьма различной, что и обуславливает необозримое разнообразие структур кристаллов чистых элементов, не говоря уж о бинарных, тройных и более сложных их соединениях. Наряду с простыми решетками типа NaCl и CsCl, Li и Na, Cu и Fe, существуют сложные структуры α -Se, α -Mn, молекулярных кристаллов, кристаллов органических соединений и сложных биологических веществ — ДНК, РНК и т.п. Ниже будут рассматриваться лишь простые структуры, хотя для полного объяснения даже их атомного строения еще нет достаточно строгой количественной теории.

Структура кристалла, в основном, определяется строением наружного слоя электронной оболочки атомов, из которых он построен, т.е. порядковым номером Z соответствующего химического элемента. Так, например, совершенно различны по физико-химическим свойствам кристаллы, построенные из атомов, наружный слой электронной оболочки которых целиком заполнен, или если в этом слое только один электрон, или, наконец, когда там не хватает лишь одного электрона до полной застройки. Примером кристаллов первого типа являются кристаллы инертных газов, ко второму типу относятся кристаллы щелочных металлов, к третьему типу — кристаллы галогенов. Можно ожидать, что в кристаллах инертных газов электронные оболочки будут деформироваться в наименьшей степени. В кристаллах щелочных элементов атомы будут легко отдавать единственный наружный электрон в "общий котел" кристалла. А в кристаллах галогенов последние будут с "удовольствием" принимать от атомов других компонент кристалла (например, атомов щелочных металлов) один электрон, чтобы заполнить единственное пустое место в валентном слое. Эта, хотя и весьма приближенная, картина качественно правильно описывает характер электронной природы химических связей. Воспользуемся этой картиной для классификации основных типов твердых тел.

Естественно возникает вопрос: какие силы несут ответственность за кристаллические связи. Из квантовой теории атома известно, что структура его оболочки определяется электрическими и магнитными силами. Оценим порядок их величины. Для этого рассмотрим энергии электрического $\epsilon_{эл}$ и магнитного $\epsilon_{маг}$ взаимодействия двух элементарных зарядов e и двух элементарных магнетиков (магнетонов Бора μ_B), находящихся на атомных расстояниях $r_{ат}$. По законам Кулона и Био — Савара для этих взаимодействий находим

$$\epsilon_{эл} \sim e^2/r_{ат} \text{ и } \epsilon_{маг} \sim \mu_B^2 / r_{ат}^3. \quad (1.57)$$

Поскольку $r_{ат} \sim 10^{-8}$ см, $e \sim 10^{-10}$ эрг^{1/2} см^{1/2} $\approx 10^{-19}$ Кл и $\mu_B \sim 10^{-20}$ эрг^{3/2} см^{3/2} $\sim 10^{-23}$ Дж · Т⁻¹, получаем

$$\epsilon_{эл} \sim 10^{-12} \text{ эрг} = 10^{-19} \text{ Дж и } \epsilon_{маг} \sim 10^{-16} \text{ эрг} = 10^{-23} \text{ Дж.} \quad (1.58)$$

Таким образом, энергия электрического взаимодействия на четыре порядка больше энергии магнитного взаимодействия. Из температур плавления типичных твердых тел $\Theta_{пл} \sim 10^3 \div 10^4$ К находим оценку средней атомной энергии связи $\epsilon_{св}$ в кристалле:

$$\epsilon_{св} \sim k_B \Theta_{пл} \sim 10^{-13} \div 10^{-12} \text{ эрг} = 10^{-20} \div 10^{-19} \text{ Дж}, \quad (1.59)$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ — постоянная Больцмана. Из сравнения (1.58) и (1.59) следует, что наблюдаемые энергии связи реальных кристаллов обусловлены, в основном, электрическими силами. Более слабые магнитные силы играют менее существенную роль в кристаллических связях. Но в случае тяжелых элементов с большими нескомпенсированными магнитными моментами их электронных оболочек ($\sim 10\mu_B$) магнитные спин-орбитальные взаимодействия могут вносить в силы заметный вклад.

Излагаемая здесь классификация, носящая чисто эмпирический характер, конечно, упрощает реальную ситуацию. В целом вопрос об определении типа твердого тела, а следовательно, и химической связи — весьма сложный и многоплановый. Строгая классификация требует прежде всего получить вполне четкий и однозначный критерий данного класса веществ, к формулировке которого мы еще не готовы. Здесь мы ограничимся перечислением основных типов твердых тел и дадим очень краткую и наглядную картину сил связей в них. В настоящее время условно можно указать семь основных типов твердых тел: I. Ионные кристаллы. II. Валентные кристаллы и полупроводники. III. Металлические кристаллы. IV. Молекулярные кристаллы. V. Кристаллы с водородной связью. VI. Двумерные и "одномерные" кристаллы. VII. Квантовые кристаллы.

1.7.1. Ионные кристаллы

Наиболее понятным, с точки зрения классических электростатических представлений, является ионный тип связи. Простейшим примером ионных соединений являются бинарные соединения (ионных кристаллов чистых элементов не существует). Типичными представителями можно назвать кристаллы, состоящие из положительных ионов щелочных металлов и отрицательных ионов галоидов. Ионы располагаются по узлам решетки так, что ион одного знака имеет ближайшими соседями лишь ионы противоположного знака. Примеры таких ПК и ОЦК решеток см. на рис. 1.22, а, б. В них электрическое притяжение ближайших ионов разных знаков оказывается больше, чем отталкивание более удаленных ближайших ионов одного знака заряда. Ионная связь, в основном, оказывается чисто электростатической *гетерополярной* связью. Во многих случаях, как и в щелочно-галоидных кристаллах, электронные оболочки ионов с зарядами обоих знаков похожи на оболочки атомов инертных газов со сферическим распределением заряда. Например, электронная конфигурация в случае иона Na^+ равна $1s^2 2s^2 2p^6$, т.е. совпадает с конфигурацией атома неона.

Обычно расчет энергии связи ионного кристалла ведется для точечных зарядов в приближении центральных парных взаимодействий (считается, что связь каждой пары не зависит от положения других ионов). Поскольку, однако, кулоновские силы затухают с расстоянием медленно ($\sim r^{-2}$), взаимодействия следует учитывать не только между ближайшими соседями.

Класс-ионных кристаллов очень многочислен. Кроме галогенидов щелочных и других металлов, в него входят также гидраты, окислы, сульфиды, селениды различных металлов и многие другие бинарные, тройные и более сложные соединения. При низких температурах ионные кристаллы очень плохие проводники электричества (изоляторы); при высоких температурах они становятся ионными проводниками. В них наблюдается сильное поглощение инфракрасного света. Энергия связи ионных кристаллов в ккал/моль (или Дж/кмоль) при комнатной температуре составляет обычно сотни единиц, примерно в интервале от 81 ккал/моль (≈ 325 Дж/кмоль) для КН и до 667 ккал/моль (≈ 2790 Дж/кмоль) для Al_2O_3 . Решетки ионных кристаллов, как правило, не относятся к типу решеток с плотной упаковкой атомов (как в случае металлов). Поэтому параметр перекрытия (1.54) и для наружных оболочек соседних ионов в этих кристаллах очень мал. Практически вся перестройка оболочек в них сводится к переходу валентного электрона атома металла к атому металлоида. Однако из-за конечности малого параметра (1.54) в реальных кристаллах не существует чисто ионной связи, ибо всегда имеется "примесь" ковалентных валентных связей (см. ниже).

1.7.2. Валентные кристаллы и полупроводники

В отличие от ионной гетерополярной связи, ковалентная гомеополярная связь валентных и полупроводниковых кристаллов требует для своего объяснения с самого начала квантового описания. Попытки решить эту задачу классически привели к очередной катастрофе¹. Типичными представителями кристаллов с ковалентной связью является одна из модификаций твердого углерода – алмаз и соединение – карбид кремния SiC – карборунд (см. рис. 1.21). Та же самая решетка типа алмаза с той же связью реализуется в элементах-полупроводниках Si, Ge, α -Sn. Все они расположены в четвертом столбце таблицы Менделеева и являются нормальными элементами с одинаковой конфигурацией валентных электронов $ns^2 np^2$ ($n = 2, 3, 4, 5$), т.е. относятся к группе четырехвалентных элементов. В кристалле четыре валентных электрона "коллективируются", давая парные направленные и спин-насыщенные связи к четырем ближайшим соседям тетраэдрического окружения узлов решетки алмаза. На рис. 1.29 дана схема плоской проекции пространственного распределения $ns^2 np^2$ электронов решетки, где заштрихованы участки с максимальной плотностью электронов, участвующих в связях². В каждом "мостике" направленной спин-насыщенной ковалентной связи находится пара бывших s - и p -электронов. Ближайших соседних атомов с противоположными проекциями спинов. Эта связь имеет насыщенную валентность, что есть прямое следствие принципа Паули. Как и в случае ионной связи, ковалентная связь дает более "рыхлую" структуру типа алмаза, чем более плотные упаковки ГЦК или ПГУ у металлов.

¹ Гомеополярную связь на примере молекулы водорода объяснили впервые Лондон Ф. и Гайтлер В. – Zs. Phys, 1927, Bd. 44, s. 455.

² См., например, Займан Дж. Принципы теории твердого тела. – М.: Мир, 1966, § 2 из гл. 4.

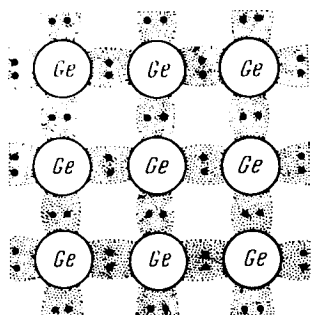


Рис. 1.29. Схематическое изображение (для решетки типа алмаза в плоской проекции) электронной структуры Ge с чисто ковалентным типом химической связи.

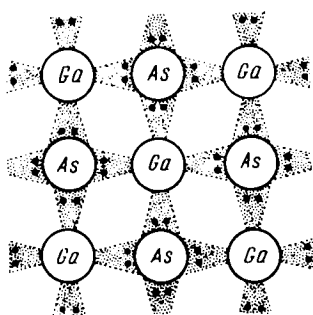


Рис. 1.30. Схематическое изображение (для решетки типа алмаза в плоской проекции) электронной структуры соединений типа $A^{III}B^V$ (GaAs) с гибридной ковалентной и ионной типами химической связи.

Гомеополярные связи короткодействующие, поэтому их можно рассчитывать в приближении ближайших соседей и парных взаимодействий. В отличие от случая двухатомных молекул H_2 , Cl_2 и т.д. гомеополярные силы в кристалле не всегда являются центральными (например, в алмазе), поэтому и возникают направленные связи, как в органических молекулах. Следует еще учитывать специфически квантовую связь, обусловленную перекрытием (1.54) волновых функций электронов соседних узлов. Эта связь имеет гибридный характер. Частично она ионная (ибо положительные заряды ядер при этом частично разэкранируются). Частично же она квантовая, как следствие принципа Паули, который приводит к повышению средней кинетической энергии с ростом электронной плотности. Последнее приводит к эффективному отталкиванию, если отсутствуют свободные валентные связи, которые реализуются в гомеополярной связи. Эти "антигомеополярные" связи типа перекрытия следует рассматривать как короткодействующие парные и центральные связи.

Валентные кристаллы (не полупроводники) — хорошие изоляторы во всей области температур их существования. Они обладают высокой твердостью, но плохой спаянностью. Полупроводниковые элементы и соединения этой группы тел обладают небольшой электронной проводимостью (при $T > 0\text{ K}$), которая растет с повышением T . При добавлении малого числа примесей, при освещении каким-либо излучением и при нарушении строгого стехиометрического состава соединения может наблюдаться также чисто "дырочная" проводимость, а также и смешанная электронно-дырочная. Силы связи этих кристаллов лежат примерно в тех же пределах, что и у ионных соединений. Так, у Ge энергия связи 85 ккал/моль (≈ 355 Дж/кмоль), у алмаза 170 ккал/моль (≈ 700 Дж/кмоль), а у кварца (SiO_2) достигает 406 ккал/моль (≈ 1650 Дж/кмоль).

Кристаллы с ионной гетерополярной и ковалентной гомеополярной связью — это в какой-то мере антиподы по электронной структуре. Первые, в случае бинарных соединений, построены, как правило, из ионов первого и седьмого столбца таблицы Менделеева — $A^{I+}B^{VII-}$. Типичные же кристаллы с ковалентной связью — это чистые элементы четвертого столбца — A^{IV} .

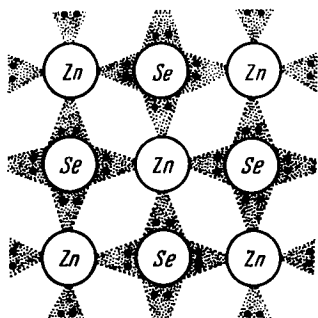


Рис. 1.31. Схематическое изображение (для решетки типа алмаза в плоской проекции) электронной структуры соединений типа $A^{II}B^{VI}$ (ZnSe) с гибридной ковалентной и ионной типами химической связи.

Между этими предельными случаями имеем промежуточные, с гибридной (смешанной) ионной и ковалентной связями. Например, соединения элементов третьего и пятого столбцов $A^{III}B^V$, конкретно Ga и As с конфигурациями валентных слоев $4s^2 4p^1$ и $4s^2 4p^3$. Это соединение также, как и Ge, расположенный между Ga и As в той же строке, имеет решетку алмаза с двухэлектронными насыщенными связями (рис. 1.30). Для четырех соседних атомов имеем снова восемь p -валентных электронов из слоев $4s^2 4p$ и $4s^2 4p^3$, но среди них большая доля (5/8) от атомов As (B^V) и меньшая — (3/8) от атомов Ga (A^{III}). Поэтому заштрихованные мостики ковалентной связи на рис. 1.30 не симметричны, как на рис. 1.29, а утолщены вблизи ионов As с зарядом остова $+5e$ и утоньшены вблизи ионов Ga, где заряд остова равен $+3e$. По своей природе арсенид галлия типичный полупроводник класса $A^{III}B^V$, а связь в нем гибридная с преобладанием ковалентной.

Рассмотрим бинарное соединение элементов второго и шестого столбцов — $A^{II}B^{VI}$, например ZnSe с конфигурацией валентного слоя соответственно $4s^2$ и $4s^2 4p^4$ и с решеткой алмаза. Между ближайшими соседями снова возникают двухэлектронные мостики (рис. 1.31) с более резкой асимметрией, чем в случае GaAs, поскольку ионный остов цинка имеет заряд $+2e$, а остов селена $+6e$. Наконец, в соединениях типа A^rB^{VI} , например Cu^+Br^- , имеем типичную ионную связь. Здесь уже нет решетки алмаза и никаких следов гомеополарной связи. Из этих примеров видно, что принятое в рассматриваемой классификации резкое различие валентных и ионных связей во многих случаях (например, в соединениях $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$) носит относительный характер.

1.7.3. Металлы, их сплавы и соединения

Из 92 устойчивых элементов таблицы Менделеева в твердом состоянии около 70 являются металлами, т.е. занимают около 75% всех элементов таблицы. В случае нормальных элементов металлами являются все элементы первого столбца — щелочные и Cu, Ag, Au — благородные металлы, и второго столбца — щелочно-земельные и элементы Zn, Cd, Hg. В третьем столбце все элементы, кроме бора, — металлы. В четвертом только один металл — свинец; олово и углерод — металлы лишь в определенных модификациях; Si и Ge — полупроводники. Нормальные элементы от пятого до восьмого столбца — все неметаллы, а переходные элементы — все металлы.

Наиболее ярким физическим свойством металлов является высокая электронная электро- и теплопроводность. С понижением температуры удельное электросопротивление металлов падает, стремясь к минимальной

величине при $T \rightarrow 0\text{ K}$. Это позволяет предположить, что бывшие валентные электроны металла образуют весьма подвижную систему электронов проводимости, или "электронную жидкость", легко ускоряемую в электрическом поле. Природа металлической связи, как и гомеополярной, не могла быть понята в рамках классической физики (это была ее очередная "катастрофа"), и только квантовая теория внесла здесь ясность. С энергетической точки зрения металлическая связь слабее, чем ионная и ковалентная. Особенно это относится к нормальным металлам. Энергия связи в них при комнатной температуре заключена в пределах от 15 ккал/моль ($\approx 62,5$ Дж/кмоль) (Hg) до 92 ккал/моль (≈ 386 Дж/кмоль) (Au). В переходных металлах она повышается. Например, у W она равна 210 ккал/моль (≈ 875 Дж/кмоль), что обусловлено вкладом в силы связи электронов достраивающихся d - и f -слоев. Эта связь имеет, по крайней мере частично, ковалентный характер.

В металлических кристаллах равновесная структура, в основном, определяется электронами проводимости. Энергию связи и тип решетки в этом случае нельзя определить исходя из парных, центральных и короткодействующих сил. По-видимому, именно благодаря этому, устойчивые кристаллические структуры металлов, их сплавов и соединений часто оказываются гораздо сложнее, чем в случае ионной и ковалентной связи. Одним из важнейших свойств кристаллов металлов является их плотная упаковка ГЦК и ПГУ структуры. Именно поэтому у них значения параметра (1.55) для валентных электронов могут быть заметно больше единицы, что и приводит к их коллективизации.

1.7.4. Молекулярные кристаллы

В этих кристаллах силы связи внутри молекул, располагающихся по узлам решетки, оказываются заметно больше кристаллических сил связей между молекулами. Поскольку электронные оболочки молекул, как правило, замкнутые, то межмолекулярные силы в кристалле носят поляризационный характер (силы 'Ван-дер-Ваальса'). Отметим, что нейтральные атомы или молекулы поляризуются не только при наличии результирующего заряда частицы, но и между двумя соседними нейтральными и изотропными частицами. Потенциальная энергия сил Ван-дер-Ваальса обратно пропорциональна шестой степени расстояния между частицами (r^{-6}) для достаточно удаленных частиц, когда $r \gg 2r_{\text{ат}}$. Поскольку это условие в кристаллах не удовлетворяется, то расчеты для них оказываются весьма сложными. Силы Ван-дер-Ваальса имеют значение не только в молекулярных кристаллах, но они вносят малую поправку и в ионных кристаллах. Эти силы нельзя считать чисто парными, ибо на поляризацию одной пары будут влиять и другие соседи. Но приближенно их все же можно считать парными, центральными и короткодействующими.

Типичными представителями молекулярных кристаллов являются нормальные элементы восьмого столбца таблицы Менделеева — инертные газы, молекулярные водород H_2 , кислород O_2 и азот N_2 , галоиды Cl_2 , I_2 и др., а также молекулярные NH_3 , CO_2 , CH_4 и огромное число органических соединений вплоть до сложнейших биологических систем. Как правило, кристаллы этих веществ имеют сложную структуру. Силы связи в них в сотни

раз меньше, чем в ионных кристаллах. Например, в гелии они составляют 0,052 ккал/моль ($\approx 0,218$ Дж/кмоль), в аргоне — 1,77 ккал/моль ($\approx 7,37$ Дж/кмоль, в CH_4 — 2,4 ккал/моль (≈ 10 Дж/кмоль) и т.п.

1.7.5. Кристаллы с водородной связью

Это тоже кристаллы молекулярного типа. Однако связь в них осуществляется обобществленным протоном (ион атома водорода). Эта связь носит, в основном, ионный характер (водород отдает электрон в "хозяйство" соседнего атома, делая его отрицательным ионом). Малые размеры протона снижают число его ближайших соседей до минимального, т.е. до двух. Энергия связи в этих кристаллах невелика — порядка 5 ккал/моль ($\approx 20,5$ Дж/кмоль). Водородные и ван-дер-ваальсовские связи играют огромную роль в биологии, в формировании структуры белков и нуклеиновых кислот¹.

1.7.6. Одномерные и двумерные системы

Большой интерес за последнее время вызывают квазиодномерные системы — атомные цепочки, длинные молекулы с сопряженными связями. Эти системы имеют большой практический интерес как составные части в ряде биологических активных молекул (например, витамин А, хлорофилл и т.п.), а также некоторые полупроводники, катализаторы и т.п.

Интерес представляют также двумерные системы — так называемые слоистые кристаллы, когда связь внутри плоского слоя заметно больше, чем связь между соседними слоями, а также пленки одноатомной толщины.

В низкоразмерных структурах особенно существенно взаимодействие электронов друг с другом и с решеткой; часто происходят электронные фазовые переходы.

1.7.7. Квантовые кристаллы²

Это кристаллы двух изотопов гелия, в которых амплитуда квантовых нулевых колебаний не мала по сравнению с параметром решетки. К этому типу твердых тел также можно, в известном смысле, отнести и кристаллы инертных газов от неона до ксенона. В таких кристаллах существенной особенностью обладают явления переноса, такие, как диффузия, и др.

§ 1.8. Формулировка общей квантово-механической задачи о кристалле

В общем смысле теория кристалла — это задача многих взаимодействующих тел — атомных частиц. Если нас интересуют процессы с изменениями энергии гораздо меньшими энергии покоя электрона $m_{\text{эл}}c^2$, то можно пользоваться нерелятивистской квантовой механикой. Это особенно важно в задачах многих частиц, где релятивистское обобщение представляет принципиальные трудности (из-за конечности скорости распространения взаимодействий). Однако один из выводов релятивистской теории необходимо

¹ См. Уотсон Дж. Молекулярная биология гена/Пер. с англ. — М.: Мир, 1967, гл. 4.

² См. сб. Квантовые кристаллы / Пер. с англ., под ред. С.В. Вонсовского. — М.: Мир, 1975.

все же учитывать. А именно, следует учесть наличие собственного механического момента — спина электрона. Без этого нельзя правильно учесть симметрию волновых функций многочастичной системы, что может привести к принципиальным ошибкам даже в нерелятивистском приближении. Поэтому в дальнейшем всегда будет учитываться наличие спина электрона и его влияние на статистические свойства системы. Спиновые релятивистские или магнитные динамические взаимодействия будем всегда считать слабыми и рассматривать их как малое возмущение.

Итак, теорию твердого тела будем рассматривать как частный случай задачи многих тел, взаимодействующих между собой. Здесь важным является именно их взаимодействие. Если бы оно вообще не существовало или было очень слабо (как в разреженном газе), то по существу это была бы не задача многих тел, а сумма задач одного тела. Правда, в квантовой задаче многих тел, даже тождественных, и в отсутствие динамического взаимодействия между частицами необходимо всегда учитывать статистическую корреляцию, вытекающую из свойств симметрии волновой функции относительно перестановки координат отдельных тождественных частиц (симметричные и антисимметричные волновые функции, соответственно, для системы бозонов и фермионов, см. ниже). Однако сначала расчет можно проводить для одной частицы, а затем произвести симметризацию волновых функций системы в виде произведений одночастичных функций. Таким образом, центральным пунктом многочастичной задачи является учет взаимодействий между частицами.

Как всякая задача физики, в которой на основе атомных представлений пытаются найти теоретическое объяснение различных макросвойств тел, эта задача разбивается на два этапа: квантово-механический и квантово-статистический. На первом этапе находят энергетический спектр системы и соответствующие ему волновые функции стационарных состояний. На втором при рассмотрении равновесных свойств определяют статистическую сумму, а затем какой-нибудь термодинамический потенциал, как функцию соответствующих термодинамических переменных. В случае кинетических задач приходится прибегать к решению кинетических уравнений, например, типа уравнений Больцмана или каких-либо более сложных.

Рассмотрим первый этап — решение квантово-механической задачи. Одним из методов решения задач квантовой механики является использование уравнения Шредингера, которое для стационарных задач имеет вид

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.60)$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона (гамильтониан) системы, Ψ — волновая функция динамических переменных всех частиц, E — энергия стационарных состояний системы. Таким образом, для решения уравнения (1.60) надо определить гамильтониан системы. Имея в виду кристалл, состоящий из N атомных ядер или ионных остовов, n всех или только коллективизированных электронов, искомый гамильтониан в нерелятивистском приближении с учетом только парных взаимодействий между частицами¹ в коор-

¹ Вообще $n \neq N$; связь n и N дается условием нейтральности. Для "голых" ядер заряда $+Ze$ при нейтральности $n = ZN$. В (1.61) надо учесть тройные и более высокие связи. Их не учитывают, ибо они слабее парных. Это понятно для газа, где вероятность взаимодействий порядка n (т.е. столкновения n частиц) резко убывает с n .

динатном представлении имеет вид

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \hbar^2 \Delta_i / 2M_i - \sum_{j=1}^n \hbar^2 \Delta_j / 2m_{эл} + \sum_{i,j=1}^{N,n} G(R_i - r_j) + \sum_{i < i'=1}^N V(R_i - R_{i'}) + \sum_{j,j'=1}^n W(r_j - r_{j'}), \quad (1.61)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$ и $j = 1, 2, \dots, n$ — соответственно номера ядер или ионных остовов массы M_i с радиусами-векторами R_i и коллективизированных электронов массы $m_{эл}$ с радиусами-векторами r_j ; Δ_i и Δ_j — операторы Лапласа i -го ядра или ионного остова и j -го электрона, $G(R_i - r_j)$ — оператор потенциальной энергии взаимодействия i -го ядра или остова и j -го электрона, $V(R_i - R_{i'})$ — то же между i -м и i' -м ядрами или ионными остовами, $W(r_j - r_{j'})$ — то же между j -м и j' -м электронами (в общем случае эти энергии могут зависеть и от импульсов обеих частиц). G , V и W имеют в простейшем случае соответственно вид энергий кулоновского притяжения и отталкивания:

$$-Ze^2/|R_i - r_j|, \quad Ze^2/|R_i - R_{i'}|, \quad e^2/|r_j - r_{j'}|.$$

Волновая функция Ψ в (1.60) в координатном представлении является сложной функцией координат и спинов всех $N + n$ частиц

$$\Psi(R_1 s_1, R_2 s_2, \dots, R_N s_N; r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, \dots, r_n \sigma_n) = \Psi(R, s; r, \sigma), \quad (1.62)$$

где s_i ($i = 1, 2, \dots, N$) и σ_j ($j = 1, 2, \dots, n$) — соответственно, спиновые координаты ядер или ионных остовов и электронов.

Разделение кристалла на подсистемы ионных остовов и коллективизированных электронов дает возможность не использовать для описания состояния кристалла координаты всех ZN электронов, ибо координаты электронов, включенных в ионные остовы, не нужны. Далее обычно используется уже упоминавшееся выше *адиабатическое приближение*. Согласно последнему, в нулевом приближении ионные остовы можно считать покоящимися. Тогда волновая функция системы будет зависеть от $3n$ координат r_j и n электронных спинов σ_j и будет содержать $3N$ параметров R_i и запишется в виде $\Psi_R(r)$. Энергия системы также будет зависеть от параметров R_i и будет иметь вид $E_0(R)$. Если движение ядер в кристалле описывается волновой функцией $\varphi(R)$, то волновая функция всей системы имеет вид

$$\Psi(r, R) = \varphi(R) \psi_R^{(0)}(r). \quad (1.63)$$

Из (1.63) следует, что состояние электронов в любой момент времени описывается функцией $\psi_R^{(0)}(r)$, в которой в качестве R берутся положения ядер именно в тот же момент времени. Это и есть содержание адиабатического приближения. Функция $\psi_R^{(0)}(r)$ описывает эволюцию электронного состояния при адиабатическом изменении параметров R , определяющих систему ядер или остовов. Не имея возможности остановиться на выводе критерия применимости приближения (1.63), отсылаем читателя к специальной литературе¹. Этот критерий имеет вид

$$\hbar \langle v_{яд} \rangle / \Delta R \ll \Delta E_{эл}, \quad (1.64)$$

¹ См. Давыдов А.С. Квантовая механика, 2-е изд. — М.: Наука, 1973, § 129.

где $\langle v_{\text{яд}} \rangle$ — средняя скорость движения ядра или остова, ΔR — смещение ядер, вызывающее заметное изменение функции $\psi_R^{(0)}(r)$, а $\Delta E_{\text{эл}}$ — энергетическая щель между основной энергией электронов и первым возбужденным уровнем (при заданных R). Этот критерий обычно хорошо выполняется для внутренних электронов оболочки атома. Для валентных электронов он выполняется в ионных, ковалентных и молекулярных кристаллах, где $\Delta E_{\text{эл}}$ всегда велика (≥ 1 эВ) и заметно больше левой части (1.64). Это справедливо для основного состояния электронов остова. Для возбужденных состояний неравенство (1.64) обычно нарушается. В случае металлов этот критерий не выполняется для бывших валентных электронов, у которых, как мы увидим ниже, энергетический спектр не имеет щели ($\Delta E_{\text{эл}} = 0$)¹. Однако для внутренних электронов адиабатическое приближение применимо так же, как и в неметаллических кристаллах. Таким образом, в самом общем случае к ионным остовам всегда можно применять это приближение, и поэтому в нулевом приближении будем считать, что в гамильтониане (1.61) первое слагаемое — кинетическая энергия ядер или остовов — равно нулю, предпоследнее — потенциал взаимодействия ядер или остовов — равно константе. Гамильтониан электронной подсистемы в этом приближении имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}} = - \sum_{j=1}^n \hbar^2 \Delta_j / 2m_{\text{эл}} + \sum_{i,j=1}^{N,n} G(R_i, r_j) + \sum_{j < j'=1}^n W(r_j, r_{j'}), \quad (1.65)$$

где R_i — положения неподвижных ядер или остовов — источников поля, действующего на электроны. Однако и в этом приближении решение уравнения Шредингера встречает огромные математические трудности. Главная из них заключена в третьей сумме в (1.65), "перепутывающей" координаты электронов и не позволяющая использовать метод Фурье разделения переменных, т.е. свести задачу многих тел к сумме одночастичных. Нельзя воспользоваться и теорией малых возмущений, ибо, как правило, невозможно выделить в последней из сумм в (1.65) малый безразмерный параметр, поскольку практически все взаимодействия оказываются сильными. Это прежде всего относится к кулоновскому взаимодействию. Даже если его формально считать малым и применить теорию возмущений, то для величины энергии, начиная со второго приближения, получаем расходящийся результат.

Возникает естественное желание избавиться от сильных взаимодействий. Проще всего их вообще не рассматривать. Однако при этом наверное будут потеряны существенные свойства изучаемой системы. Поэтому усилия были направлены на разработку таких методов, которые бы учитывали взаимодействие, но при этом эффективно сводили бы его действие к некому квазивнешнему полю, допуская тем самым возможность одночастичного подхода к решению задачи многих тел. Один из таких методов был предложен Хартри (1930) и усовершенствован Фоком (1932) в связи с задачами многоэлектронных атомов. В методе Хартри — Фока многочастичную волновую функцию ищут в виде антисимметризованного произведения одночастичных функций и парное взаимодействие усредняется по ним. В результате *линейная* многочастичная задача сводится к *нелинейной* одночастичной.

¹ Об обосновании адиабатического приближения для электронов в металлах см. Бровман Е.Г., Каган Ю.М. — УФН, 1974, т. 112, с. 369.

Этот метод с успехом применяется в задачах многоэлектронных атомов и молекул. В кристаллах его использование связано с большими трудностями. Иногда просто принимают, что усредненное взаимодействие Хартри – Фока как-то включено в потенциальную энергию электрона относительно ионных остовов. Ниже мы будем пользоваться этим грубым приемом.

Помимо метода Хартри – Фока, широко распространен метод *унитарных преобразований*. Идея его заключается в том, что гамильтониан (1.65) подвергают унитарному преобразованию – переходя от исходных координат к новым с целью добиться того, чтобы член с взаимодействием (1.65) стал малым. Если это удастся, то проблема сводится к сумме одночастичных задач с малым возмущением. Только “частицы” тогда не совпадают с исходными, а являются *квазичастицами*, в которых включено, по крайней мере частично, взаимодействие исходных частиц. Проиллюстрируем этот метод на примере двух тел, где он применяется последовательно. В этом случае гамильтониан имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hbar^2 \Delta_1 / 2m_1 - \hbar^2 \Delta_2 / 2m_2 + W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (1.66)$$

Переходим от координат $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ к относительной координате $\mathbf{r}$ и координате центра масс $\mathbf{R}$:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad \text{и} \quad (m_1 + m_2) \mathbf{R} = m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2.$$

В результате, вместо (1.66), получаем

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hbar^2 \Delta_R / 2(m_1 + m_2) - \hbar^2 \Delta_r / 2 \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) + W(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{H}}'_R + \hat{\mathcal{H}}'_r. \quad (1.67)$$

Таким образом, в новых координатах достигнуто полное разделение переменных. Получаем два уравнения Шредингера для описания движения двух квазичастиц: одной с эффективной массой $(m_1 + m_2)$ и координатами центра масс $\mathbf{R}$ и второй с эффективной массой, равной приведенной массе $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, и относительной координатой $\mathbf{r}$. Итак, метод унитарных преобразований позволяет свести в данном случае двухчастичную задачу к сумме двух одночастичных задач для квазичастиц. Иногда они лишь немного отличаются от исходных. Например, в случае, когда исходная частица слабо взаимодействует со своим окружением. При своем движении она отталкивает или притягивает другие частицы и оказывается окруженной “облаком” возбужденных соседей. Квазичастица и представляет собой сумму исходной частицы и рожденного взаимодействием облака. Последнее может экранировать исходную частицу от остальных, что приводит к уменьшению взаимодействия между квазичастицами. С примерами таких квазичастиц мы будем часто встречаться ниже.

Кроме таких квазичастиц, гинезис которых от исходных ясно прослеживается, могут быть квазичастицы, совершенно не похожие на исходные. Их называют *коллективными возбуждениями*. Эти образования связаны не с движением отдельной исходной частицы и ее облака, а с коллективным движением всей системы как целого. Типичным примером таких квазичастиц является фотон – квант звуковых (упругих) колебаний ионной решетки, а также плазмон – квант колебаний электронной плотности в кристалле и многие другие. К вопросу о квазичастицах мы будем возвращаться на протяжении всей книги.

§ 1.9. Свойства неупорядоченных систем

До сих пор речь шла об идеальных кристаллах, которым и посвящена в основном эта книга. В современной физике твердого тела важную роль играет изучение некристаллических веществ, а также неупорядоченных сплавов в кристаллическом состоянии, свойства которых в некоторых отношениях близки к свойствам идеальных кристаллов, а в некоторых — резко отличны от них. Все же, если раньше было принято делить макроскопическую физику, с одной стороны, на физику твердого тела (имелись в виду кристаллы), а с другой — на физику жидкостей и газов, то теперь чаще говорят, с одной стороны, о физике газов (и плазмы), а с другой — о физике конденсированного состояния, причем это понятие включает кристаллы, жидкости и аморфные твердые тела. Такое объяснение физически оправдано¹. Так, основным свойством как кристаллических, так и жидких, и аморфных металлов является наличие электронов проводимости, в ковалентных материалах (полупроводниках) определяющим является характер химической связи и ближний порядок, т.е. свойства локального окружения выделенного атома, не слишком сильно, как оказывается, меняющиеся при плавлении кристалла или переходе в аморфное состояние.

Вместе с тем неупорядоченные системы (некристаллические конденсированные тела и кристаллические неупорядоченные сплавы) обладают рядом специфических свойств. С математической точки зрения они все связаны со случайным характером потенциала электрон-ионного взаимодействия, который вызван неупорядоченным, флуктуирующим расположением ионов. Неупорядоченные системы, как и кристаллы, можно описывать с помощью представления о квазичастицах, однако их состояния уже нельзя определять с помощью квазиимпульса. Они характеризуются теперь, вообще говоря, случайными величинами, меняющимися при переходе от одной реализации потенциала к другой. Некоторые характеристики обладают свойством самосредневаемости, т.е. утрачивают свой случайный характер и становятся достоверными при обычном в статистической физике переходе к бесконечно большому системам. Это дает возможность делать в принципе точные количественные предсказания, но и требует разработки совершенно особых методов поиска и вычисления таких величин. С соответствующими вопросами можно познакомиться в монографии И.М. Лифшица и др., а также В.Л. Бонч-Бруевича и др.². Электронные свойства неупорядоченных систем (в основном полупроводников) обсуждаются в монографиях Н.Ф. Мотта и Е.А. Дэвиса, а также Б.И. Шкловского и А.Л. Эфроса³. Менее обширна

¹ Идеи о близости свойств жидкого и твердого состояния впервые были высказаны Шубиным С.П. — ЖЭТФ, 1933, т. 3, с. 461, в связи с электронными свойствами металлов; Иоффе А.Ф. и Регелем А.Р. — Progr. Semicond. 1960, v. 4, p. 237 в связи с электронными свойствами полупроводников и Френкелем Я.И. Кинетическая теория жидкости — М.: Изд-во АН СССР, 1945 в связи со структурой жидкости.

² Лифшиц И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А. Введение в теорию неупорядоченных систем — М.: Наука, 1982; Бонч-Бруевич В.Л., Звяткин П., Кайпер Р. и др. Электронная теория неупорядоченных проводников — М.: Наука, 1981.

³ Мотт Н.Ф., Дэвис Е.А. Электронные процессы в некристаллических веществах — М.: Мир, 1974; Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников — М.: Наука, 1979.

литература об электронных свойствах аморфных металлов или о структурных свойствах неупорядоченных систем¹.

Следует обратить внимание еще на одну важную черту таких неупорядоченных систем, как аморфные материалы или сплавы с хаотическим распределением компонентов по узлам кристаллической решетки, — их неравновесность. Такие состояния не отвечают минимуму свободной энергии и являются метастабильными (хотя, возможно, с очень большим временем жизни). Как правило, их все же можно описывать термодинамическими переменными (температурой, давлением, химическим потенциалом и т.д.), но зависимость свойств от времени и от предыстории образца (старение сплавов, так называемая структурная релаксация в аморфных металлах и т.д.) указывают на неполноту и ограниченную применимость такого описания. Соответствующие вопросы еще практически не разработаны сколько-нибудь полно.

ГЛАВА 2

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

§ 2.1. Статика ионной решетки

Теория подсистемы ионных остовов разделяется на статику и динамику кристаллической решетки. Конечной целью обеих задач является объяснение равновесных (структура решетки, упругие постоянные, теплоемкость и т.п.) и кинетических (теплопроводность, ионная проводимость и др.) свойств, исходя из первых принципов, т.е. электронной структуры ионов и сил связи между ними.

Остановимся сперва на *статических* свойствах решетки, рассматривая ионы в равновесии при определенной энергии связи. В статике, во-первых, определяют абсолютный минимум энергии. Здесь естественно поставить вопрос о взаимном расположении ионов в пространстве и выяснить, почему именно такое расположение соответствует минимуму энергии. Во-вторых, ищут упругие постоянные кристалла, рассматривая различные типы его деформации, а также другие равновесные характеристики. До сих пор построение строгой теории ионных решеток наталкивается на большие трудности из-за незнания деталей взаимодействий между ионами. Здесь мы ограничимся общими качественными соображениями и подбором констант в эмпирические формулы для энергии связи. М.Борн (1915) предложил для нее выражение

$$\varphi_{ij} = e_i e_j / r_{ij} + A / r_{ij}^n, \quad (2.1)$$

где первое слагаемое — энергия кулоновского притяжения положительного и отрицательного ионов с зарядами e_i и e_j , а второе — энергия отталкивания электростатической природы с неизвестными постоянными A и n , определяемыми из сравнения теории (например, выражений упругих констант) с опытом.

¹ См., например, *Вонсовский С.В., Туров Е.А.* — Изв. АН СССР, 1978, т. 42, с. 1570 и цитированную там литературу.

Квантовая механика заменила борновское выражение для потенциала сил связи A/r_{ij}^n другим выражением:

$$\alpha_1 \exp(-r_{ij}/\rho), \quad (2.2)$$

где α_1 и ρ — также постоянные. Кроме того, добавляется потенциал поляризационных сил Ван-дер-Ваальса и некоторые другие мультипольные взаимодействия. Поскольку движение ионов в кристалле можно представить как совокупность осцилляторов разных частот, которые, согласно законам квантовой механики, при 0К обладают ненулевой энергией, то ее также надо учитывать в общем балансе (существенную роль она играет для квантовых кристаллов изотопов гелия).

Согласно (2.1), полная энергия иона i равна

$$\varphi = \sum_{j(\neq i)} \varphi_{ij}, \quad (2.3)$$

где, с точностью до поверхностных эффектов, энергия φ не зависит от номера иона i . В том же приближении полная энергия решетки U_0 из N узлов равна $U_0 = (N/2)\varphi$, множитель $1/2$ обусловлен тем, что при умножении φ на N каждая пара ионов учитывалась дважды. Обычно при вычислении U_0 вводят вспомогательные величины, используя минимальное расстояние между ближайшими соседями в решетке R в соотношении $r_{ij} = p_{ij}R$. Тогда формула (2.1) примет вид $(e_i = Z_i e)^1$

$$\varphi_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{p_{ij}} \frac{e^2}{R} + \frac{1}{p_{ij}^n} \frac{A}{R^n}.$$

Согласно (2.3), для φ будем иметь

$$\varphi = -\alpha e^2/R + AB/R^n, \quad (2.4)$$

где

$$\alpha = - \sum_{j(\neq i)} Z_i Z_j p_{ij}^{-1} > 0, \quad B = \sum_{j(\neq i)} p_{ij}^{-n}. \quad (2.5)$$

Величина α — постоянная Маделунга², она определяется структурой решетки и играет существенную роль в теории ионных решеток.

На рис. 2.1 схематически изображена кривая зависимости $\varphi(R)$. Минимум кривой находим из условия $\partial\varphi/\partial R = 0$ при $R = R_0$, которое, в силу (2.4), дает

$$\alpha e^2/R_0^2 - nAB/R_0^{n+1} = 0. \quad (2.6)$$

Исключая из (2.6) и (2.4) величину AB , находим для U_0 :

$$U_0 = -(N\alpha e/2R_0)^2 (1 - 1/n). \quad (2.7)$$

Оценки показывают³, что $n \sim 10$. В табл. 2.1 приведены численные значения

¹ Для простоты будем использовать борновское выражение для потенциала сил отталкивания.

² Впервые вычисление α выполнил Э. Маделунг (*E. Madelung*. — *Phys. Zs.* 1918, Bd. 19, s. 524), а затем П. Эвальд (*P. Ewald*. — *Ann. d. Phys* 1921, Bd. 64, s. 251) и Х. Эвсен (*H. Evjen* — *Phys. Rev.* 1932, v. 39, p. 675) предложили свой метод расчета.

³ См., например, Дж. Слетер (*J. Slater*. — *Phys. Rev.*, 1924, v. 23, p. 488) и Дж. Шерман (*J. Sherman*. — *Chem. Rev.*, 1932, v. 11, p. 93).

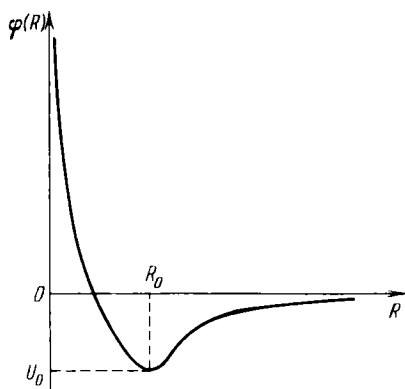


Рис. 2.1. Схематический вид зависимости энергии взаимодействия φ ионов в решетке кристалла от расстояния R между ионами (см. формулу (2.4)) (R_0 — равновесное расстояние, отвечающее минимуму $\varphi(R_0)$; $U_0 < 0$ — энергия связи в расчете на одну пару узлов).

U_0 из (2.7) для некоторых щелочно-галогидных ионных соединений и опытные данные. Совпадение оказывается довольно хорошим¹.

В рассматриваемой проблеме, в принципе, можно исследовать относительную устойчивость различных типов ионных кристаллов. Трудность здесь заключается в том, что разности термодинамических потенциалов различных возможных модификаций структур получаются порядка или даже меньше ошибок, допускаемых в ходе вычисления этих потенциалов.

При изучении ионных кристаллов было обнаружено, что разности параметров решетки двух кристаллов для пар с разными галоидами оказываются одинаковыми с точностью до 0,01 Å. (см. стр. 34). Отсюда сразу приходим к известному выводу § 1.4 о том, что иону можно приближенно приписать определенный радиус, а параметр решетки d равен сумме радиусов ионов данного соединения², например $d_{\text{NaCl}} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}$.

Таблица 2.1

Энергия связи решеток некоторых щелочно-галогидных соединений¹

Соединения	Теоретические значения, ккал/моль	Опытные данные, ккал/моль	Соединения	Теоретические значения, ккал/моль	Опытные данные, ккал/моль
LiCl	196,3	201,5	KBr	158,3	161,2
NaCl	182,0	184,7	KI	148,2	152,8
NaBr	172,7	175,9	RbCl	159,1	163,6
NaI	159,3	166,3	CsBr	143,4	152,3
KCl	165,7	167,8			

¹ Теоретические значения получены путем расчета по формуле (2.7) (в таблице приведены абсолютные значения U_0).

¹ Подробнее см. Борн М., Мейер Генперт М. Теория твердого тела. — М.: ГТТЛ, 1938; Борн М., Хуань Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: ИЛ, 1958; а также обзор П.О. Левдина (P.O. Löwdin — Ark. Mat. Astron. Fys. 1947, v. 35A, № 9, p. 30).

² Для получения радиусов всех ионов надо знать из независимых измерений или теоретических расчетов радиус иона какого-нибудь одного элемента.

§ 2.2. Динамика ионной решетки

Рассмотрим теперь движение ионов в решетке. Уже отмечалось, что их тепловое движение в кристалле носит характер малых колебаний около узлов решетки и согласно квантовой механике при ОК ионы обладают энергией нулевых колебаний, играющей важную роль в квантовых кристаллах. В других телах амплитуды этих колебаний столь малы, что процесс кристаллизации происходит гораздо раньше, чем начинает сказываться эффект нулевых колебаний энергии. В твердом состоянии других инертных газов, кроме гелия, от неона до ксенона, эта энергия также заметно проявляется, в основном, при низких температурах и нормальном давлении. Поэтому кристаллы этих элементов можно считать близкими к квантовым (см. п. 1.7.7). В итоге можно сказать, что для подавляющего большинства твердых тел (кроме квантовых кристаллов) при температурах, не очень близких к точке плавления, всегда выполняется условие (1.10), что позволяет воспользоваться теорией возмущений при решении динамических задач.

2.2.1. Линейная одноатомная цепочка¹

Для лучшего представления о характере ионного движения рассмотрим сперва простейшую классическую модель кристалла с одним атомом в элементарной ячейке в виде одномерной линейной цепочки из N эквидистантных (с параметром d) атомов массы m (рис. 2.2). Такая цепочка может моделировать, например, кристалл любого элемента, атомы которого связаны слабыми поляризационными силами. Обозначим смещение l -го атома вдоль цепочки через u_l и силовую постоянную через α (l — номер атома в единицах d : $l = 0, d, 1, d, 2, d, 3, d, \dots$). Поскольку эти смещения малы ($u_l/d \ll 1$), то потенциальную энергию можно разложить в ряд по степеням разностей этих смещений для пар атомов. Так как колебания происходят около положений равновесия, отвечающих минимуму потенциальной энергии, то разложение должно начинаться с квадратичных членов, учетом которых и ограничимся (*гармоническое приближение*). Потенциальная энергия V цепочки в приближении ближайших соседей с точностью до аддитивной постоянной имеет вид

$$V = \sum_l \frac{\alpha}{2} (u_l - u_{l+d})^2. \quad (2.8)$$

Уравнения движения при этом будут

$$m\ddot{u}_l = -\alpha(2u_l - u_{l+d} - u_{l-d}), \quad (2.9)$$

где $\ddot{u}_l$ — вторая производная u_l по времени. Ищем решение системы разностных уравнений (2.9) в виде

$$u_l = U_q(t) \exp(iql), \quad (2.10)$$

возможные значения q подлежат определению из краевых условий, $U_q(t)$ —

¹ Впервые такую задачу рассмотрел *Бернулли Д.* (1728); позже она решалась *Лагранжем* (см. его Аналитическую механику. — М. — Л.: Гостехиздат, 1950); см. также *Бриллюэн Л., Пароди М.* Распространение волн в периодических структурах. — М.: ИЛ, 1959 и *Марадудин А., Монролл Э., Вейсс Дж.* Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. — М.: Мир, 1965.

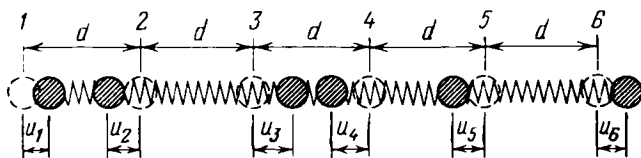


Рис. 2.2. Одномерная модель одноатомного кристалла из атомов массы m .

искомая функция времени. Подстановка (2.10) в (2.9) дает

$$m\ddot{U}_q = -\alpha [2 - \exp(iqd) - \exp(-iqd)] U_q = -4\alpha \sin^2(qd/2) U_q. \quad (2.11)$$

Это дифференциальное уравнение гармонического осциллятора частоты

$$\omega_q = 2\sqrt{\alpha/m} \sin(qd/2). \quad (2.12)$$

Из закона дисперсии (2.12) следует, что частота — периодическая функция волнового числа q , а решение (2.11) имеет вид

$$U_q(t) = A_q \exp(-i\omega_q t), \quad (2.13)$$

где A_q — комплексная амплитуда колебаний, зависящая от q . Для определения возможных значений q необходимо выяснить условия на концах цепочки. Строго говоря, (2.8) справедливо для бесконечно длинной цепочки, ибо силы, действующие на краевые атомы (и близкие к краям), отличаются от сил внутри цепочки. Это различие особенно проявится, если отказаться от приближения ближайших соседей. Трудность исключается, если цепочку замкнуть в круг так, чтобы последний N -й атом был на расстоянии d от первого ($l=0$). При $N \gg 1$ свойства кольца будут мало отличаться от свойств линейной цепочки с концами. Этот прием предложен М. Борном и Т. фон Карманом (1913). При этом исключаются из рассмотрения поверхностные колебания, определяемые как раз "правильными" граничными условиями, но спектр остальных мод почти не меняется. Для кольца имеем $u_{l+Nd} = u_l$ или, в случае (2.10) $U_q \exp[iq(l+Nd)] = U_q \exp iql$, откуда находим $\exp(iqNd) = 1$. Это условие удовлетворяется, если $qNd = \kappa 2\pi$, где $\kappa = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, и для возможных значений q получаем

$$q = \kappa 2\pi / Nd. \quad (2.14)$$

Поскольку $Nd \gg 2\pi$, то $q_{\kappa+1} - q_\kappa = 2\pi / Nd \ll 1/d$, т.е. число q для достаточно длинных цепочек изменяется квазинепрерывно. Из-за периодической зависимости ω_q от q по (2.12) нас интересуют значения q лишь в пределах

$$-\pi/d < q \leq \pi/d \quad \text{и} \quad -N/2 < \kappa \leq N/2, \quad (2.15)$$

т.е. число значений κ равно N — полному числу степеней свободы линейной цепочки из N атомов. Таким образом, найдены все решения системы (2.9) с помощью подстановки (2.10). Условие (2.15) определяет так называемую *зону Бриллюэна* для возможных значений волнового числа q . Значения q , лежащие вне интервала (2.15), в силу периодичности зависимости (2.12), приводят к повторению уже известных частот колебаний ионов.

Рассмотрим закон дисперсии (2.12) при малых волновых числах ($qd \ll 1$), когда синус можно заменить его аргументом, что дает линейную

зависимость

$$\omega_q \approx (\sqrt{\alpha/m} d) q = v_s 2\pi/\lambda. \quad (2.16)$$

Здесь вместо q введена длина волны λ :

$$\lambda = 2\pi/q, \quad (2.17)$$

а v_s — скорость распространения колебаний (звука):

$$v_s = \sqrt{\alpha/m} d. \quad (2.18)$$

В данном приближении v_s — постоянная величина.

Из (2.16) видно, что линейный закон дисперсии справедлив как для длинных волн ($\lambda \gg d$), так и для обычных упругих волн сплошной среды. Поэтому при $\lambda \gg d$ линейная цепочка атомов ведет себя, например, как массивная струна. Именно это позволило П.Дебаю (1912) развить теорию тепловых колебаний твердого тела, рассматривая кристалл как сплошную среду с независимыми от частоты упругими постоянными. Он использовал два основных предположения: распространение упругих акустических колебаний в твердом теле совпадает с тепловыми колебаниями его атомов и волновой метод можно применять к расчету тепловых колебаний, поскольку в задачах акустики он дает хорошие результаты. В теории Дебая возникла трудность при подсчете числа возможных частот. В теории континуума допускается существование бесконечного числа обертонов колебаний (например, в струне и стержне нет ограничений спектра со стороны максимальных частот $\omega_{q \max}$ или минимальных длин волн $\lambda_{\min}$). В теории дискретного кристалла $\lambda_{\min}$ определяется его атомной структурой — величиной параметра решетки d ($\lambda_{\min} \sim d$). Поэтому Дебаю пришлось "обрезать" спектр при $\lambda_{\min}$.

Рассмотрим теперь асимптотику закона дисперсии при больших q , т.е. у границы зоны (2.15); здесь линейный закон дисперсии не выполняется, скорость (2.18) уже не постоянная, а зависит от q . На краях зоны $q = \pm \pi/d$ и величина λ достигает минимума, а ω_q — максимума:

$$\lambda_{\min} = 2\pi/|q_{\max}| = 2d \quad \text{и} \quad \omega_{\max} = 2\sqrt{\alpha/m}, \quad (2.19)$$

и кривая ω_q имеет касательную, параллельную оси q (рис. 2.3).

Во многих задачах, где используется спектр колебаний кристалла, например при расчете теплоемкости, необходимо знать *распределение частот по спектру*. В одномерном случае обозначим число нормальных колебаний на единичный интервал значений q через $w(q)$ и назовем эту функцию *плотностью состояний* в q -пространстве. Из (2.14) следует, что одно колебание приходится на интервал $\Delta q = 2\pi/Nd$. Поэтому

$$w(q) = Nd/2\pi. \quad (2.20)$$

Нас будет интересовать *число состояний*, или *спектральная плотность* $D(\omega)d\omega$ на интервал частот $d\omega$ при частоте ω . Между функциями $w(q)$ и $D(\omega)$ имеется связь

$$w(q) \frac{dq}{d\omega} d\omega = D(\omega) d\omega. \quad (2.21)$$

Таким образом, для определения $D(\omega)$ надо знать производную $dq/d\omega$, ее

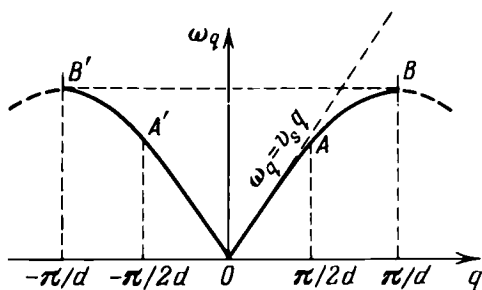


Рис. 2.3. Закон дисперсии для частоты колебаний одноатомной цепочки атомов.

находим из (2.12), которое записываем в виде

$$q = (2/d) \arcsin(\omega/\omega_{\max}). \quad (2.22)$$

Следовательно, в нашем случае

$$dq/d\omega = (2/d)(\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{-1/2}, \quad (2.23)$$

и, в силу (2.20) и (2.21),

$$D(\omega) = w(q) \frac{dq}{d\omega} = \frac{1}{\pi} N(\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{-1/2} \quad (2.24)$$

Из (2.24) следует, что на границах зоны ($\omega = \omega_{\max}$) функция $D(\omega)$ имеет особенность (стремится к ∞). В двух- и трехмерных решетках определить $D(\omega)$ гораздо сложнее.

2.2.2. Линейная двухатомная цепочка

Обобщим рассматриваемую задачу, добавив в элементарную ячейку в второй ион массы M и расположив его точно посередине между ионами массы m . Параметр этой решетки будет $2d$ (рис. 2.4). Смещения обозначим через U_l и u_l , а силовую постоянную — опять через α и ограничимся приближением ближайших соседей (в данном случае между различными ионами). Уравнения движения, подобные (2.11), имеют вид

$$M\ddot{U}_q = -2\alpha U_q + 2\alpha \cos qd \cdot u_q, \quad (2.25)$$

$$m\ddot{u}_q = -2\alpha u_q + 2\alpha \cos qd \cdot U_q,$$

и

$$U_q = A_q \exp(-i\omega_q t), \quad u_q = B_q \exp(-i\omega_q t). \quad (2.26)$$

Подстановка (2.26) в (2.25) дает

$$\begin{aligned} (2\alpha - M\omega_q^2) A_q - 2\alpha \cos qd \cdot B_q &= 0, \\ -2\alpha \cos qd \cdot A_q - (2\alpha - m\omega_q^2) B_q &= 0. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Уравнения (2.27) имеют ненулевые решения при частотах, обращающих в нуль определитель системы:

$$\begin{vmatrix} 2\alpha - M\omega_q^2 & -2\alpha \cos qd \\ -2\alpha \cos qd & 2\alpha - m\omega_q^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.28)$$

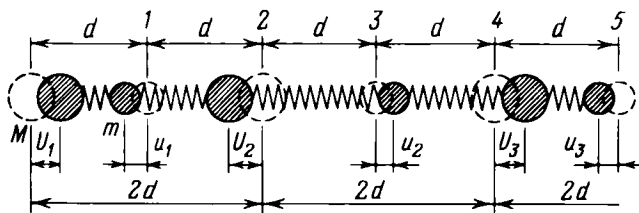


Рис. 2.4. Одномерная модель двухатомного кристалла из разноименно заряженных ионов различных масс (m и M).

Корни (2.28) равны

$$\omega_{q(\pm)}^2 = \alpha \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm \alpha \left[\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qd}{Mm} \right]^{1/2}. \quad (2.29)$$

Из закона дисперсии (2.29) снова видно, что частота — периодическая функция q . Теперь зона возможных q из-за удвоения параметра, вместо (2.15), будет

$$-\pi/2d < q \leq \pi/2d. \quad (2.30)$$

График (2.29) приведен на рис. 2.5. Из него видно, что двухатомная цепочка имеет две ветви частот. Одна из них $\omega_{q(-)}$, при $q = 0$ имеет $\omega_{0(-)} = 0$, а при малых q ($qd \ll 1$) имеет место линейный закон дисперсии

$$\omega_{q(-)} \approx qd [2\alpha/(m + M)]^{1/2}, \quad (2.31)$$

похожий на (2.16) для одноатомной цепочки (рис. 2.3). Это — акустическая, или дебаевская, ветвь. При малых q она аналогична закону дисперсии дебаевского континуума. Частота на краях зоны ($q = \pm \pi/2d$) по (2.29) равна

$$\omega_{q(-)\max} = \alpha^{1/2} [(1/M + 1/m) - |1/M - 1/m|]^{1/2} = \begin{cases} (2\alpha/m)^{1/2} & \text{при } m > M, \\ (2\alpha/M)^{1/2} & \text{при } M > m. \end{cases}$$

Вторая ветвь $\omega_{q(+)}$ — оптическая, или борновская. При малых q обе ветви разделены по частотам (рис. 2.5). На краях же зоны при $q = \pm \pi/2d$ они сближаются, но все же между ними остается "щель"

$$\Delta\omega = \omega_{q(+)}(\pm \pi/2d) - \omega_{q(-)}(\pm \pi/2d) = \pm (2\alpha)^{1/2} (1/M^{1/2} - 1/m^{1/2}), \quad (2.32)$$

(знак плюс при $M < m$ и минус при $M > m$). Значение предельной частоты оптической ветви при $q = 0$ равно

$$\omega_{q(+)\max} = (2\alpha)^{1/2} (1/M + 1/m)^{1/2}. \quad (2.33)$$

Предложим читателям в качестве задачи доказать, что колебания акустической ветви происходят в двухатомной цепочке так же, как и в одноатомной (два соседних разноименных иона колеблются в фазе). При колебаниях оптической ветви соседние положительные и отрицательные ионы колеблются в противофазе, т.е. в каждой ячейке происходят оптически активные колебания электрического дипольного момента. Для поперечных колебаний это видно на рис. 2.6. В реальных ионных кристаллах частоты опти-

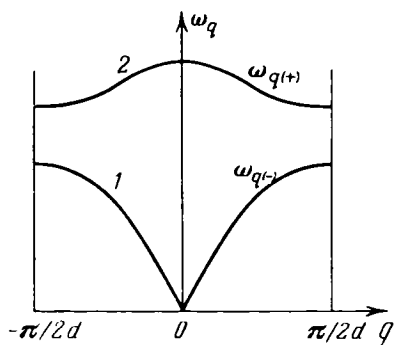


Рис. 2.5. Закон дисперсии для частот колебаний акустической $\omega_{q(-)}$ и оптической $\omega_{q(+)}$ ветвей колебаний двухатомной линейной цепочки атомов:

1 – акустическая ветвь, 2 – оптическая ветвь.

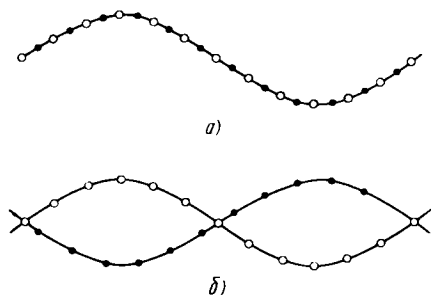


Рис. 2.6. Модель акустической (а) и оптической (б) ветвей колебаний в линейной двухатомной цепочке (для одинаковых длин волн).

ческой ветви лежат в области инфракрасных волн. Поэтому эти кристаллы хорошо поглощают инфракрасный свет (см. ниже § 2.6).

Сравним законы дисперсии одноатомной (рис. 2.3) и двухатомной цепочек (рис. 2.5). В первой можно формально увеличить параметр вдвое. Тогда размер зоны в q -пространстве уменьшится вдвое (от $-\pi/2d$ до $\pi/2d$), и можно, путем смещения участков AB и $A'B'$ кривой ω_q соответственно влево и вправо вдоль оси q на величину π/d (или $-\pi/d$), изобразить закон дисперсии одноатомной цепочки двумя ветвями, как это видно на рис. 2.7. В отличие от рис. 2.5, в точках $q = \pm\pi/2d$ нет щели между акустической и оптической ветвями. Обе эти ветви на рис. 2.3 в точках A и A' непрерывно переходят одна в другую. Произведем теперь видоизменение кривых рис. 2.5. Воспользуемся тем, что функции $\omega_{q(\pm)}$ периодические, и рассмотрим на оси q еще один период (от $-\pi/2d$ до $-\pi/d$ и от $\pi/2d$ до π/d), как это показано на рис. 2.8. Из сравнения с рис. 2.3 видно, что при переходе от одно- к двухатомной цепочке при $q = \pm\pi/2d$ появляются новые грани-

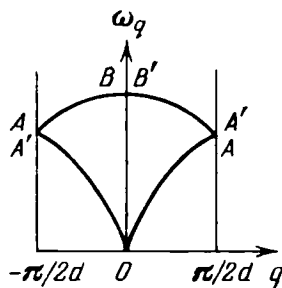


Рис. 2.7. Формальное изображение двух ветвей в спектре колебаний одноатомной цепочки путем удвоения ее периода ($d \rightarrow 2d$).

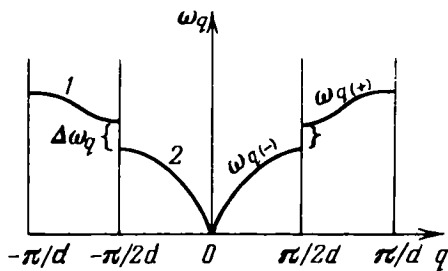


Рис. 2.8. Закон дисперсии для частот колебаний двухатомной линейной цепочки в представлении расширенных зон.

цы зон, на которых происходит расщепление спектра частот — появляется щель $\Delta\omega$. Представление спектра частот на рис. 2.5 называется представлением в *приведенной* зоне, а то же на рис. 2.7 — представлением *расширенных* зон (см. ниже гл. 4).

2.2.3. Случай трехмерного кристалла

Переход к двух- и трехмерной решетке значительно усложняет задачу. Так как в трехмерном случае число компонент вектора u_l равно трем, то уравнение для определения ω_q^2 акустической ветви будет не линейным, а кубическим. Смысл его трех корней можно понять в предельном случае малых q , переходя к дебаевскому приближению упругого континуума. Из теории упругости известно, что в среде возможны три ветви акустических колебаний с различными скоростями и поляризациями. Если среда изотропна, то одно из колебаний имеет продольную поляризацию, т.е. вектор смещения параллелен направлению распространения соответствующей волны со скоростью $v_3^{(l)}$. Два других колебания имеют поперечную поляризацию с одинаковой скоростью $v_3^{(s)}$ (чаще всего $v_3^{(s)} < v_3^{(l)}$) и с вектором смещения, нормальным к вектору распространения. Поверхности постоянной частоты $\omega_q^{(l)}$ и $\omega_q^{(s)}$ в пространстве q (при малых q), где справедлив линейный закон дисперсии, имеют вид концентрических сфер (рис. 2.9, а, б). Все это усложняется при значениях q , близких к границам зон, а также при учете анизотропии реальных кристаллов. В частности, поверхности постоянной частоты могут существенно отличаться от сфер (см. рис. 2.9, б).

Рассмотрим кратко *математическую* схему расчета нормальных колебаний атомов трехмерного кристалла. В случае решеток с базисом (см. (1.19)) смещение атома из положения равновесия задается вектором u_{ls} , где l — "номер" (вектор) элементарной ячейки, а s — номер атома в ней ($s = 1, 2, 3, \dots, \sigma$). Считая смещения малыми ($|u_{ls}|/d \ll 1$), разложим потенциальную энергию V в ряд по степеням компонент векторов смещения $u_{ls}^{(j)}$ ($j = x, y, z$) (см. (2.8) в одномерном случае) и ограничимся членами не выше квадратичного члена (*гармоническое* приближение). Тогда имеем

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{(ls, l's')} [\partial^2 V / \partial u_{ls}^{(j)} \partial u_{l's'}^{(j')}]|_0 u_{ls}^{(j)} u_{l's'}^{(j')} + \dots \quad (2.34)$$

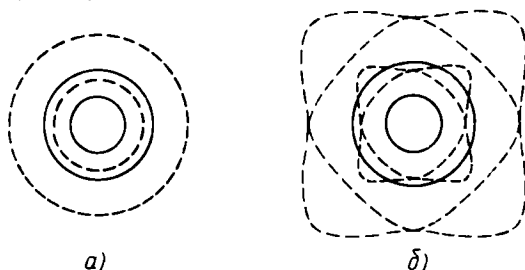


Рис. 2.9. Поверхности (их сечения плоскостью) постоянной частоты колебаний решетки в пространстве волнового числа для изотропного случая (а); для случая реального анизотропного кристалла (б). Сплошными линиями изображена продольная волна, пунктиром — поперечная.

Линейный член в (2.34) отсутствует по той же причине, что и в (2.8), индекс нуль у вторых производных означает, что они берутся при условии $u_l^{(j)} = 0$. Уравнения движения для смещений, в силу (2.34), имеют вид

$$m_s \ddot{u}_{ls}^{(j)} = - \sum_{l's'j'} [\partial^2 V / \partial u_{ls}^{(j)} \partial u_{l's'}^{(j')}]_0 u_{l's'}^{(j')}, \quad (2.35)$$

здесь l пробегает по всем N элементарным ячейкам кристалла. Таким образом, получена система $3N\sigma$ связанных дифференциальных уравнений. Начнем с анализа коэффициентов в их правых частях, представляющих собой компоненты в декартовых осях jj' тензора второго ранга:

$$G_{ls, l's'}^{jj'} = [\partial^2 V / \partial u_{ls}^{(j)} \partial u_{l's'}^{(j')}]_0. \quad (2.36)$$

Тогда (2.35) в векторной форме примет вид

$$m_s \ddot{u}_{ls} = - \sum_{l's'} G_{ls, l's'} u_{l's'}. \quad (2.37)$$

Отдельные слагаемые в правой части (2.37) равны силе, действующей на атом l, s и вызванной смещениями различных атомов $l's'$. Независимо от природы взаимодействия в идеальном кристалле они зависят лишь от относительного расположения элементарных ячеек, поэтому

$$G_{ls, l's'} = G_{ss'}(l' - l) = G_{ss'}(n) = G_{ss'}(-n); \quad (2.38)$$

здесь $n = l' - l$ и последнее равенство в (2.38) справедливо лишь для решеток, где каждый атом является центром симметрии. В силу (2.38), уравнения (2.37) примут вид

$$m_s \ddot{u}_{ls} = - \sum_{ns'} G_{ss'}(n) u_{l+n, s'}. \quad (2.39)$$

Решение этой системы уравнений ищем в виде

$$u_{ls}(t) = A_{sq} \exp [i(ql - \omega qt)]. \quad (2.40)$$

Подставляя (2.40) в (2.39), сокращая на $\exp [i(ql - \omega qt)]$, находим

$$m_s \omega_q^2 A_{sq} = \sum_{s'} [\sum_n G_{ss'}(n) \exp (iqn)] A_{s'q} = \sum_{s'} G_{ss'}(q) A_{s'q}, \quad (2.41)$$

где введено обозначение

$$G_{ss'}(q) \equiv \sum_n G_{ss'}(n) \exp (iqn) \quad (2.42)$$

для фурье-образа тензора $G_{ss'}(n)$. Сравнивая (2.41) с исходными уравнениями (2.35) или (2.37), видим, что их число уменьшилось от $3N\sigma$ до 3σ . Это прямое следствие трансляционной инвариантности кристаллической решетки. Число степеней свободы остается, по-прежнему, $3N\sigma$. Поэтому для определения движения всей системы надо знать число степеней свободы для каждого возможного значения вектора q . В одномерной задаче (см. (2.14) и (2.15)) было видно, что граничные условия дают N таких значений, для каждого из них надо произвести расчет отдельно (ибо A_{sq} , $G_{ss'}(q)$ зависят от q). На практике вычисления обычно проводят для специального ограниченного набора значений q , взятых из зоны Бриллюэна, а для остальных q решения находят методом интерполяции.

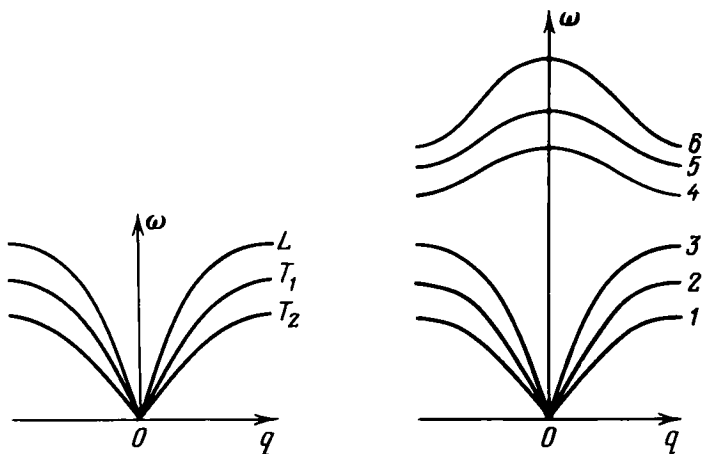


Рис. 2.10. Схематическое изображение зависимости частоты ω одноатомной трехмерной решетки (для некоторого направления в пространстве волнового вектора q) для продольных L и поперечных колебаний T_1, T_2 , в пределах одной зоны Бриллюэна.

Рис. 2.11. Изображение закона дисперсии акустических (1–3) и оптических (4–6) ветвей для двухатомной решетки.

Уравнениям (2.41) придают более компактную форму:

$$\sum_{s'j'} [G_{ss'}^{jj'}(q) - \omega^2 m_s \delta_{ss'} \delta_{jj'}] A_{s'q}^{j'} = 0. \quad (2.43)$$

Эта система является примером задачи на определение собственных значений ω^2 и собственных функций $A_{s'q}^{j'}$. Условием получения ненулевых решений однородной системы (2.43) является равенство нулю определителя из ее коэффициентов. Из получающегося при этом уравнения степени 3σ находим корни — ветви спектра ω_q^2 . В кристаллах без базиса ($\sigma = 1$) из кубического уравнения находим три акустических ветви ($\omega_q \rightarrow 0$ при $q \rightarrow 0$), которые изображены на рис. 2.10 для некоторого направления q . Эти ветви дают линейную зависимость ω_q от q вблизи $q = 0$ с наклоном прямых, равным скорости распространения соответствующего колебания.

Остановимся на этом важном вопросе подробнее. Потенциальная энергия (2.34) не должна меняться при сдвиге всего кристалла как целого, т.е. при $u_{ls}^j \equiv u^j = \text{const}$. Предоставляем читателям доказать, что из этого факта следует тождество $\sum_{ss'} G_{ss'}(q=0) = 0$. Таким образом, из (2.43) следует, что

при $q \rightarrow 0$, $\omega_q \rightarrow 0$ и существуют три решения $A_{s'0}^{(j)}$, не зависящие от s' , для $j = x, y, z$. Существование акустических ветвей, для которых $\omega_q = 0$ при $q = 0$, вытекает, таким образом, их трансляционной инвариантности решетки. Это есть частный случай очень важной теоремы Голдстоуна, связывающей свойства симметрии системы с существованием в ней низкочастотных мод и имеющей многочисленные приложения в теории магнетизма, сверхпроводимости и фазовых переходов.

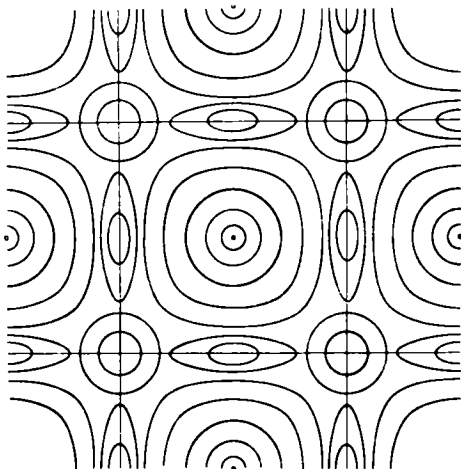


Рис. 2.12. Поверхности постоянной частоты $\omega_q^{(i)} = \text{const}$ в пространстве волнового вектора q для одной из ветвей колебаний в схеме расширенных зон.

При росте $|q|$ и приближении к границе зоны линейность нарушается; на самой границе, в противоположность одномерному случаю (рис. 2.3), точка с горизонтальной касательной может и не достигаться. Однако кривые ω_q в общем случае остаются периодическими; период связан с векторами обратной решетки. Именно, точки q и $q + b^*$ (где b^* — вектор обратной решетки) эквивалентны, т.е. имеют одинаковые значения $\omega_q = \omega_{q+b^*}$.

В случае двухатомного ионного кристалла с $\sigma = 2$ уравнение для ω_q^2 будет шестой степени, и в общем случае получаем шесть ветвей спектра ($\omega_q^{(i)}$, $i = 1, 2, 3, \dots, 6$) — из них три акустических и три оптических. Схематически (для какого-то направления q) это изображено на рис. 2.11. А на рис. 2.12 в схеме расширенных зон показана (для некоторых определенных сечений в пространстве q) картина периодических поверхностей постоянной частоты для одной из ветвей спектра $\omega_q^{(i)}$. В общем случае число ветвей спектра будет равно 3σ :

$$\omega_q^{(s)}; \quad (s = 1, 2, \dots, \sigma). \quad (2.44)$$

2.2.4. Квантование колебаний ионной решетки

Прежде чем приступить к рассмотрению физических свойств ионных решеток, дадим квантовое описание их колебаний. В § 1.8 отмечалось, что для решения задач многих частиц эффективен метод унитарных преобразований, который позволяет придать члену взаимодействия в гамильтониане диагональный вид и, тем самым, приближенно описать сложное движение системы как движение идеального газа квазичастиц. По существу это и делалось в рассмотренных классических задачах колебаний цепочек и трехмерного кристалла. Действительно, решение (2.10) или (2.13) и есть унитарное преобразование, диагонализующее задачу о колебаниях це-

почки. В этой классической задаче элементарным возбуждением является синусоидальная волна.

Выясним, как это видоизменится в квантовом случае. Добавим к операторам обобщенных координат $\hat{u}_l$ операторы сопряженных импульсов $\hat{p}_l$, тогда оператор кинетической энергии будет $\hat{T} = \sum_l \hat{p}_l^2 / 2m$, где суммирование идет по всем N узлам цепочки, а оператор потенциальной энергии в приближении ближайших соседей дается (2.8). Гамильтониан системы $\hat{\mathcal{H}}$, равный сумме операторов $\hat{T}$ и $\hat{V}$, будет

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_l (\hat{p}_l^2 / 2m + \alpha \hat{u}_l^2) - \frac{\alpha}{2} \sum_l (\hat{u}_l \hat{u}_{l+d} + \hat{u}_l \hat{u}_{l-d}) = \sum_l (\hat{p}_l^2 / 2m + \alpha \hat{u}_l^2) - \alpha \sum_l \hat{u}_l \hat{u}_{l+d}, \quad (2.45)$$

где операторы $\hat{u}_l$ и $\hat{p}_l$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{u}_l, \hat{p}_l]_- = i\hbar \delta_{ll'}, \quad [\hat{u}_l, \hat{u}_{l'}]_- = [\hat{p}_l, \hat{p}_{l'}]_- = 0. \quad (2.46)$$

Символ $[\hat{a}, \hat{b}]_- = \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$ обозначает коммутатор. Первая сумма в правой части (2.45) — оператор энергии N независимых гармонических осцилляторов, а вторая — учитывает взаимодействие ближайших соседей в цепочке. Унитарное преобразование, диагонализующее (2.45), имеет вид

$$\hat{u}_l = N^{-1/2} \sum_q \left[\hat{U}_q \cos ql - \frac{1}{m\omega_q} \hat{P}_q \sin ql \right], \\ \hat{p}_l = N^{-1/2} \sum_q [m\omega_q \hat{U}_q \sin ql + \hat{P}_q \cos ql], \quad (2.47)$$

где ω_q дается по (2.12), а операторы $\hat{U}_q$ и $\hat{P}_q$ удовлетворяют, в силу (2.47) и (2.46), перестановочным соотношениям

$$[\hat{U}_q, \hat{P}_{q'}]_- = i\hbar \delta_{qq'}, \quad [\hat{U}_q, \hat{U}_{q'}]_- = [\hat{P}_q, \hat{P}_{q'}]_- = 0, \quad (2.48)$$

что предлагается доказать читателю в качестве упражнения. Используя (2.47) и (2.48), можно показать, что гамильтониан (2.45) примет диагональный вид в новых переменных

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum [\hat{P}_q^2 / 2m + (m\omega_q^2 / 2) \hat{U}_q^2], \quad (2.49)$$

это тоже предлагается доказать читателю. Оператор (2.49) равен сумме гамильтонианов линейных гармонических осцилляторов с частотами ω_q . Энергия системы равна сумме энергий таких осцилляторов

$$\mathcal{E} = \sum_q (n_q + 1/2) \hbar \omega_q, \quad n_q = 0, 1, 2, \dots \quad (2.50)$$

Таким образом, колебание цепочки представлено как "газ" независимых эффективных осцилляторов — квантованных звуковых волн с частотами ω_q . Квантованную звуковую волну с волновым вектором q , частотой ω_q и энергией $(n_q + 1/2) \hbar \omega_q$ можно рассматривать как совокупность n_q квантов с энергией $\hbar \omega_q$ каждый и с энергией нулевых колебаний $1/2 \hbar \omega_q$. Эти кванты называют *фононами*. Иногда, не совсем правильно, их называют квантованной звуковой волной. В действительности со звуковой волной связано n_q фононов, да еще нулевая энергия. Поэтому фонон следует называть

квантом звука. Величина $\hbar\omega_q$ есть наименьшая порция энергии выше уровня основного состояния $\frac{1}{2}\hbar\omega_q$. Фонон, таким образом, есть коллективное элементарное возбуждение ионной решетки в целом.

В гамильтониане (2.49) можно произвести еще одно преобразование:

$$\hat{b}_q = (2m\hbar\omega_q)^{-1/2} \hat{P}_q - i(m\omega_q/2\hbar)^{1/2} \hat{U}_q, \quad (2.51)$$

$$\hat{b}_q^+ = (2m\hbar\omega_q)^{-1/2} \hat{P}_q + i(m\omega_q/2\hbar)^{1/2} \hat{U}_q. \quad (2.52)$$

Легко проверить, с помощью (2.48), что операторы $\hat{b}_q$ и $\hat{b}_q^+$ подчиняются правилам коммутации

$$[\hat{b}_q, \hat{b}_{q'}^+]_- = \delta_{qq'}, \quad [\hat{b}_q^+, \hat{b}_{q'}^+]_- = [\hat{b}_q, \hat{b}_{q'}]_- = 0 \quad (2.53)$$

и гамильтониан (2.49) примет более компактный вид:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}' &= \sum_q \left(\hat{b}_q^+ \hat{b}_q + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_q = \\ &= \frac{1}{2} \sum_q \hbar\omega_q + \sum_q \hat{b}_q^+ \hat{b}_q \hbar\omega_q = \mathcal{E}_0 + \sum_q \hat{n}_q \hbar\omega_q. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Сравнивая (2.54) с (2.50), видно, что оператор $\hat{b}_q^+ \hat{b}_q$ является оператором числа квазичастиц — фононов $\hat{n}_q$. Операторы $\hat{b}_q^+$ и $\hat{b}_q$ называются бозе-операторами, а фононы — это бозе-частицы, или бозоны, подобно световым квантам, или фононам. Волновая функция системы бозонов симметрична относительно перестановок координат любой пары частиц. При статистическом описании бозонов используют статистику Бозе — Эйнштейна (отсюда и их название). В частности, среднее от числа бозонов $\bar{n}_q$ дается известной формулой (см. ниже § 2.7.2):

$$\bar{n}_q = [\exp(\hbar\omega_q/k_B T) - 1]^{-1}, \quad (2.55)$$

а средняя энергия осциллятора равна

$$\bar{\epsilon}_q = (\bar{n}_q + \frac{1}{2}) \hbar\omega_q. \quad (2.56)$$

В трехмерном случае q надо заменить на вектор $\mathbf{q}$, а также учесть поляризацию для акустической и оптической ветвей.

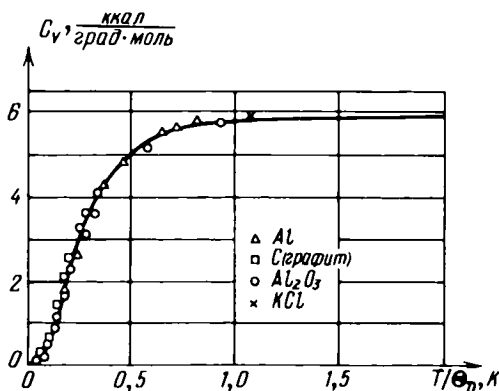
§ 2.3. Удельная теплоемкость решетки

Еще в 1819 году был найден эмпирический закон Дюлонга и Пти, по которому атомная теплоемкость при постоянном объеме для подавляющего большинства твердых тел практически постоянна (не зависит от T) и равна

$$C_V = 6 \text{ ккал/град моль} \approx 25 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К}. \quad (2.57)$$

Это можно легко объяснить на основе общих законов классической статистической механики и представлений о колебательном характере теплового движения кристаллов. В киломоле одноатомного кристалла находится N_A атомов (N_A — число Авогадро $\sim 6,06 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹). Поэтому число степеней свободы равно $3N_A$. По закону равномерного распределения энергии по степеням свободы на каждую степень приходится в среднем $\frac{1}{2}k_B T$ кинетической энергии. Если представить себе кристалл как собрание $3N_A$ гармонических осцилляторов, то их полная энергия равна сумме кинети-

Рис. 2.13. Сравнение опытных данных для молярной теплоемкости C_V (в ккал/град моль) некоторых твердых тел в зависимости от приведенной температуры T/θ_D с теоретической кривой по Дебаю (см. формулу (2.72)).



ческой ϵ_k и потенциальной ϵ_p энергии. Из статистики также известно, что средние значения этих энергий для гармонического осциллятора равны между собой и каждая из них равна $\frac{3}{2}k_B T$, а их сумма $3k_B T$. Читателю предлагается все это доказать в качестве упражнения. Таким образом, тепловая энергия киломоля одноатомного кристалла равна $\mathcal{E} = 3N_A k_B T = 3RT$, где газовая постоянная $R \sim 2$ ккал/моль $= 8,31 \cdot 10^3$ Дж/кмоль $\cdot$ К, а для теплоемкости имеем

$$C_V = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_V = 3R \approx 6 \text{ ккал/град. моль} \approx 25 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К}; \quad (2.58)$$

таким образом, теоретическая формула (2.58) подтверждает опытный закон Дюлонга и Пти (2.57).

Первоначальные опыты Дюлонга и Пти относились к сравнительно узкому интервалу температур вблизи комнатных ($\sim 20^\circ \text{C}$). По мере расширения этого интервала были замечены две тенденции: рост C_V с повышением T , по мере приближения к точке плавления (см. ниже 2.4.2), и спад C_V при охлаждении, где была обнаружена общая закономерность: $C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ (как это видно из кривой рис. 2.13). После того как В.Нернст (1906) открыл тепловую теорему (третье начало термодинамики), это свойство теплоемкости оказалось простым следствием этой теоремы. А. Эйнштейн (1906) первый качественно объяснил кривую рис. 2.13 для $C_V(T)$, используя квантовую теорию. Он предложил рассматривать кристалл как совокупность $3N_A$ линейных квантовых осцилляторов с одинаковой частотой ω , энергия которых всегда кратна минимальной величине $\hbar\omega$: $n\hbar\omega$ ($n = 1, 2, \dots$), т.е. имеется спектр дискретных невырожденных состояний ($g_n = 1$).

Применяя обычную формулу для суммы состояний Z , получим

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega / k_B T \right] = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp (-\hbar\omega / k_B T) \right]^{(n+1/2)} = \frac{\exp (-\hbar\omega / 2k_B T)}{1 - \exp (-\hbar\omega / k_B T)}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

По определению, средняя энергия $\bar{\epsilon}$ линейного осциллятора равна

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon} &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{Z(T)} \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega \exp(-n\hbar\omega/k_B T) = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{\partial}{\partial(1/k_B T)} \ln \left[\sum_n \exp(-n\hbar\omega/k_B T) \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial(1/k_B T)} \ln Z(T) + \frac{\hbar\omega}{2}.\end{aligned}\quad (2.60)$$

Используя формулу (2.59) для $Z(T)$, находим

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon} &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\partial}{\partial(1/k_B T)} \ln [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)] = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1},\end{aligned}\quad (2.61)$$

для энергии киломоля получаем из (2.61)

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{3N_A \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + \frac{3N_A \hbar\omega}{2},\quad (2.62)$$

а для теплоемкости

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B (\hbar\omega/k_B T)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2}.\quad (2.63)$$

Это и есть знаменитая формула Эйнштейна атомной теплоемкости кристалла. Рассмотрим ее асимптотику при высоких и низких T .

Случай *высоких* температур $k_B T \gg \hbar\omega$, или $\hbar\omega/k_B T \ll 1$; здесь можно воспользоваться в знаменателе дроби правой части (2.63) разложением $\exp(\hbar\omega/k_B T) \approx 1 + \hbar\omega/k_B T + \dots$ и заменить $\exp(\hbar\omega/k_B T)$ в числителе на единицу. В результате получим $C_V \approx 3N_A k_B \approx 3R$, т.е. классическую формулу (2.58), соответствующую эксперименту.

В случае *низких* температур $\hbar\omega/k_B T \gg 1$ в знаменателе дроби в (2.63) можно пренебречь единицей по сравнению с $\exp(\hbar\omega/k_B T)$. Тогда для C_V получим приближенно

$$C_V \approx 3N_A k_B (\hbar\omega/k_B T)^2 \exp(-\hbar\omega/k_B T).\quad (2.64)$$

В пределе $T \rightarrow 0$ экспоненциальный множитель стремится к нулю быстрее, чем возрастает степенной фактор $(\hbar\omega/k_B T)^2$, и поэтому по (2.64) $C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ как $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$, что согласуется с теоремой Нернста и качественно с опытом. Однако экспериментальная кривая вблизи ОК следует не показательному, а степенному закону ($\sim T^3$). Это различие, очевидно, обусловлено предположением Эйнштейна об одинаковом значении ω для всех атомных осцилляторов, которое является слишком грубым приближением.

Следующее уточнение теории теплоемкости твердых тел сделал П. Дебай. Он учел, что в кристалле имеются спектры частот колебаний (2.44). Ограничиваясь приближением континуума, он использовал только одну акусти-

ческую ветвь, предположив, что оптические ветви отсутствуют, а три акустические совпадают. Кроме того, он предположил, что закон дисперсии линейный. Для учета дискретности кристалла и правильного числа степеней свободы Дебай в своих формулах для тепловой энергии кристалла распространил интегрирование не по зоне Бриллюэна, а по сфере в q -пространстве конечного радиуса $q_{\max}$ (тем самым обрезая спектр со стороны минимальных длин волн $\lambda_{\min} = 2\pi/q_{\max}$). Учитывая, что плотность допустимых значений q в q -пространстве равна $V/(2\pi)^3$, где V — объем тела (см. (2.19) для одномерной цепочки), значение $q_{\max}$ определяется из соотношения

$$(4\pi/3) q_{\max}^3 (V/8\pi^3) = N \quad \text{или} \quad q_{\max} = (6\pi^2 N/V)^{1/3} = (6\pi^2/v_c)^{1/3}, \quad (2.65)$$

где v_c — объем, приходящийся на узел решетки, который можно представить в виде шара равного объема радиуса r_s (сфера Вигнера — Зейтца):

$$v_c = 4/3 \pi r_s^3, \quad q_{\max} = (9\pi/2)^{1/3} / r_s$$

и

$$\lambda_{\min} = 2\pi q_{\max} \approx 2,6 r_s. \quad (2.66)$$

Тогда максимальная частота по Дебаю равна

$$\omega_{\max} = v_s q_{\max}. \quad (2.67)$$

Кроме того, поскольку в модели Дебая не одна частота, как в модели Эйнштейна, то перейти от (2.61) к (2.62) посредством простого умножения на $3N_A$ нельзя, а приходится интегрировать по сфере Дебая:

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar \omega D(\omega) d\omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}. \quad (2.68)$$

Для вычисления (2.68) надо знать спектральную плотность $D(\omega)$ (см. (2.20)). В рассматриваемом случае величина $D(\omega)d\omega$ равна произведению $3N_A$ на отношение объема сферического слоя $4\pi q^2 dq$ к объему всей сферы

Дебая $\frac{4\pi}{3} q_{\max}^3$, т.е.

$$D(\omega) d\omega = 3N_A 4\pi q^2 dq / \frac{4}{3} \pi q_{\max}^3 = 9N_A \omega^2 / \omega_{\max}^3 d\omega. \quad (2.69)$$

Здесь использовано соотношение (2.67) и линейный закон дисперсии $\omega = v_s q$. Из (2.69) видно, что спектральная плотность по Дебаю имеет вид параболического закона $D(\omega) \approx \omega^2$ (рис. 2.14). Подставляя (2.69) в (2.68), находим

$$\bar{\varepsilon} = \frac{9N_A \hbar}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1},$$

и для теплоемкости будем иметь

$$C_V = (\partial \bar{\varepsilon} / \partial T)_V = \frac{9N_A k_B}{\omega_{\max}} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{(\hbar \omega / k_B T)^2 \omega^2 \exp(\hbar \omega / k_B T) d\omega}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2} \quad (2.70)$$

Вводим новую переменную $x = \hbar\omega/k_B T$ и определяем температуру Дебая

$$\Theta_D = \hbar\omega_{\max}/k_B. \quad (2.71)$$

Окончательно для C_V находим

$$C_V = 9R(T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} (e^x - 1)^{-2} x^4 e^x dx. \quad (2.72)$$

Это и есть знаменитая формула Дебая для теплоемкости. В случае *высоких* температур ($T \gg \Theta_D$) верхний предел интеграла в (2.72) очень мал ($\Theta_D/T \ll 1$), и поэтому подынтегральное выражение можно разложить в ряд по степеням x . В первом приближении это дает

$$\int_0^{\Theta_D/T} (x^4/x^2) dx = 1/3 (\Theta_D/T)^3.$$

Тогда легко видеть, что (2.72) примет вид $C_V \approx 3R$, т.е. снова приходим к закону Дюлонга и Пти. При *низких* температурах верхний предел интеграла в (2.72) можно заменить так: $\Theta_D/T \rightarrow \infty$, и мы приходим к табличному интегралу

$$\int_0^{\infty} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx = 4\pi^4/15;$$

тогда для C_V находим

$$C_V \approx (12\pi^4/5) R(T/\Theta_D)^3, \quad (2.73)$$

т.е. "*закон T^3 Дебая*". Из рис. 2.13 видно, что он очень хорошо описывает опытные кривые в области низких температур. Температура Θ_D определяется по опытным данным и сводится в таблицы. Приведем некоторые ее значения:

Mg — 406 K, Cr — 402 K, Fe — 467 K, Cu — 399 K, Ag — 225 K.

В металлах при самых низких температурах, а также в некоторых других случаях, наблюдаются отклонения от закона T^3 . Объяснения этому будут даны ниже в гл. 3.

Несмотря на блестящее согласие с опытом, теорию Дебая нельзя считать строгой, в силу упрощений, положенных в ее основу. Одним из самых главных упрощений является выбор квадратичной зависимости для спектральной плотности $D(\omega)$, которая может радикально отличаться от ее истинного вида (исключая область очень малых частот). На рис. 2.15 в качестве примера показаны функции $D(\omega)$, рассчитанные В.Овертоном¹ с помощью метода подбора корней². На рисунке изображены кривые для трех акустических ветвей меди, буквами F и S отмечены особые точки функции $D(\omega)$. Из кривых рис. 2.15 видно, что их начальный участок хорошо аппроксимируется параболой Дебая (2.61), что и объясняет согласие его теории с опытом при малых частотах.

¹ Overton W.C. VII-th Intern. Conf. Low. Temp. Phys. — Toronto, 1960, p. 677.

² Детали можно найти в цитированной монографии Марадудина и др.; см. там § 5, гл. 3.

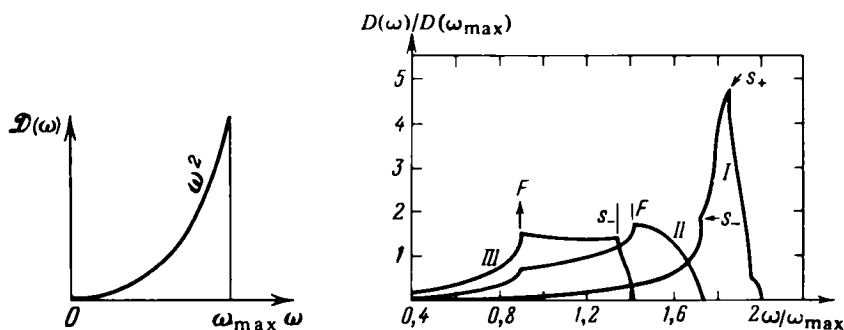


Рис. 2.14. Спектральная плотность по Дебаю.

Рис. 2.15. Спектральная плотность $D(\omega)/D(\omega_{\max})$ как функция $\omega/\omega_{\max}$ для кристалла меди, рассчитанная методом подбора корней для модели, в которой учтены взаимодействия между атомами до второй координационной зоны (см. рис. 9 в цитированной монографии Марадудина и др.): кривая I соответствует ветви продольных колебаний, а кривые II и III — соответственно двум ветвям поперечных колебаний, F — особенности, обусловленные несингулярными критическими точками, S — особенности, обусловленные обыкновенными седловыми точками.

Любая попытка вычислить функцию $D(\omega)$ сводится к задаче численного расчета. При этом надо исходить из общих уравнений (2.43). Однако и без численных расчетов можно сделать качественные предположения о виде функции $D(\omega)$ на основе чисто топологических теорем. В частности, можно показать, что существование критических точек в семействе поверхностей $\omega_q = \text{const}$ в q -пространстве и сингулярностей функции $D(\omega)$ есть необходимое следствие периодичности решетки; впервые это исследовал Л. Ван Хов (теорема Ван Хофа)¹.

Не имея возможности подробно останавливаться на этом вопросе, проиллюстрируем этот метод для случая одной ветви спектра, следуя изложению Займана². В согласии с определением функции $D(\omega)$ (см. (2.20) или (2.68)), можно написать

$$D(\omega) d\omega = (v_c/8\pi^3) \int dq; \quad (2.74)$$

здесь интегрирование ведется по объему слоя в q -пространстве, где частота ω_q заключена в узком интервале $\omega \leq \omega_q \leq \omega + d\omega$. Интеграл в (2.74) можно преобразовать, если элемент интегрирования выбрать не в виде $dq_x dq_y dq_z$, а в виде бесконечно малого цилиндра, боковая поверхность которого перпендикулярна поверхности $\omega_q = \omega$ с площадью основания dS_ω и высотой

$$dq_1 = d\omega / |\text{grad } \omega_q| = d\omega / |v_q|; \quad (2.75)$$

здесь $\text{grad } \omega = \{(\partial\omega_q/\partial q_x), (\partial\omega_q/\partial q_y), (\partial\omega_q/\partial q_z)\}$ — градиент частоты — вектор, имеющий размерность скорости (в модели Дебая это константа v_3); направление его совпадает с нормалью к поверхности $\omega_q = \omega$. В итоге

¹ Van Hove, L. — Phys. Rev. 1953, v. 89, p. 1189; см. также цит. монографию Марадудина и др.; см. §§ 1 — 4, гл. 3.

² Займан Дж. Принципы теории твердого тела. — М.: Мир, 1966; § 5, гл. 2.

этого преобразования формула (2.74) примет вид

$$D(\omega) d\omega = (v_c/8\pi^3) \int \int dS_{\omega} dq_{\perp}. \quad (2.76)$$

Подставляя (2.75) в (2.76), находим

$$D(\omega) = (v_c/8\pi^3) \int (dS_{\omega}/|v_q|). \quad (2.77)$$

Формула типа (2.77) будет использована для выяснения сингулярностей функции $D(\omega)$, а ниже — для расчета плотности электронных состояний в металлах (см. гл. 4). Очевидно, что сингулярности должны возникать в некоторых критических точках $q_{кр}$, для которых величина v_q обращается в нуль, т.е. частота ω_q в этих точках оказывается локально "плоской" функцией. Рассмотрим эту функцию вблизи критической точки, разложив ее там в ряд по степеням разности $y = q - q_{кр}$. Линейный член в этом разложении отсутствует, ибо, по определению критической точки, в ней $v_q = \nabla_q \omega_q = 0$. Квадратичные члены, после приведения к нормальному виду (к главным осям), сведутся к сумме квадратов

$$\omega_q = \omega_{кр} + \alpha_1 y_1^2 + \alpha_2 y_2^2 + \alpha_3 y_3^2 + \dots, \quad (2.78)$$

где $\alpha_i = \partial^2 \omega_q / \partial v_i^2$ ($i = 1, 2, 3$). Если все $\alpha_i < 0$, то в точке $q_{кр}$ функция ω_q имеет максимум, а поверхности $\omega_q = \text{const}$, по (2.78) имеют вид семейства эллипсоидов. Объем эллипсоида из такого семейства для частоты $\omega_q = \omega$ с поверхностью, окружающей точку $q_{кр}$, равен

$$(4\pi/3) (\omega_{кр} - \omega)^{3/2} / |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}.$$

Дифференциал этого объема после умножения на $v_c/8\pi^3$ дает спектральную плотность

$$D(\omega) = (v_c/4\pi^3) (\omega_{кр} - \omega)^{1/2} |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}; \quad (2.79)$$

здесь $\omega < \omega_{кр}$. Из (2.79) видно, что эта сингулярность не нарушает непрерывности самой функции $D(\omega)$, но ее производная $\partial D(\omega)/\partial \omega$ испытывает разрыв, стремясь к $-\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_{кр}$ снизу. Аналогичная ситуация имеет место и при минимуме ω_q . На рис. 2.15 указаны различные сингулярности $D(\omega)$ для акустической ветви спектра меди.

Можно показать, что если одно из α_i имеет знак, противоположный знаку двух других, то появляется *седловая точка*, для которой опять возникает сингулярность производной $\partial D(\omega)/\partial \omega$. Покажем это для спектра частот на плоской модели решетки. На рис. 2.16 изображено несколько элементарных ячеек — зон в q -пространстве (q_1, q_2). Функция ω_q считается периодической и непрерывной. Поэтому можно ожидать, что в каждой ячейке будет, по крайней мере, один максимум (белый кружок $A_1, A_2, A_3, \dots$) и один минимум (черный кружок $B_1, B_2, B_3, \dots$). Если соединить максимумы соседних ячеек, например, A_5 и A_6 кривой (I_a на рис. 2.16), то на ней будет, по крайней мере, одна точка, где функция ω_q принимает наименьшее для этой кривой значение. Аналогичные точки будут на любой другой кривой, соединяющей максимумы A_5 и A_6 (например, на кривых II_a, III_a и т.д.).

Геометрическое место всех таких точек образует непрерывную кривую $B_2 B_5$ (I_b), соединяющую два соседних минимума поверхности ω_q . На этой кривой будет точка C , где ω_q принимает наибольшее значение на этой кри-

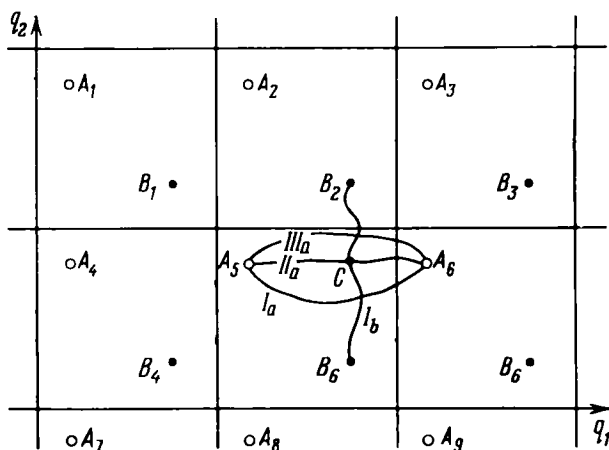


Рис. 2.16. К методу отыскания седловой точки в пространстве волновых чисел.

вой. Эта точка и должна быть седловой, ибо на кривой I_b она при движении от B_2 к B_5 будет соответствовать относительному максимуму, а если двигаться по кривой II_a от A_5 к A_6 — относительному минимуму. То же самое применимо к кривым, соединяющим точки A_5 и A_7 , B_4 и B_5 . Поэтому функция ω_q имеет в каждой ячейке, по крайней мере, две седловые точки. Эти рассуждения, конечно, усложнятся, если учесть все ветви спектра. Но общий характер рассмотрения останется тем же.

При малых q закон дисперсии является линейным $\omega \sim q$, т.е. $\partial\omega_j/\partial q \equiv v_j = \text{const}$. Тогда из (2.77) следует, что при $\omega \ll \omega_{\text{max}}$ плотность состояний $D(\omega) \sim \omega^2$. При температурах $T \ll \hbar\omega_{\text{max}}/k_B$ именно такие частоты дают вклад в интеграл (2.68). Тогда, повторяя те же выкладки, что и при выводе (2.73), получим $C \sim T^3$. Следовательно, закон Дебая T^3 для теплоемкости при низких температурах не есть следствие модельных представлений, а будет иметь место и при строгом расчете, вытекая просто из акустического характера фононного спектра при малых волновых векторах.

§ 2.4. Учет ангармонических членов

До сих пор рассмотрение динамики решетки проводилось в гармоническом приближении. Однако существует много явлений, для которых в принципе нельзя пренебрегать более высокими (ангармоническими) членами разложения потенциальной энергии по степеням смещений. Кроме того, при высоких температурах для лучшего объяснения даже тех явлений, для которых достаточно гармонического приближения, например, для теплоемкости, тоже надо учитывать ангармонические члены. Наконец, в случае квантовых кристаллов, в которых средние амплитуды нулевых колебаний составляют заметную часть параметра решетки, а также во всех веществах вблизи температуры плавления, даже ангармоническое приближение, учитывающее конечное число высших членов разложения, может не дать желаемого результата. Тогда приходится развивать специальные методы, не основанные на теории возмущений.

Здесь, прежде всего, кратко рассмотрим три типичные проблемы из динамики кристаллов, для которых в первом приближении достаточно учитывать первые два ангармонических члена разложения — кубический и четвертой степени: тепловое расширение твердых тел, температурный ход теплоемкости решетки при повышенных температурах и теплопроводность ионной решетки (в чисто качественном рассмотрении).

2.4.1. Тепловое расширение кристаллов

В гармоническом приближении нельзя объяснить тепловое расширение. Это видно из элементарного определения среднего смещения u . Действительно, в гармоническом приближении (2.8) для среднего смещения имеем

$$\bar{u} = \int_{-\infty}^{\infty} u \exp(-\alpha u^2/2k_B T) du \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha u^2/2k_B T) du \right)^{-1} = 0, \quad (2.80)$$

в силу нечетности подынтегральной функции в числителе. При строгом учете ангармонических членов в (2.34) надо добавить следующие слагаемые:

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{m \ m' \ m'' \\ s \ s' \ s'' \\ j \ j' \ j''}} \left[\frac{\partial^3 V}{\partial u_{ms}^{(j)} \partial u_{m's'}^{(j')} \partial u_{m''s''}^{(j'')}} \right]_0 u_{ms}^{(j)} u_{m's'}^{(j')} u_{m''s''}^{(j'')} + \\ & + \sum_{\substack{m \ m' \ m'' \ m''' \\ s \ s' \ s'' \ s''' \\ j \ j' \ j'' \ j'''}} \left[\frac{\partial^4 V}{\partial u_{ms}^{(j)} \partial u_{m's'}^{(j')} \partial u_{m''s''}^{(j'')} \partial u_{m'''s'''}^{(j''')}} \right]_0 \times \\ & \times u_{ms}^{(j)} u_{m's'}^{(j')} u_{m''s''}^{(j'')} u_{m'''s'''}^{(j''')}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Ради простоты¹ ограничимся более элементарным одномерным случаем для учета ангармонических членов. Потенциальная энергия как функция смещений u при $T = 0$ K имеет вид

$$V(u) = V_0 + \frac{\alpha}{2} u^2 - \beta u^3 - \gamma u^4, \quad (2.82)$$

член с u^3 описывает асимметрию кривой рис. 2.1, а член с u^4 — общее "смягчение" колебаний при больших амплитудах. Для среднего смещения будем иметь, разлагая экспоненту до линейных членов по β, γ ,

$$\begin{aligned} \bar{u} & \approx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha u^2}{2k_B T}\right) \left[u + \frac{\beta u^4}{k_B T} + \frac{\gamma u^5}{k_B T} \right] du \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha u^2}{2k_B T}\right) du \right]^{-1} \approx \\ & \approx 3\beta k_B T / \alpha^2. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Величина $\partial \bar{u} / \partial T = 3\beta k_B / \alpha^2$ дает температурный коэффициент теплового расширения α_p в первом ангармоническом приближении ($\beta \neq 0$), т.е. при достаточно высоких температурах. Из (2.83) видно, что $\bar{u}$ пропорционально

¹ См., например, *Пайерлс Р.* Квантовая теория твердых тел. — М.: ИЛ, 1956, гл. 2, §§ 2 — 7.

средней тепловой энергии $k_B T$ и, следовательно, температурный коэффициент пропорционален удельной теплоемкости. По закону Дюлонга и Пти он является константой (правило Грюнайзена). Если (2.83) записать в виде

$$\bar{u} = \frac{3\beta}{\alpha^2} \bar{\epsilon} \quad (2.84)$$

и распространить ее на область низких температур (подставив вместо нее квантовое выражение (2.61)), то коэффициент теплового расширения перестанет быть постоянным и при $T \ll \Theta$ будет резко уменьшаться, стремясь к нулю при $T \rightarrow 0 K$, в согласии с теоремой Нернста и опытом¹. Надо помнить, что эти выводы — приближенные с точностью до учета кубических членов в разложении $V(u)$, а также упрощений, используемых при вычислении интегралов в (2.83).

Изложим также формальный термодинамический вывод формулы Грюнайзена (2.84). Запишем дифференциал термодинамического потенциала кристалла Φ в виде

$$d\Phi = -S dT + V dp. \quad (2.85)$$

Так как

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} \equiv - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T,$$

то для коэффициента теплового расширения α_p по определению имеем

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (2.86)$$

В модели Дебая спектр колебаний кристалла задается одним параметром $\Theta_D(p)$, причем из соображений размерности $S = S(T/\Theta_D(p))$. Тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \frac{1}{\Theta_D^2(p)} \frac{\partial \Theta_D(p)}{\partial p} \equiv - \frac{C_p}{\Theta_D^2} \frac{\partial \Theta_D}{\partial p}, \quad (2.87)$$

где C_p — теплоемкость при постоянном давлении. Из механики известно, что зависимость спектра колебаний от их амплитуды, определяемой давлением, отсутствует для гармонического осциллятора и, следовательно, $\partial \Theta_D / \partial p \neq 0$ только при учете членов (2.81) в потенциальной энергии кристалла. Подставляя (2.87) в (2.86), находим $\alpha_p \sim C_p$, что эквивалентно формуле (2.84) (разность $C_p - C_V$ для твердых тел мала и ею можно пренебречь).

2.4.2. Линейный по температуре член в теплоемкости

Отклонение теплоемкости от закона Дюлонга и Пти (2.57) при высоких температурах целиком определяется ангармоническими членами в (2.82). Они, конечно, вносят вклад и при более низких температурах, но там они столь малы, что практически не влияют на наблюдаемую теплоем-

¹ См., например, Keesom W.H., Dobrzynski D.W. — Physica, 1934, v. 1, p. 1085.

кость. При повышении T они начинают играть все большую роль. Вблизи точки плавления даже учета конечного числа ангармонических членов уже недостаточно для описания опытных фактов. Используя (2.82), получаем для функции распределения

$$Z(T) = (2\pi m k_B T)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} du \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\alpha}{2} u^2 - \beta u^3 - \gamma u^4 \right) \right]. \quad (2.88)$$

Разлагая подынтегральное выражение по степеням малых величин β и γ и сохраняя члены первого порядка по γ и первого, и второго по β , имеем

$$Z(T) = (2\pi m k_B T)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} du \exp \left(-\alpha u^2 / 2 k_B T \right) \times \\ \times (1 + \beta u^3 / k_B T + \gamma u^4 / k_B T + \beta^2 u^6 / 2 k_B^2 T^2); \quad (2.89)$$

интеграл с u^3 , в силу нечетности, равен нулю, а три других берутся просто, так что

$$Z(T) = 2\pi \left(\frac{m}{\alpha} \right)^{1/2} k_B T \left(1 + \frac{3\gamma}{\alpha^2} k_B T + \frac{15\beta^2}{2\alpha^3} k_B T \right). \quad (2.90)$$

Используя (2.60) и умножая на $3N_A$, находим среднюю энергию киломоля одноатомного кристалла

$$\bar{\epsilon} = 3N_A k_B T + \frac{9N_A \gamma}{\alpha^2} (k_B T)^2 + \frac{45N_A \beta^2}{2\alpha^3} (k_B T)^2 \quad (2.91)$$

и для теплоемкости получаем

$$C_V = 3R \left[1 + 6 \frac{k_B}{\alpha} \left(\frac{5\beta^2}{2\alpha^2} + \frac{\gamma}{\alpha} \right) T \right]. \quad (2.92)$$

Из (2.92) видно, что ангармонические члены приводят к появлению добавочного члена в формуле Дюлонга и Пти, линейно зависящего от T . Можно считать, что каждый коэффициент разложения V (т.е. производная потенциала по смещению u) отличается от следующего (т.е. следующей производной) на множитель порядка межатомного расстояния d . Таким образом, $d \sim \alpha/\beta \sim \beta/\gamma \sim \dots$ и т.д., поэтому оба последних члена в круглых скобках (2.92) имеют одинаковый порядок d^{-2} . В формуле (2.91) порядок этих членов с точностью до множителя N_A будет $(k_B T)^2 / \alpha d^2$. Поэтому эти члены малы по сравнению с первым $3k_B T$ до тех пор, пока температура мала по сравнению с температурой, для которой среднеквадратичная амплитуда равна d . Опыт качественно подтверждает вывод (2.92). Более строгий вывод можно найти в уже цитированной монографии Р. Пайерлса.

2.4.3. Теплопроводность ионной решетки

В гармоническом приближении гамильтониан кристалла сводится к гамильтониану идеального бозе-газа фононов (с химическим потенциалом, равным нулю). Как и во всяком идеальном газе, здесь невозможно установление термодинамического равновесия: необходимо, чтобы фононы могли обмениваться энергией и импульсом друг с другом или с какими-то

внешними рассеивателями. В *идеальном* кристалле единственный механизм, обеспечивающий нормальное термодинамическое и кинетическое поведение — столкновения фононов, а также процессы слияния двух фононов в один и т.п. (в отличие от обычного газа, число фононов не сохраняется), т.е. эффекты ангармонизма.

Если мы сообщим кристаллу в какой-то точке некоторое количество тепловой энергии, эти процессы обеспечат ее перераспределение между фононами и возникновение упорядоченного потока тепла. Межфононные взаимодействия, однако, не изменяют полного импульса фононной системы и не приведут сами по себе к выравниванию созданного градиента температур, т.е. к конечной величине теплопроводности. Для этого необходимо, чтобы фононный поток затормозился какими-то внешними силами; его импульс может быть передан только решетке идеального кристалла *как целому*. Можно показать, что решетке можно передать, в силу ее трансляционной инвариантности, не любой импульс, а только равный некоторому вектору обратной решетки, умноженному на постоянную Планка (так же, как и при рассеянии рентгеновских лучей, см. § 1.5). Процессы межфононных взаимодействий, сопровождающиеся такой "потерей" импульса, называются *процессами переброса* (Р. Пайерлс, 1929). Детальное рассмотрение фононной теплопроводности см. в цитированной выше монографии Пайерлса.

§ 2.5. Локализация фононов на точечных дефектах

До сих пор мы рассматривали колебания *идеальной* решетки. В реальных кристаллах всегда существуют разного рода несовершенства структуры (дефекты) — точечные, линейные и плоские. Даже если удастся вырастить совершенно идеальный кристалл любого природного химически чистого вещества, он будет содержать ионы различных изотопов одного элемента, практически не отличающиеся по электронным свойствам, но имеющие разную массу. (Кроме того, даже в этом случае кристалл конечен по размерам и его внешняя поверхность будет также являться "дефектом", влиянием которого мы здесь пренебрегаем). Рассмотрение этого простейшего случая точечного дефекта позволит уяснить некоторые общие свойства спектра колебаний реального кристалла¹.

Итак, рассмотрим решетку, построенную из ионов массы m , в которой в узел 0 помещен ион изотопа массы $m(1 + \Delta)$. Потенциальная энергия взаимодействия ионов определяется их зарядом и электронными свойствами и поэтому почти одинакова для всех изотопов данного элемента. Для простоты будем рассматривать решетку без базиса, т.е. содержащую один ион на элементарную ячейку и, следовательно, обладающую только акустическими ветвями колебаний. Наконец, для максимального упрощения задачи ограничимся рассмотрением одномерного случая. Тогда уравнения для смещений u_l примут вид (см. (2.9))

$$m(1 + \Delta\delta_{l,0}) \ddot{u}_l = -\alpha(2u_l - u_{l+d} - u_{l-d}) \quad (2.93)$$

($\delta_{l,0}$ — символ Кронекера). Ищем решения, зависящие от времени в виде

¹ Впервые аналогичная задача была рассмотрена И.М. Лифшицем (1947).

$u_l(t) = \exp(-i\omega t) u_l$. Кроме того, u_l будем рассматривать как набор коэффициентов Фурье некоторой функции $U(q)$, заданной в интервале $(-\pi/d, \pi/d)$:

$$U(q) = \sum_l u_l \exp(iql), \quad u_l = \frac{d}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq U(q) \exp(-iql). \quad (2.94)$$

Умножим уравнение (2.93) почленно на $\exp(iql)$ и вычислим сумму по l . Мы получим

$$m \sum_l (1 + \Delta \delta_{l,0}) \ddot{u}_l \exp(iql) = -m\omega^2 \left[U(q) + \frac{d\Delta}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq U(q) \right], \quad (2.95a)$$

$$- \alpha \sum_l (2u_l - u_{l+d} - u_{l-d}) \exp(iql) =$$

$$= -\alpha \sum_l [2 - \exp(iqd) - \exp(-iqd)] u_l \exp(iql) = -m\omega_q^2 U(q) \quad (2.95b)$$

(см. (2.12)). Приравнявая (2.95 а) к (2.95 б), находим

$$(\omega_q^2 - \omega^2) U(q) = \left(\frac{\omega^2 d\Delta}{2\pi} \right) \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq U(q). \quad (2.96)$$

Рассмотрим два случая:

$$\int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq U(q) = 0. \quad (2.97)$$

Тогда $U(q) \neq 0$, только если $\omega^2 = \omega_q^2 \equiv \frac{4\alpha}{m} \sin^2 \frac{qd}{2}$. При $\omega^2 > 4\alpha/m$ таких решений вообще нет, а при $\omega^2 < 4\alpha/m$ решений два: $q = \pm q_0$, $q_0 \equiv (2/d) \arcsin [(m\omega^2/4\alpha)^{1/2}]$. Из условия (2.97) получаем

$$U(q) = A [\delta(q + q_0) - \delta(q - q_0)], \quad (2.98)$$

где A — произвольная константа, $\delta(q)$ — δ -функция Дирака.

Как ясно из п. 2.2.1 (формула (2.12)), наличие дефекта при условии (2.97) никак не изменяет спектр этих колебаний по сравнению с идеальной решеткой. Пусть теперь в отличие от (2.97)

$$(d/2\pi) \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq U(q) \equiv C \neq 0. \quad (2.99)$$

Тогда из (2.96) немедленно получаем

$$U(q) = \omega^2 \Delta C / (\omega_q^2 - \omega^2), \quad (2.100)$$

$$(\omega^2 d\Delta/2\pi) \int_{-\pi/d}^{\pi/d} (\omega_q^2 - \omega^2)^{-1} dq = 1 \quad (2.101)$$

Вводя обозначение $\omega^2 \equiv 4\alpha\Omega^2/m$, $qd \equiv x$, перепишем (2.101) в виде

$$(\Omega^2 \Delta/2\pi) \int_{-\pi}^{\pi} [\sin^2(x/2) - \Omega^2]^{-1} dx = 1. \quad (2.102)$$

При решении уравнения (2.102) при $\Omega^2 < 1$ возникает трудность, связан-

ная с неинтегрируемой расходимостью подынтегрального выражения при $\sin(x/2) = \pm \Omega$. Для устранения расходимости добавим в правую часть (2.93) силу трения (пропорциональную скорости смещения)

$$f_l = -\gamma \dot{m} u_l = i\omega \gamma m u_l. \quad (2.103)$$

Это приводит к замене $\omega^2 \rightarrow \omega^2 + i\omega\gamma$ или $\Omega^2 \rightarrow \Omega^2 + i\Omega\eta$ ($\eta = \gamma(4\alpha/m)^{-1/2}$). Затем нужно устремить η к нулю и воспользоваться тождеством¹

$$\int \frac{dx}{\varphi(x) - i\eta} \Big|_{\eta \rightarrow +0} = \int dx/\varphi(x) + i\pi \int dx \delta[\varphi(x)], \quad (2.104)$$

где $\int$ обозначает интеграл в смысле главного значения. Вычисление дает

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dx}{\sin^2 x/2 - \Omega^2} &= \frac{1}{2\pi\Omega(1 - \Omega^2)^{1/2}} \times \\ \times \ln \left| \frac{\operatorname{tg}(x/2) - \Omega(1 - \Omega^2)^{-1/2}}{\operatorname{tg}(x/2) + \Omega(1 - \Omega^2)^{-1/2}} \right| \Big|_{-\pi}^{+\pi} &= 0, \end{aligned} \quad (2.105a)$$

$$(i/2) \int_{-\pi}^{+\pi} dx \delta(\sin^2 x/2 - \Omega^2) = i/\Omega(1 - \Omega^2)^{1/2}. \quad (2.105b)$$

Здесь предполагается, что $\Omega^2 < 1$. Подставляя (2.105) в (2.102), находим

$$i\Omega\Delta/(1 - \Omega^2)^{1/2} = 1, \quad \Omega^2 = (1 - \Delta^2)^{-1}, \quad (2.106)$$

что противоречит исходному предположению $\Omega^2 < 1$. Значит, мы должны искать решение уравнения (2.102) только при $\Omega^2 > 1$. При этом интеграл в (2.102) легко вычислить, и мы получаем

$$(1/2\pi) \int_{-\pi}^{+\pi} [\sin^2(x/2) - \Omega^2]^{-1} dx = -1/\Omega(\Omega^2 - 1)^{1/2},$$

$$\Delta\Omega + (\Omega^2 - 1)^{1/2} = 0.$$

При $\Delta > 0$ это уравнение не имеет решений, при $\Delta < 0$ (т.е. для более легкого изотопа)

$$\Omega = (1 - \Delta^2)^{-1/2}. \quad (2.107)$$

Таким образом, помимо решений с $\Omega^2 < 1$, которые существовали в идеальном кристалле, возник отщепленный уровень с частотой $\omega_0 = \omega_{\max}(1 - \Delta^2)^{-1/2} > \omega_{\max}$ ($\omega_{\max} = 2(\alpha/m)^{1/2}$). Из формулы (2.101) следует, что $U(q)$ при $\omega = \omega_0$ нигде на вещественной оси не имеет особенностей (как функция q). При этом, как известно из теории рядов Фурье², интеграл (2.94) для u_l быстро убывает до нуля при $l \rightarrow \infty$. Таким образом, (2.107) дает выражение для частоты локализованного фонона, т.е. такой

¹ См., например, *Владимиров В.С.* Уравнения математической физики. — М.: Наука, 1967.

² См., например, *Кудрявцев Л.Д.* Математический анализ. М.: Высшая школа, 1970, т. 2.

моды колебаний решетки, в которой смещения u_i сосредоточены вблизи дефекта. Возможность существования таких типов колебаний является одной из важнейших особенностей спектра реального кристалла по сравнению с идеальным.

§ 2.6. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов

В п. 2.2.2 было показано, что оптические колебания ионной решетки должны сильно взаимодействовать с электромагнитным полем. Очевидно, эта связь наиболее сильна при $\omega \sim \omega_+ \sim v_s/d$ (см. (2.33), (2.18)). Соответствующая длина волны (и частота ω) электромагнитного поля $\lambda = 2\pi c/\omega \sim (c/v_s) 2\pi d \gg d$ (c — скорость света), поэтому с высокой степенью точности можно положить волновой вектор фотона равным нулю, т.е. считать электрическое поле E однородным.

Рассмотрим двухионную линейную цепочку с ионами массы M и зарядом $+e$ и ионы массы m с зарядом $-e$. Тогда уравнения движения примут вид (см. (2.25))

$$\begin{aligned} M\ddot{U} &= -2\alpha(U - u) + eE \exp(-i\omega t), \\ m\ddot{u} &= -2\alpha(u - U) - eE \exp(-i\omega t), \end{aligned} \quad (2.108)$$

где, в соответствии со сказанным, положено $q = 0$; это соответствует $\omega_{\max}$ (см. (2.33)). По известной формуле электродинамики

$$E = D - 4\pi P, \quad (2.109)$$

где D — электрическая индукция, а

$$P = ne(U - u) \quad (2.110)$$

— вектор поляризации среды, n — число элементарных ячеек в единице объема. Первое слагаемое в (2.109) описывает поле, создаваемое внешними источниками, второе — дальнodelствующую (кулоновскую) часть взаимодействия ионов, учитываемую в приближении среднего поля (в силу (2.109)), в то время как близкodelствующая часть межионного взаимодействия описывается членом, содержащим α в (2.108). Ищем решение (2.108) в виде

$$U(t) = Ue^{-i\omega t}, \quad u(t) = ue^{-i\omega t}.$$

Складывая уравнения (2.108), находим

$$MU + mu = 0. \quad (2.111)$$

Подставляя (2.111) в (2.108), получим

$$U = eE/M(\omega_0^2 - \omega^2), \quad (2.112)$$

где ω_0 определено в (2.33). Поляризация P , согласно (2.110) и (2.112), равна

$$P = neU \left(1 + \frac{M}{m} \right) = ne^2 \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \frac{E}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (2.113)$$

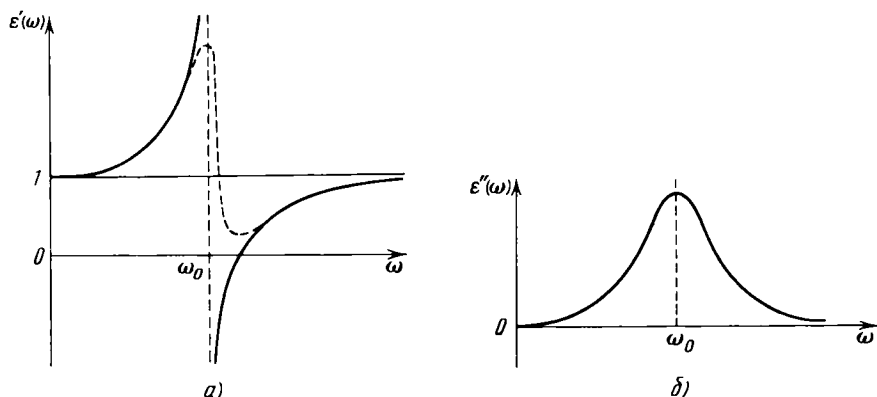


Рис. 2.17. Схематическая зависимость вещественной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости от частоты ω .

Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ определяется (по (2.109)) формулами

$$D = \epsilon(\omega) E \quad \text{или} \quad P = [\epsilon(\omega) - 1] E / 4\pi. \quad (2.114)$$

Сравнивая (2.113) и (2.114), находим

$$\epsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 / (\omega_0^2 - \omega^2). \quad (2.115)$$

Здесь введено обозначение

$$\omega_p^2 = 4\pi n e^2 \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right). \quad (2.116)$$

Схематически зависимость $\epsilon(\omega)$ показана сплошной линией на рис. 2.17, а. Выражение для $\epsilon(\omega)$ неприменимо вблизи ω_0 , где $\epsilon(\omega) \rightarrow \infty$. Учет силы трения (2.103) приводит к замене $\omega^2 \rightarrow \omega^2 + i\gamma\omega$ (см. § 2.5). Тогда для вещественной и мнимой частей $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ (рис. 2.17) получаем

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= 1 + \omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2) / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2], \\ \epsilon''(\omega) &= \gamma \omega \omega_p^2 / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]. \end{aligned} \quad (2.117)$$

Максимум поглощения (определяемого $\epsilon''(\omega)$)¹ при малых γ приходится на частоту оптического фоновна ω_0 (что, собственно, и оправдывает само название).

Как известно из электродинамики сплошных сред, в системе могут распространяться продольные (L) и поперечные (T) электромагнитные волны, частоты их определяются уравнениями (при $\gamma = 0$)

$$\epsilon(\omega_L) = 0, \quad \omega_L = (\omega_p^2 + \omega_0^2)^{1/2}, \quad (2.118)$$

$$\omega_T^2 \epsilon(\omega_T) / c^2 = q^2, \quad c^2 q^2 = \omega_T^2 [1 + \omega_p^2 / (\omega_T^2 - \omega_0^2)]. \quad (2.119)$$

¹ См., например, Силин В.П., Рухадзе А.А. Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред. — М.: Атомиздат, 1961.

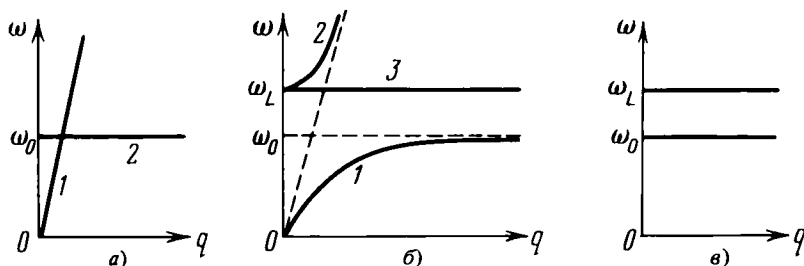


Рис. 2.18. а) Законы дисперсии фотона (прямая 1) и оптического фонона (прямая 2); б) Законы дисперсии двух ветвей поперечных волн (кривые 1 и 2), возникших в результате гибридизации, и одной ветви продольной волны (прямая 3).

Частота продольных волн получилась не зависящей от q в силу пренебрежения тепловым движением ионов. При выключении взаимодействия решетки с электромагнитным полем ($e \rightarrow 0$) уравнение (2.119) дает решения (рис. 2.18, а)

$$\omega_L = \omega_0, \quad \omega_T = cq, \quad (2.120)$$

описывающие невзаимодействующие фотон и оптический фонон. Взаимодействие приводит к смешиванию (гибридизации) мод (рис. 2.18, б). При $\omega \ll \omega_0$ мы имеем из (2.119) обычное решение

$$\omega_T = cq/n_0 \quad (2.121)$$

для фотона в преломляющей среде с показателем преломления

$$n_0 = (1 + \omega_p^2/\omega_0^2)^{1/2}. \quad (2.122)$$

При $\omega \gg \omega_0$ решетка не успевает среагировать на изменение электромагнитного поля, и $n_0 \rightarrow n_\infty = 1$. Нетрудно увидеть также, что максимальная частота нижней ветви поперечных колебаний (достигаемая при $q \rightarrow \infty$) равна ω_0 , а минимальная частота верхней ветви (достигаемая при $q = 0$) совпадает с ω_L (кривые 1 и 2 рис. 2.18, б). Имеет место характерное соотношение (рис. 2.18, в)

$$(\omega_L/\omega_0)^2 = (n_0/n_\infty)^2 = \epsilon(0)/\epsilon(\infty), \quad (2.123)$$

где мы не заменяем $\epsilon(\infty)$ на единицу, так как в нее может давать вклад поляризуемость самих ионных остовов (в этом смысле $\omega = \infty$ означает $\omega_0 \ll \omega \ll \omega_e$, где ω_e — характерная частота колебаний электронов в атомах: $\omega_e \sim 10^{15} \div 10^{16} \text{ с}^{-1}$, в то время как $\omega_0 \sim 10^{12} \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$).

§ 2.7. Рассеяние на решетке и эффект Мёссбауэра

2.7.1. Вероятность рассеяния и корреляционная функция

Свойства решетки можно исследовать с помощью макроскопических величин: теплоемкости, скоростей звука, коэффициентов теплового расширения и т.п. Получаемая таким образом информация дает, однако, далеко не полное представление об основных микроскопических характеристиках кристалла (структура, фононный спектр и т.д.). Универсальным методом их непосредственного исследования, как будет показано далее, является рассеяние каких-либо микрочастиц — нейтронов, электронов, фотонов, т.е. световых и рентгеновских лучей. Далее для определенности

будем говорить о рассеянии нейтронов (для света в более элементарной форме об этом уже шла речь в § 1.5).

Пусть в начальный момент времени кристалл находится в состоянии $|\Psi_I\rangle$, а свободный нейтрон имеет волновой вектор k и, следовательно, волновую функцию

$$\psi_k(r) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i k r) \quad (2.124)$$

(нормированную на δ -функцию). В результате взаимодействия нейтрона с кристаллом последний переходит в состояние $|\Psi_n\rangle$, а первый — в состояние $|\psi_{k'}\rangle$. Вероятность такого процесса $P_{I k \rightarrow n k'}$ можно вычислить по нестационарной квантовой механической теории возмущений¹ (см. § 1.5), если считать, что потенциал взаимодействия нейтрона с кристаллом V мал по сравнению с характерными энергиями возбуждений:

$$dP_{I k \rightarrow n k'} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp \frac{i}{\hbar} (E_n - E_I + \epsilon_{k'} - \epsilon_k) t \times \\ \times |\langle \Psi_n \psi_{k'} | V | \Psi_I \psi_k \rangle|^2 d\nu_{k'}, \quad (2.125)$$

где E, ϵ — энергии соответствующих состояний кристалла и нейтрона, $d\nu_{k'}$ — дифференциал плотности конечных состояний нейтрона. Представим V в виде

$$V = \sum_j v(r - r_j), \quad (2.126)$$

где

$$r_j = R_j + u_j \quad (2.127)$$

— координаты j -го иона, R_j — его положение равновесия, u_j — вектор смещения. При этом считается для простоты, что все ионы в решетке одинаковы и вид функции $v(r - r_j)$ не зависит от j . Подставляя (2.124) и (2.126) в матричный элемент V , находим

$$\langle \Psi_n \psi_{k'} | V | \Psi_I \psi_k \rangle = \\ = \sum_j \int \frac{dr}{(2\pi)^3} \langle \Psi_n | v(r - r_j) \exp[i(k - k')(r - r_j + r_j)] | \Psi_I \rangle = \\ = \frac{1}{(2\pi^3)} \sum_j \langle \Psi_n | \exp(-i q r_j) | \Psi_I \rangle v_q = \langle \Psi_n | n_q | \Psi_I \rangle v_q, \quad (2.128)$$

здесь введены вектор рассеяния $q = k' - k$ и обозначения

$$v_q = \int dR v(R) \exp(-i q R), \quad n_q = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j \exp(-i q r_j).$$

Оператор n_q есть фурье-компонента оператора плотности ионов в кристалле

$$n(r) = \sum_j \delta(r - r_j), \quad n_q = ((2\pi)^{-3}) \int dr n(r) \exp(-i q r). \quad (2.129)$$

Далее воспользуемся тождеством

$$\exp\left[\frac{i}{\hbar} (E_n - E_I) t\right] \langle \Psi_n | n_q | \Psi_I \rangle = \\ = \langle \Psi_n | \exp(i \hat{\mathcal{H}} t / \hbar) n_q \exp(-i \hat{\mathcal{H}} t / \hbar) | \Psi_I \rangle = \langle \Psi_n | n_q(t) | \Psi_I \rangle, \quad (2.130)$$

где $\hat{\mathcal{H}}$ — гамильтониан кристалла, $n_q(t)$ — гайзенберговское представление оператора n_q (см. цитированную монографию Ландау, Лифшица), и мы учли, что $\hat{\mathcal{H}} | \Psi_m \rangle = E_m | \Psi_m \rangle$.

¹ См. также Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1974, § 41.

Подставляя (2.128), (2.130) в (2.125), найдем

$$\begin{aligned} dP_{lk \rightarrow nk'} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) |\langle \Psi_n | n_{\mathbf{q}}(t) | \Psi_l \rangle|^2 |v_{\mathbf{q}}|^2 dv_{\mathbf{k}'} = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \exp i\omega(t-t') \langle \Psi_l | n_{-\mathbf{q}}(t) | \Psi_n \rangle \times \\ &\times \langle \Psi_n | n_{\mathbf{q}}(t') | \Psi_l \rangle |v_{\mathbf{q}}|^2 dv_{\mathbf{k}'}, \end{aligned} \quad (2.131)$$

где введено обозначение $\omega = \frac{1}{\hbar}(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}})$ и расписан квадрат модуля матричного элемента с учетом легко проверяемого соотношения

$$\langle \Psi_n | n_{\mathbf{q}} | \Psi_l \rangle^* = \langle \Psi_l | n_{-\mathbf{q}} | \Psi_n \rangle.$$

Непосредственно наблюдаемой является вероятность перехода в единицу времени, просуммированная по всем конечным состояниям кристалла (при этом, в силу условия полноты, $\sum_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| = 1$) и усредненная с функцией распределения Гиббса

ρ_l по начальным состояниям:

$$\rho_l = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_l), \quad \beta = (k_B T)^{-1}, \quad Z = \sum_n \exp(-\beta E_n). \quad (2.132)$$

Эта вероятность, согласно (2.131), равна

$$\begin{aligned} dw_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{|v_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar^2} \sum_l \rho_l \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{+\tau/2} dt \times \\ &\times \int_{-\tau/2}^{+\tau/2} dt' \exp i\omega(t-t') \langle \Psi_l | n_{-\mathbf{q}}(t) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | n_{\mathbf{q}}(t') | \Psi_l \rangle dv_n dv_{\mathbf{k}'} = \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{|v_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar^2} \int_{-\tau/2}^{+\tau/2} dt \int_{-\tau/2}^{+\tau/2} dt' \exp i\omega(t-t') \langle n_{-\mathbf{q}}(t) n_{\mathbf{q}}(t') \rangle dv_{\mathbf{k}'} = \\ &= \frac{|v_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(i\omega t) \langle n_{-\mathbf{q}}(t) n_{\mathbf{q}} \rangle dv_{\mathbf{k}'}, \end{aligned} \quad (2.133)$$

где введены обозначения

$$\langle A \rangle = \sum_l \langle l | A | l \rangle \rho_l \quad (2.134)$$

для величин, усредненных по каноническому ансамблю, и учтено, что, в силу однородности времени,

$$\langle n_{-\mathbf{q}}(t) n_{\mathbf{q}}(t') \rangle = \langle n_{-\mathbf{q}}(t-t') n_{\mathbf{q}} \rangle. \quad (2.135)$$

Соотношение (2.135) проще всего доказать, введя оператор

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}) \quad (2.136)$$

с собственными значениями (2.132); тогда (2.134) запишется в виде

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(A \rho). \quad (2.137)$$

При этом

$$\begin{aligned} \text{Sp}(n_{-\mathbf{q}}(t) n_{\mathbf{q}}(t') \exp(-\beta \hat{H})) &= \text{Sp}(\exp(i \hat{H} t / \hbar) \times \\ &\times n_{-\mathbf{q}} \exp(-i \hat{H} t / \hbar) \exp(i \hat{H} t' / \hbar) n_{\mathbf{q}} \exp(-i \hat{H} t' / \hbar) \exp(-\beta \hat{H})) = \end{aligned}$$

$$= \text{Sp}[\exp(i \hat{H} t / \hbar) n_{-q} \exp(-i \hat{H} (t - t') / \hbar) n_q \exp(-\beta \hat{H}) \exp(-i \hat{H} t' / \hbar)] = \\ = \text{Sp}[\exp(-i \hat{H} t' / \hbar) \exp(i \hat{H} t / \hbar) n_{-q} \exp(-i \hat{H} (t - t') / \hbar) n_q \exp(-\beta \hat{H})],$$

что и доказывает (2.135) (здесь использованы известные тождества $\exp(\alpha A) \exp(\beta A) = \exp(\beta A) \exp(\alpha A) = \exp(\alpha + \beta) A$, где α, β — с-числа, и свойства шпура $\text{Sp} AB = \text{Sp} BA$). Мы подробно разобрали это тождество, ибо ниже придется выполнить аналогичные преобразования, например при доказательстве теоремы Вика в 2.7.2. Введем обозначение

$$S(q, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(i \omega t) \langle n_{-q}(t) n_q \rangle. \quad (2.138)$$

Тогда (2.133) запишется в виде

$$dw_{k \rightarrow k'} / dv_{k'} = |v_q|^2 S(q, \omega) / \hbar^2. \quad (2.139)$$

В этой формуле свойства кристалла характеризуются величиной $S(q, \omega)$, которая, таким образом, непосредственно измеряется на опыте по рассеянию микрочастиц (ван Хов, 1954). Величина $\langle n(r, t) n(r') \rangle$ называется *корреляционной функцией плотности*, а функция $S(q, \omega)$, которая является ее фурье-образом по пространственным и временной переменным, называется *динамическим формфактором*.

Величина

$$S(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} S(q, \omega) = \langle n_{-q} n_q \rangle \quad (2.140)$$

называется *структурным фактором*¹, *статическим формфактором* и иногда просто *формфактором*, характеризует взаимное положение ионов в кристаллической решетке (см. также (1.45)). Обращая преобразование Фурье, находим

$$\langle n(r) n(r') \rangle = \int (2\pi)^{-3} S(q) \exp(i q(r' - r)) dq. \quad (2.141)$$

Итак, опыты по рассеянию дают исчерпывающую информацию о структуре кристалла. Ниже мы убедимся, что фактор $S(q, \omega)$ содержит также полное описание фононного спектра, однако прежде надо показать, как работать с фононными операторами и вычислять средние (2.137) с оператором ρ из (2.136), который можно выразить через гамильтониан кристалла.

2.7.2. Некоторые свойства фононных операторов и содержащих их средних

Прежде всего нам необходимо выразить смещение $u_l(t)$ через фононные операторы $\hat{b}^+$, $\hat{b}$ аналогично тому, как это было сделано в 2.2.4 для линейной цепочки; в этих переменных гамильтониан примет особенно простой вид. Затем надо определить, как эти операторы в гейзенберговском представлении зависят от времени, так как в $\hat{n}_q(t)$ входят, согласно (2.129), (2.127), операторы $\hat{u}_l(t)$. После этого надо выяснить, как вычислять в данной задаче средние (2.137), и тогда мы сможем найти динамический формфактор кристалла.

Для линейной цепочки связь $\hat{u}_l$ с $\hat{b}^+$ и $\hat{b}$ дается формулами (2.47), (2.51) и (2.52). Находя из (2.51), (2.52) $\hat{u}_q$ и $\hat{u}_{-q}$ и подставляя их в (2.47), находим

$$\hat{u}_l = N^{-1/2} i \sum_q (\hbar / 2m \omega_q)^{1/2} (\hat{b}_q - \hat{b}_{-q}^+) \exp(iql). \quad (2.142)$$

Для трехмерного кристалла, как и для линейной цепочки, также возможно пред-

¹ При получении формулы (2.140) использовано соотношение $(1/2\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(i \omega t) = \delta(t)$.

ставление его колебаний в гармоническом приближении через совокупность *независимых* осцилляторов, характеризующихся числами $\nu = q, s$, где q — волновой вектор, $s = 1, 2, \dots, 3\sigma$ — номер ветви, σ — число атомов (ионов) на элементарную ячейку (см. 2.2.3). Довольно очевидно, что при этом можно ввести операторы $\hat{b}_\nu^+$, $\hat{b}_\nu$, которые удовлетворяют коммутационным соотношениям типа (2.53)

$$[\hat{b}_\nu, \hat{b}_{\nu'}^+]_- = \delta_{\nu\nu'}, \quad [\hat{b}_\nu, \hat{b}_{\nu'}]_- = [\hat{b}_\nu^+, \hat{b}_{\nu'}^+]_- = 0 \quad (2.143)$$

и связаны с гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}$ и вектором смещений $\hat{u}_j$ аналогично (2.54) и (2.142):

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_\nu \hbar \omega_\nu \left(\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu + \frac{1}{2} \right) \equiv E_0 + \sum_\nu \hbar \omega_\nu \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu, \quad (2.144)$$

$$\hat{u}_j = i \sum_\nu (\hbar / 2 N m \omega_\nu)^{1/2} e_\nu (\hat{b}_{qs} - \hat{b}_{-q, s}^+) \exp(i q R_j), \quad (2.145)$$

где e_ν — соответствующий собственный вектор матрицы G (2.42), нормированный на единицу $|e_\nu| = 1$ (он называется *вектором поляризации*). Так как мы считаем, что решетка состоит из одинаковых атомов (ионов), $m_s = m$ не зависит от s . Вывод формул (2.143)–(2.145), которые записаны по аналогии с линейной цепочкой, не составляет труда (представляем читателю сделать это самостоятельно). Важнее научиться работать с подобными гамильтонианами и операторами. Они возникают в самых разных задачах теории твердого тела, казалось бы, не имеющих никакого отношения к динамике решетки (см. гл. 5).

Сначала вычислим

$$\hat{b}_\nu^+(t) = \exp(i \hat{\mathcal{H}} t / \hbar) \hat{b}_\nu^+ \exp(-i \hat{\mathcal{H}} t / \hbar). \quad (2.146)$$

Так как, согласно (2.143) $[\hat{b}_\nu^+, \hat{b}_{\nu'}^+ \hat{b}_{\nu'}]_- = 0$, $[\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu, \hat{b}_{\nu'}^+ \hat{b}_{\nu'}]_- = 0$ при $\nu \neq \nu'$, получаем

$$\begin{aligned} \hat{b}_\nu^+(t) &= \exp\left(\frac{i t}{\hbar} \sum_{\nu' \neq \nu} \hbar \omega_{\nu'} \hat{b}_{\nu'}^+ \hat{b}_{\nu'}\right) \exp(i \omega_\nu t \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) \times \\ &\times \hat{b}_\nu^+ \exp(-i \omega_\nu t \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) \exp\left(-\frac{i t}{\hbar} \sum_{\nu' \neq \nu} \hbar \omega_{\nu'} \hat{b}_{\nu'}^+ \hat{b}_{\nu'}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{i t}{\hbar} \sum_{\nu' \neq \nu} \hbar \omega_{\nu'} \hat{b}_{\nu'}^+ \hat{b}_{\nu'}\right) \exp\left(-\frac{i t}{\hbar} \sum_{\nu' \neq \nu} \hbar \omega_{\nu'} \hat{b}_{\nu'}^+ \hat{b}_{\nu'}\right) \times \\ &\times \exp(i \omega_\nu t \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) \hat{b}_\nu^+ \exp(-i \omega_\nu t \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) = \\ &= \exp(i \omega_\nu t \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) \hat{b}_\nu^+ \exp(-i \omega_\nu t \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu). \end{aligned} \quad (2.147)$$

Итак, нужно вычислить

$$\hat{B}_\nu^+(\alpha) = \exp(\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) \hat{b}_\nu^+ \exp(-\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu). \quad (2.148)$$

Дифференцируя $\hat{B}_\nu^+(\alpha)$ по α , найдем

$$\begin{aligned} d\hat{B}_\nu^+(\alpha)/d\alpha &= \exp(\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \hat{b}_\nu^+ \exp(-\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) - \\ &- \exp(\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \exp(-\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) = \exp(\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) [\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu, \hat{b}_\nu^+]_- \exp(-\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) = \\ &= \exp(\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) \{\hat{b}_\nu^+ [\hat{b}_\nu, \hat{b}_\nu^+]_- + [\hat{b}_\nu^+, \hat{b}_\nu^+]_- \hat{b}_\nu\} \exp(-\alpha \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu) = \hat{B}_\nu^+(\alpha), \end{aligned} \quad (2.149)$$

где мы воспользовались тождеством

$$[AB, C]_- = A[B, C]_- + [A, C]_- B, \quad (2.150)$$

которое доказывается прямым расписыванием правой и левой частей, и соотношениями (2.143). Уравнение (2.149) можно проинтегрировать с начальным условием $\hat{B}_\nu^+(0) = \hat{b}_\nu^+$; тогда в силу (2.148) имеем

$$\hat{B}_\nu^+(\alpha) = \hat{b}_\nu^+ \exp \alpha. \quad (2.151)$$

Возможность переноса на операторы обычных методов решения уравнений для функций, вообще говоря, нетривиальна. В данном случае это можно доказать так:

$$\begin{aligned}\hat{B}_\nu^+(\alpha) &= \hat{B}_\nu^+(0) + \alpha \left. \frac{d\hat{B}_\nu^+}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} + \frac{1}{2} \alpha^2 \left. \frac{d^2\hat{B}_\nu^+}{d\alpha^2} \right|_{\alpha=0} + \dots = \\ &= \hat{B}_\nu^+(0) \left(1 + \alpha + \frac{1}{2} \alpha^2 + \dots \right) = \hat{b}_\nu^+ \exp \alpha,\end{aligned}$$

где мы воспользовались разложением в ряд Тейлора функции от оператора.

Сравнивая (2.148) и (2.146) и учитывая (2.151), найдем

$$\hat{b}_\nu^+(t) = \exp(i\omega_\nu t) \hat{b}_\nu^+. \quad (2.152)$$

Аналогично можно найти

$$\hat{b}_\nu(t) = \exp(-i\omega_\nu t) \hat{b}_\nu. \quad (2.153)$$

Подставляя (2.152), (2.153) в (2.145), находим

$$\begin{aligned}\hat{u}_j(t) &= i \sum_\nu (\hbar/2Nm\omega_\nu)^{1/2} e_\nu \exp(iqR_j) [\hat{b}_{qs} \exp(-i\omega_\nu t) - \\ &- \hat{b}_{-q,s}^+ \exp(i\omega_\nu t)].\end{aligned} \quad (2.154)$$

Отметим также, что для любого оператора A имеем

$$\begin{aligned}A^n(t) &= \exp(i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) A^n \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) = \\ &= \exp(i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) A \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) \exp(i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) A \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) \exp(i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) \dots \\ &\dots A \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) = [A(t)]^n\end{aligned}$$

и, следовательно, для любой функции $f(A)$, задаваемой рядом Тейлора,

$$\exp(i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) f(A) \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) = f(\exp(i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar) A \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar)). \quad (2.155)$$

Итак, теперь мы знаем, что такое $n_{q,s}(t)$. Перейдем к вопросу о вычислении средних значений произведения оператора $\hat{b}^+, \hat{b}$ по формуле (2.137), где ρ определяется согласно (2.136), а $\hat{\mathcal{H}}$ — согласно (2.144). Из (2.136), (2.148) и (2.151) следует:

$$\rho^{-1} \hat{b}_\nu^+ \rho = \hat{B}^+(\beta \hbar \omega_\nu) = \hat{b}_\nu^+ \exp(\beta \hbar \omega_\nu),$$

т.е.

$$\hat{b}_\nu^+ \rho = \exp(\beta \hbar \omega_\nu) \rho \hat{b}_\nu^+. \quad (2.156)$$

Аналогично получаем

$$\hat{b}_{\nu\rho} = \exp(-\beta \hbar \omega_\nu) \rho \hat{b}_\nu. \quad (2.157)$$

Тогда имеем

$$\begin{aligned}\text{Sp}(\hat{b}_\nu \hat{b}_\nu^+ \rho) &= \text{Sp}(\hat{b}_\nu \hat{b}_\nu^+ \rho) - \text{Sp}(\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \rho) = \\ &= \text{Sp}(\hat{b}_\nu \rho \hat{b}_\nu^+) \exp(\beta \hbar \omega_\nu) - \text{Sp}(\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \rho) = \\ &= \text{Sp}(\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \rho) \exp(\beta \hbar \omega_\nu) - \text{Sp}(\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \rho) = \\ &= \text{Sp}(\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \rho) [\exp(\beta \hbar \omega_\nu) - 1],\end{aligned} \quad (2.158)$$

где мы воспользовались, как и при выводе (2.135), возможностью делать циклическую перестановку операторов под знаком шпура. Но $[\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu]_- = 1$, $\text{Sp} \rho = 1$, $\text{Sp}(\hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \rho) = \langle \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \rangle$, поэтому из (2.158) находим

$$\langle \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_\nu \rangle = [\exp(\beta \hbar \omega_\nu) - 1]^{-1}. \quad (2.159)$$

Итак, мы вывели формулу (2.55) для среднего от числа заполнения в статистике Бозе—Эйнштейна. Воспользуемся подобным приемом, чтобы вычислить среднее от

произвольного числа фононных операторов $A_1, A_2, \dots, A_n$ (каждый оператор A_i — либо $\hat{b}_\nu^+$, либо $\hat{b}_\nu$)¹. Тогда, согласно (2.143), $[A_i, A_j]$ есть c -число (т.е. коммутирует с любыми операторами $\hat{b}_\nu^+, \hat{b}_\nu$). Поэтому

$$\begin{aligned} [A_1, A_2 A_3 \dots A_n] &= A_1 A_2 \dots A_n - A_2 A_3 \dots A_n A_1 = \\ &= [A_1, A_2] A_3 \dots A_n + A_2 A_1 A_3 \dots A_n - A_2 A_3 \dots A_n A_1 = [A_1, A_2] A_3 \dots A_n + \\ &+ [A_1, A_3] A_2 A_4 \dots A_n + A_2 A_3 A_1 \dots A_n - A_2 A_3 \dots A_n A_1 = \dots = \\ &= \sum_{i=2}^n [A_1, A_i] A_2 \dots A_{i-1} A_{i+1} \dots A_n. \end{aligned} \quad (2.160)$$

Усредняем правую и левую части (2.160):

$$\begin{aligned} \text{Sp}([A_1, A_2 \dots A_n] \rho) &= \text{Sp}(A_1 A_2 \dots A_n \rho) - \text{Sp}(A_2 A_3 \dots A_n A_1 \rho) = \\ &= \text{Sp}(A_1 A_2 \dots A_n \rho) - \exp(\pm \beta \hbar \omega_1) \text{Sp}(A_1 A_2 \dots A_n \rho) = \\ &= [1 - \exp(\pm \beta \hbar \omega_1)] \langle A_1 A_2 \dots A_n \rangle, \end{aligned} \quad (2.161)$$

где знаки плюс или минус стоят в зависимости от того, является ли A_1 оператором $\hat{b}_1^+$ или $\hat{b}_1$. Аналогично

$$\begin{aligned} \text{Sp}([A_1, A_i] A_2 \dots A_{i-1} A_{i+1} \dots A_n \rho) &= [A_1, A_i] \langle A_2 \dots A_{i-1} A_{i+1} \dots A_n \rangle = \\ &= [1 - \exp(\pm \beta \hbar \omega_1)] \langle A_1 A_i \rangle \langle A_2 \dots A_{i-1} A_{i+1} \dots A_n \rangle. \end{aligned} \quad (2.162)$$

Подставляя (2.161), (2.162) в (2.160), получим

$$\begin{aligned} \langle A_1 A_2 \dots A_n \rangle &= \langle A_1 A_2 \rangle \langle A_3 \dots A_n \rangle - \langle A_1 A_3 \rangle \langle A_2 A_4 \dots A_n \rangle + \dots \\ &\dots + \langle A_1 A_n \rangle \langle A_2 A_3 \dots A_{n-1} \rangle. \end{aligned} \quad (2.163)$$

Средние, входящие в (2.163), можно и дальше преобразовывать таким же образом:

$$\langle A_1 A_2 A_3 A_4 \rangle = \langle A_1 A_2 \rangle \langle A_3 A_4 \rangle + \langle A_1 A_3 \rangle \langle A_2 A_4 \rangle + \langle A_1 A_4 \rangle \langle A_2 A_3 \rangle$$

и т.д.

В результате мы получили, что среднее типа (2.163) (при четном n) равно сумме всех произведений средних от пар операторов, входящих в произведение $A_1, A_2, \dots, A_n$, причем операторы в каждой паре берутся в том же порядке, что и в исходном произведении. При нечетном n можно аналогично показать, что $\langle A_1 A_2 \dots A_n \rangle = 0$ (так как $\langle A_i \rangle = 0$). Нетрудно сообразить, что сформулированные утверждения справедливы и в том случае, если A_i — произвольные линейные комбинации операторов $\hat{b}_\nu^+, \hat{b}_\nu$. Полученный результат (обычно называемый *теоремой Вика*) был доказан Ц. Вико для усреднения по основному состоянию, а К. Блохом и Ч. де Доминисом — для канонического ансамбля. В основном здесь использовались два обстоятельства:

1) что коммутатор двух любых операторов $\hat{b}^+, \hat{b}$ есть c -число;

2) что коммутатор любого оператора $\hat{b}^+, \hat{b}$ с гамильтонианом есть этот же самый оператор (с точностью до множителя $\pm \hbar \omega$), следствием чего являются свойства (2.156), (2.157). При учете ангармонических членов в гамильтониане это несправедливо, и теорема Вика уже не имеет места.

Теперь мы подготовлены к вычислению динамического формфактора, научившись попутно некоторым приемам работы с операторами, которыми будем широко пользоваться в гл. 5.

¹ Здесь мы следуем изложению *Тябликова С.В.* Методы квантовой теории магнетизма. — М.: Наука, 1965.

2.7.3. Вычисление динамического фактора в гармоническом приближении

Будем считать, что кристалл описывается гармоническим гамильтонианом (2.144). Нам надо вычислить величину

$$S(q, \omega) = (2\pi)^{-6} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(i\omega t) \times \\ \times \sum_{jj'} \langle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{u}_j(t)) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{u}_{j'}) \rangle \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j)) \quad (2.164)$$

(мы подставили (2.127), (2.129) в (2.138)). Прежде всего удобно представить выражение, стоящее под знаком среднего в (2.164), в виде экспоненты некоторого оператора (если $[A, B]_- \neq 0$, то $e^{A+B} \neq e^A e^B$). Найдем коммутатор операторов $-i\mathbf{q}\hat{\mathbf{u}}_j(t)$ и $i\mathbf{q}\hat{\mathbf{u}}_{j'}$. Подставляя (2.154) и используя (2.143), получим

$$[-i\mathbf{q}\hat{\mathbf{u}}_j(t), i\mathbf{q}\hat{\mathbf{u}}_{j'}]_- = \frac{1}{N} \sum_{\substack{kk' \\ ss'}} \frac{\hbar}{2m(\omega_{ks}\omega_{k's'})^{1/2}} \times \\ \times \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{R}_j + \mathbf{k}'\mathbf{R}_{j'})) (\mathbf{q}\mathbf{e}_{ks})(\mathbf{q}\mathbf{e}_{k's'}) [\hat{b}_{ks} \exp(-i\omega_{ks}t) - \\ - \hat{b}_{-ks}^+ \exp(i\omega_{ks}t), \quad \hat{b}_{k's'} - \hat{b}_{-k's'}^+]_- = \\ = \frac{1}{N} \sum_{\substack{kk' \\ ss'}} \hbar/(2m)^{-1} (\omega_{ks}\omega_{k's'})^{-1/2} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{R}_j + \mathbf{k}'\mathbf{R}_{j'})] (\mathbf{q}\mathbf{e}_{ks})(\mathbf{q}\mathbf{e}_{k's'}) \times \\ \times [\delta_{k,-k'} \delta_{ss'} \exp(-i\omega_{ks}t) - \delta_{k',-k} \delta_{ss'} \exp(i\omega_{ks}t)] = \\ = \frac{1}{N} \sum_{ks} (\hbar/2m\omega_{ks}) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})] |\mathbf{q}\mathbf{e}_{ks}|^2 \times \\ \times [\exp(-i\omega_{ks}t) - \exp(i\omega_{ks}t)] \quad (2.165)$$

(мы воспользовались соотношением $\mathbf{e}_{-k,s} = \mathbf{e}_{k,s}^*$, которое может быть получено из исследования свойств матрицы G). Коммутатор интересующих нас операторов есть с-число. В этом случае имеет место соотношение

$$\exp A \exp B = \exp(A+B) \exp \frac{1}{2} [A, B]_- \quad (2.166)$$

Доказать его можно так: введем оператор

$$S(\lambda) = \exp(-\lambda A) \exp \lambda(A+B). \quad (2.167)$$

Тогда

$$dS(\lambda)/d\lambda = -\exp(-\lambda A) A \exp \lambda(A+B) + \\ + \exp(-\lambda A) (A+B) \exp \lambda(A+B) = \exp(-\lambda A) B \exp \lambda(A+B) = \\ = \exp(-\lambda A) B \exp(\lambda A) S(\lambda). \quad (2.168)$$

В свою очередь

$$\frac{d}{d\lambda} \exp(-\lambda A) B \exp(\lambda A) = -[A, B]_-,$$

$$\exp(-\lambda A) B \exp(\lambda A) = B - \lambda [A, B]_- . \quad (2.169)$$

Подставляя (2.169) в (2.168), получим

$$dS(\lambda)/d\lambda = \{B - \lambda [A, B]_-\} S(\lambda). \quad (2.170)$$

Решение уравнения (2.170) записывается в виде

$$S(1) = \exp \left[\int_0^1 d\lambda (B - \lambda [A, B]_-) \right] = \exp B \exp(-\frac{1}{2} [A, B]_-) \quad (2.171)$$

(возможность применять обычный метод решения дифференциальных уравнений к (2.170) связана с тем, что $[A, B]_-$ есть c -число и может быть доказана примерно так же, как и формула (2.151)).

Таким образом, нам осталось найти

$$\begin{aligned} \langle \exp i q [\hat{u}_j' - \hat{u}_j(t)] \rangle &= \langle \exp \{ \sum_{ks} (\hbar/2 N m \omega_{ks})^{1/2} (q e_{ks}) \times \\ &\times [(\exp(i k R_j') - \exp(i k R_j - i \omega_{ks} t)) \hat{b}_{ks} - (\exp(i k R_j') - \\ &- \exp(i k R_j + i \omega_{ks} t)) \hat{b}_{-k, s}^*] \} \rangle \equiv \langle \exp C \rangle. \end{aligned} \quad (2.172)$$

Оператор, стоящий в показателе экспоненты, есть линейная комбинация операторов $\hat{b}$, $\hat{b}^*$, поэтому для него применима теорема Вика:

$$\begin{aligned} \langle \exp C \rangle &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \langle C^n \rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{(2n)!} \underbrace{\langle C C \dots C \rangle}_{2n} = \\ &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{(2n)!} \frac{(2n)!}{n! 2^n} \underbrace{\langle C^2 \rangle \langle C^2 \rangle \dots \langle C^2 \rangle}_n = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{2} \langle C^2 \rangle \right)^n = \\ &= \exp \left(\frac{1}{2} \langle C^2 \rangle \right). \end{aligned} \quad (2.173)$$

Мы учли здесь, что $\langle C^{2n+1} \rangle = 0$, а число всевозможных способов, которыми можно разбить на пары $2n$ одинаковых предметов, получается из полного числа, перестановка $(2n)!$ делением на число перестановок пар $n!$ и на число перестановок предметов в каждой паре 2^n .

Подставляя (2.173) в (2.172), находим

$$\begin{aligned} \langle \exp i q [\hat{u}_j' - \hat{u}_j(t)] \rangle &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\substack{k k' \\ s s'}} [\hbar/2 m N (\omega_{ks} \omega_{k's'})^{1/2}] \times \right. \\ &\times (q e_{ks}) (q e_{k's'}) \langle [(\exp(i k R_j') - \exp(i k R_j - i \omega_{ks} t)) \times \\ &\times \hat{b}_{ks} - (\exp(i k R_j') - \exp(i k R_j + i \omega_{ks} t)) \hat{b}_{-k, s}^*] \times \\ &\times [(\exp(i k' R_j') - \exp(i k' R_j - i \omega_{k's'} t)) \hat{b}_{k's'} - (\exp(i k' R_j') - \\ &- \exp(i k' R_j + i \omega_{k's'} t)) \hat{b}_{-k', s'}^*] \rangle \} = \\ &= \exp \left\{ - \sum_{ks} [\hbar/2 m N \omega_{ks}] |q e_{ks}|^2 (2 N_{ks} + 1) \times \right. \\ &\times [1 - \cos(\mathbf{k}(R_j - R_j') + \omega_{ks} t)] \} . \end{aligned} \quad (2.174)$$

Здесь мы учли соотношения

$$\begin{aligned} \langle \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_{\nu'} \rangle &= (\exp \beta \hbar \omega_\nu - 1)^{-1} \delta_{\nu\nu'} \equiv N_\nu \delta_{\nu\nu'}, \\ \langle \hat{b}_\nu \hat{b}_{\nu'}^+ \rangle &= (1 + N_\nu) \delta_{\nu\nu'}, \quad \langle \hat{b}_\nu \hat{b}_{\nu'} \rangle = \langle \hat{b}_\nu^+ \hat{b}_{\nu'}^+ \rangle = 0, \end{aligned} \quad (2.175)$$

а также четность функций ω_{k_s} , $|q e_{k_s}|^2$, заменив в части членов k на $-k$. Наконец, учитывая (2.174), (2.165), (2.166), найдем

$$\begin{aligned} \langle \exp(-i q \hat{u}_j(t)) \exp(i q \hat{u}_{j'}) \rangle &= \exp \left\{ - \sum_{k_s} (\hbar |q e_{k_s}|^2 / 2 m N \omega_{k_s}) \times \right. \\ &\times \left. [(2 N_{k_s} + 1) (1 - \cos \Omega_{k_s}^{jj'}) - i \sin \Omega_{k_s}^{jj'}] \right\}, \end{aligned} \quad (2.176)$$

где

$$\Omega_{k_s}^{jj'} = k(R_{j'} - R_j) + \omega_{k_s} t. \quad (2.177)$$

Формулу (2.176) можно также представить в виде

$$\begin{aligned} \langle \exp[-i q \hat{u}_j(t)] \exp(i q \hat{u}_{j'}) \rangle &= \exp(-2 w_q) \exp \left\{ \sum_{k_s} \frac{\hbar |q e_{k_s}|^2}{2 m N \omega_{k_s}} \times \right. \\ &\times \left. [(N_{k_s} + 1) \exp(i \Omega_{k_s}^{jj'}) + N_{k_s} \exp(-i \Omega_{k_s}^{jj'})] \right\}. \end{aligned} \quad (2.178)$$

Множитель $\exp(-2 w_q)$, где

$$w_q = \sum_{k_s} (\hbar |q e_{k_s}|^2 / 2 m N \omega_{k_s}) \left(N_{k_s} + \frac{1}{2} \right), \quad (2.179)$$

называется *фактором Дебая-Уоллера*. Прямым вычислением можно показать (предоставляем это читателю), что

$$2 w_q = \langle (q \hat{u}_j)^2 \rangle. \quad (2.180)$$

Вычислим w_q в модели Дебая (при $\sigma = 1$). При этом

$$\sum_s |q e_{k_s}|^2 \rightarrow q^2, \quad \frac{1}{3 N} \sum_{k_s} \rightarrow 3 \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega \omega^2}{\omega_D^3}$$

(см. § 2.3) и, согласно (2.179),

$$\begin{aligned} w_q &= \frac{3 \hbar q^2}{m \omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \hbar \omega / k_B T} - 1 \right] = \\ &= \frac{3 \hbar^2 q^2}{2 m k_B \theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right], \end{aligned} \quad (2.181)$$

где мы ввели новую переменную $x = \hbar \omega / k_B T$. При $T \ll \theta_D$

$$w_q = \frac{3 \hbar^2 q^2}{8 m k_B \theta_D} \left[1 + \frac{2 \pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right], \quad (2.182)$$

при $T \gg \theta_D$

$$w_q = 3 \hbar^2 q^2 T / 2 k_B \theta_D^2$$

(здесь использована формула $\int_0^\infty x dx / (e^x - 1) = \pi^2/6$).

Перейдем теперь к обсуждению физического смысла полученных результатов.

2.7.4. Упругое рассеяние

Представим второй сомножитель в (2.178) в виде ряда

$$\begin{aligned} & \langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{u}_j(t)] \exp(i\mathbf{q}\mathbf{u}_{j'}) \rangle = \exp(-2w_q) \times \\ & \times \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{k}_1, s_1} \dots \sum_{\mathbf{k}_n, s_n} (\hbar | \mathbf{q} \mathbf{e}_{\mathbf{k}_1, s_1} |^2 / 2mN\omega_{\mathbf{k}_1, s_1}) \dots \\ & \dots (\hbar | \mathbf{q} \mathbf{e}_{\mathbf{k}_n, s_n} |^2 / 2mN\omega_{\mathbf{k}_n, s_n}) [(N_{\mathbf{k}_1, s_1} + 1) \exp[i\mathbf{k}_1(\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j) + i\omega_{\mathbf{k}_1, s_1}t] + \\ & + N_{\mathbf{k}_1, s_1} \exp[i\mathbf{k}_1(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) + i\omega_{\mathbf{k}_1, s_1}t]] \dots \\ & \dots (N_{\mathbf{k}_n, s_n} + 1) \exp[i\mathbf{k}_n(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) + i\omega_{\mathbf{k}_n, s_n}t] + \\ & + N_{\mathbf{k}_n, s_n} [\exp[-i\mathbf{k}_n(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) - i\omega_{\mathbf{k}_n, s_n}t]]. \end{aligned} \quad (2.183)$$

Согласно формуле (2.164), необходимо выполнить интегрирование по t и суммирование по j, j' . При этом

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp i\Omega t = 2\pi \delta(\Omega), \quad (2.184)$$

$$\sigma_{\mathbf{k}} = \sum_{jj'} \exp i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) = N^2 \sum_g \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{b}_g^*}, \quad (2.185)$$

где $\mathbf{b}_g^*$ — векторы обратной решетки (см. гл. 1, формулы (1.39) и (1.22)). Соотношение (2.185) можно доказать так:

$$\sigma_{\mathbf{k}} = \sum_{jj'} \exp i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'} + \mathbf{R}_l) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_l) \sigma_{\mathbf{k}}$$

(где $\mathbf{R}_l$ — произвольный вектор прямой решетки), поэтому $\sigma_{\mathbf{k}} = 0$, если $\exp i\mathbf{k}\mathbf{R}_l \neq 1$. Если же $\exp i\mathbf{k}\mathbf{R}_l = 1$, т.е. $\mathbf{k}$ равен какому-либо вектору обратной решетки, то $\sigma_{\mathbf{k}} = N^2$. Подставляя (2.183) в (2.164) с учетом (2.184), найдем, что член с $n = 0$ дает вклад в $S(\mathbf{q}, \omega)$, пропорциональный $\delta(\omega) = \delta((\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}})/\hbar)$. Таким образом, этот член описывает упругое рассеяние (т.е. рассеяние без изменения энергии). Соответствующий вклад в $S(\mathbf{q}, \omega)$ равен

$$S_{\text{упр}}(\mathbf{q}, \omega) = [N/(2\pi)^3]^2 2\pi \delta(\omega) \sum_g \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{b}_g^*} \exp(-2w_q). \quad (2.186)$$

Последний сомножитель — фактор Дебая — Уоллера — определяет, согласно (2.181) и (2.182), температурную зависимость интенсивности упругого рассеяния. Последнее, согласно (2.186), происходит только в определенных направлениях, определяемых соотношением $\mathbf{q} = \mathbf{b}_g^*$, т.е.

$$\mathbf{k}' = \mathbf{b}_g^* + \mathbf{k}, \quad \epsilon_{\mathbf{k}'} = \epsilon_{\mathbf{k}}, \quad (2.187)$$

которое, как показано в гл. 1, эквивалентно условию Вульфа—Брегга (1.40).

Обсудим здесь важный вопрос, касающийся различия между когерентным и некогерентным рассеянием на решетке. Предположим, что мы рассматриваем сплав, в котором в j -м узле с вероятностью x находится атом

сорта A и с вероятностью $1 - x$ — атом сорта B . Тогда вместо (2.126) для потенциала взаимодействия рассеиваемой частицы с кристаллом будем иметь

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j [\eta_j v_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + (1 - \eta_j) v_B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)], \quad (2.188)$$

где $\eta_j = 1$, если в узле j находится атом сорта A , и $\eta_j = 0$ — если атом сорта B . Повторяя весь вывод 2.7.1, получим вместо (2.139)

$$\begin{aligned} \frac{dw_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}}{d\nu_{\mathbf{k}'}} &= \frac{1}{(2\pi)^6} \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp i\omega t \times \\ &\times \sum_{jj'} \langle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)) \exp i\mathbf{q}\mathbf{r}_{j'} \rangle \{ |v_A(\mathbf{q})|^2 \times \\ &\times \eta_j \eta_{j'} + v_A^*(\mathbf{q}) v_B(\mathbf{q}) (1 - \eta_j) \eta_{j'} + v_A(\mathbf{q}) \times \\ &\times v_B^*(\mathbf{q}) \eta_j (1 - \eta_{j'}) + |v_B(\mathbf{q})|^2 (1 - \eta_j)(1 - \eta_{j'}) \} \end{aligned} \quad (2.189)$$

(для нейтронов роль компонентов сплава могут играть просто изотопы, ибо в отличие от рентгеновских лучей нейтроны взаимодействуют в основном с ядрами). Усредним теперь формулу (2.189) по распределению атомов в решетке. Считая, что они распределены хаотически и независимо, получим

$$\overline{\eta_j \eta_{j'}} = (\overline{\eta_j})^2 = x^2 \quad \text{при } j \neq j', \quad \overline{\eta_j^2} = \overline{\eta_j} = x,$$

т.е.

$$\begin{aligned} \overline{\eta_j \eta_{j'}} &= x [\delta_{jj'} + (1 - \delta_{jj'}) x] = x^2 + \delta_{jj'} x(1 - x), \\ \overline{(1 - \eta_j)(1 - \eta_{j'})} &= (1 - x^2) + \delta_{jj'} x(1 - x), \quad \overline{\eta_j(1 - \eta_{j'})} = \\ &= (1 - \delta_{jj'}) x(1 - x). \end{aligned} \quad (2.190)$$

Усредним теперь члены в фигурной скобке в (2.189):

$$\begin{aligned} &|v_A(\mathbf{q})|^2 \overline{\eta_j \eta_{j'}} + v_A^*(\mathbf{q}) v_B(\mathbf{q}) \overline{(1 - \eta_j) \eta_{j'}} + v_A(\mathbf{q}) v_B^*(\mathbf{q}) \overline{\eta_j (1 - \eta_{j'})} + \\ &+ |v_B(\mathbf{q})|^2 \overline{(1 - \eta_j)(1 - \eta_{j'})} = |x v_A(\mathbf{q}) + (1 - x) v_B(\mathbf{q})|^2 + \\ &+ \delta_{jj'} x(1 - x) |v_A(\mathbf{q}) - v_B(\mathbf{q})|^2. \end{aligned} \quad (2.191)$$

Первый член описывает точно такие же процессы рассеяния, как в идеальном кристалле, с заменой $v(\mathbf{q}) \rightarrow x v_A(\mathbf{q}) + (1 - x) v_B(\mathbf{q})$; второй член содержит $\delta_{jj'}$, поэтому в выражении для сечения рассеяния вместо $\sum_{jj'} \exp i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})$ будет стоять $\sum_{jj'} \delta_{jj'} \exp i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) = N$.

Вероятность упругого рассеяния вместо (2.139), (2.186) дается выражением

$$\begin{aligned} \left. \frac{dw_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}}{d\nu_{\mathbf{k}'}} \right|_{\text{упр}} &= \frac{2\pi\delta(\omega)}{(2\pi)^6 \hbar^2} \exp(-2w_{\mathbf{q}}) \times \\ &[|x v_A(\mathbf{q}) + (1 - x) v_B(\mathbf{q})|^2 N^2 \sum_g \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{b}_g^*} + |v_A(\mathbf{q}) - v_B(\mathbf{q})|^2 N]. \end{aligned} \quad (2.192)$$

Второе слагаемое в квадратных скобках в (2.192), специфическое для частично неупорядоченного кристалла, отлично от нуля при любых углах рассеяния, а не только при определяемых условием (2.187). Оно описывает так называемые процессы некогерентного рассеяния, создающие фон, на котором выделяют острые пики когерентного рассеяния (в направлениях рассеяния, определяемых условием (2.187), их интенсивность в N раз больше интенсивности фона). Реальное соотношение интенсивностей фона и пиков (и ширина последних) определяется разрешающей способностью аппаратуры.

2.7.5. Неупругое рассеяние

Рассмотрим теперь член с $n = 1$ в разложении (2.183). Соответствующий вклад в $S(q, \omega)$ по (2.164), (2.183)–(2.185) равен

$$S_1(q, \omega) = N/(2\pi)^{-5} \exp(-2w_q) \sum_{k_1, s_1} \sum_g (\hbar |e_{k_1, s_1} q|^2 / 2m\omega_{k_1, s_1}) \times \\ \times [(N_{k_1, s_1} + 1) \delta_{k_1, b_g^*} \delta(\omega + \omega_{k_1, s_1}) + N_{k_1, s_1} \delta_{k_1, b_g^*} \delta(\omega - \omega_{k_1, s_1})]. \quad (2.193)$$

Первый член в квадратной скобке описывает процессы неупругого рассеяния с $\omega = -\omega_{k_1, s_1}$, т.е.

$$\epsilon_{k'} - \epsilon_k = -\hbar\omega_{k_1, s_1}, \quad (2.194)$$

что соответствует, очевидно, процессу рождения (испускания) фонона в состоянии k_1, s_1 . При этом закон сохранения импульса выполняется с точностью до произвольного вектора обратной решетки:

$$k' = k - k_1 + b_g^* \quad (2.195)$$

(сравните качественное обсуждение фонон-фононных столкновений в п. 2.4.3). Второй член в квадратных скобках в (2.193) описывает процессы поглощения фонона в состоянии k_1, s_1 , при этом отношение вероятности испускания к вероятности поглощения (выведенное Эйнштейном в 1917 году для фотонов) равно

$$(N_{k_1, s_1} + 1)/N_{k_1, s_1}.$$

Аналогично можно показать, что члены с $n = 2, 3, \dots$ в (2.183) описывают процессы с участием двух, трех, $\dots, n$ фононов. Вероятность многофононных процессов, как можно показать, будет мала при выполнении неравенства

$$q^2 r_0^2 \ll 1, \quad (2.196)$$

где r_0 — характерная амплитуда колебаний решетки. Из рис. 2.19 видно, что

$$|k - k'| = (k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta)^{1/2} = [(k - k')^2 + 4kk' \sin^2(\vartheta/2)]^{1/2}. \quad (2.197)$$

В случае рассеяния света

$$\epsilon_k = \hbar kc \equiv \hbar\omega, \quad \epsilon_{k'} = \hbar k'c \equiv \hbar\omega'$$

(c — скорость света), и для процесса рождения (уничтожения) фонона с

частотой ω_1 и волновым вектором q_1 получаем, согласно (2.194), (2.195) и (2.197),

$$|\omega - \omega'| = \omega_1(q_1),$$

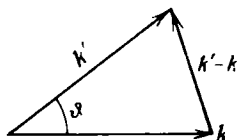
$$|b_g^* \pm q_1| = c^{-1} [\omega_1^2 + 4\omega(\omega \pm \omega_1) \sin^2(\vartheta/2)]^{1/2} \approx 2\omega c^{-1} |\sin(\vartheta/2)|$$
(2.198)

(мы учли здесь, что $\omega_1 \ll \omega$). Для света длина волны

$$\lambda \sim 10^3 \div 10^4 \text{ \AA}, \text{ и } \omega/c = 2\pi/\lambda \ll d^{-1},$$

где d — период решетки, поэтому практически $\omega_1(q_1) \approx \omega_1(b_g^*) = \omega_1(0)$,

Рис. 2.19. Изменение импульса частицы при рассеянии на угол ϑ .



т.е. изменение частоты рассеянного света в процессах с рождением и уничтожением одного фонана равно предельной частоте какой-либо фоновой ветви (разумеется, оптической, ибо для акустических фононов $\omega_1(0) = 0$ и соответствующие процессы дают лишь малые поправки к "истинно упругому" рассеянию).

Явление изменения частоты света при рассеянии на молекулах и кристаллах называется *комбинационным рассеянием* (в иностранной литературе часто используют термин — эффект Рамана). Оно было открыто Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом и независимо Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном (1928). Этот эффект допускает чисто классическую интерпретацию: диэлектрическая проницаемость ϵ среды, частицы которой совершают колебания с частотой ω_1 , будет осциллирующей функцией времени t , изменяясь по закону $\epsilon(t) = \epsilon_0(1 + \alpha \cos \omega_1 t)$ ($\alpha \ll 1$); так как диэлектрическая проницаемость определяет интенсивность рассеянного средой электромагнитного поля, последнее будет модулировано видом функции $\epsilon(t)$, что приведет к появлению гармоник с измененной частотой:

$$\cos \omega t \cos \omega_1 t = \frac{1}{2} [\cos(\omega + \omega_1)t + \cos(\omega - \omega_1)t].$$

Что касается интенсивности рассеянного света, а также нейтронов, то классическая теория описывает ее правильно лишь при достаточно высоких температурах $T \gg \theta_D$, когда фононы можно трактовать классически.

В высших порядках по параметру (2.196) (многофононные процессы) в вероятности рассеяния появляются члены с $\omega' = \omega \pm 2\omega_1$, $\omega \pm \omega_1 \pm \omega_2$, $\omega \pm 2\omega_1 \pm \omega_2$, ..., где $\omega_1, \omega_2, \dots$ — предельные частоты оптических фононов.

В отличие от рассеяния света, рассеяние нейтронов дает возможность определить не только предельные частоты, но и весь фоновый спектр $\omega_1(q_1)$. Для этого нужно использовать нейтроны со скоростью порядка скорости звука, и тогда условиям (2.194), (2.195) можно будет удовлетворить при любых значениях q_1 , а не только в области (2.198), как при рассеянии света. Именно метод рассеяния нейтронов и является сейчас основным при определении спектра колебаний решетки.

2.7.6. Эффект Мёссбауэра

Изложенный формализм практически без изменений может быть перенесен в теорию еще одного очень важного и красивого метода исследования свойств твердого тела — эффекта Мёссбауэра (Мёссбауэр Р., 1958), иначе называемого ядерным гамма-резонансом без отдачи ядра (ЯГР).

Рассмотрим два одинаковых ядра, одно из которых возбуждено, а другое — в основном состоянии (рис. 2.20). Первое ядро испускает гамма-квант энергии E_0 , который, казалось бы, может быть поглощен вторым

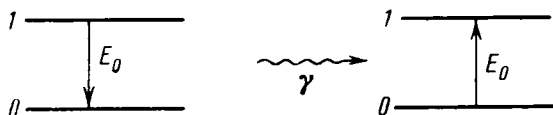


Рис. 2.20. Схема эффекта Мёссбауэра (ЯГР) без учета явления отдачи ядра.

ядром, которое при этом перейдет в возбужденное состояние $|1\rangle$. Однако все не так просто: при излучении гамма-кванта первым ядром он уносил бы не только энергию E_0 , но и импульс E_0/c , соответственно первое ядро испытывало бы отдачу и получило бы какую-то кинетическую энергию. Значит, гамма-квант уносит энергию не E_0 , а $E < E_0$, которую можно определить из законов сохранения импульса и энергии:

$$E_0 = E + p^2/2M, \quad E/c = p, \quad (2.199)$$

где M — масса ядра. Используя условие $E_0 \ll Mc^2$ (скажем, для классического "мёссбауэровского" ядра ^{57}Fe $E_0 \approx 1,4 \cdot 10^4$ эВ, $Mc^2 \approx 6 \cdot 10^{10}$ эВ), из (2.199) находим

$$E = E_0 - R, \quad R \approx E_0^2/2Mc^2. \quad (2.200)$$

Аналогично, для того чтобы второе ядро могло поглотить гамма-квант, оно должно иметь энергию $E_0 + R$. Вероятность поглощения (испускания), как известно из квантовой механики, имеет вид, изображенный на рис. 2.21, а, где Γ — естественная ширина уровня $|1\rangle$ ($\Gamma = \hbar/\tau$, где τ — время жизни ядра в состоянии $|1\rangle$, т.е. обратная вероятность перехода $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ в единицу времени). Тогда, как видно из рис. 2.21, б при $\Gamma \ll R$ вероятность резонансного поглощения вторым ядром испущенного гамма-кванта очень мала. Обычно $\Gamma \lesssim 10^{-5}$ эВ, $R \sim 10^{-2}$ эВ, т.е. $\Gamma \ll R$. Из этого следует, что в опытах со свободными ядрами (скажем, в газе) ЯГР наблюдать практически невозможно. Иное дело — ядро в твердом теле. Если оно жестко связано с кристаллом, то отдачу будет испытывать весь кристалл как целое; конечно, при этом она будет неизмеримо мала (в $N \sim 10^{23}$ раз меньше, чем для свободного ядра, где N — число атомов в кристалле). Что касается движения относительно кристалла, то при этом последнему может передаваться не любая энергия, а только равная сумме энергий какого-то числа фононов, причем для гамма-кванта есть вероятность вылететь из кристалла, не породив ни одного фонона (что соответствует упругому рассеянию нейтронов). Этот гамма-квант будет иметь энергию, в точности равную E_0 , и может быть поглощен таким же ядром, жестко связан-

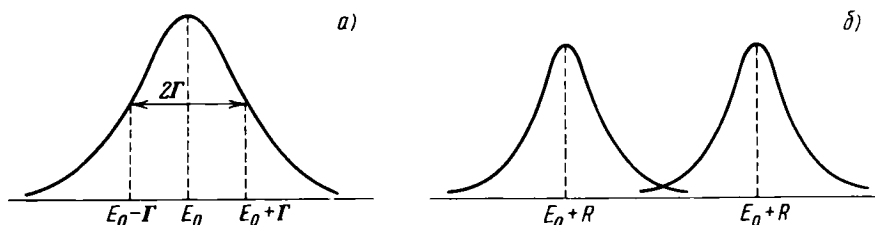


Рис. 2.21. Естественная ширина линии поглощения или испускания без учета отдачи ядра (а); влияние эффекта отдачи при $R \geq \Gamma$ на вероятность резонансного поглощения (б).

ным с кристаллом. Итак, нам нужно определить вероятность вылета гамма-кванта без отдачи из ядра в кристалле.

Предположим, что кристалл находился сначала в квантовом состоянии $|l\rangle$. Вероятность для ядра j иметь значение импульса $\hbar k$ равна при этом

$$w_k = |\langle k | l \rangle|^2 \equiv \left| \int d\mathbf{r}_j \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) / (2\pi)^{3/2} \times \right. \\ \left. \times \Psi_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \right|^2, \quad (2.201)$$

где $\langle k | l \rangle$ — коэффициенты разложения волновой функции $|l\rangle$ по плоским волнам $|k\rangle$ с $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j$ (см. (2.123)):

$$|l\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k | l \rangle. \quad (2.202)$$

После испускания гамма-кванта с импульсом

$$\hbar \mathbf{q} = E_0/c, \quad (2.203)$$

вследствие закона сохранения импульса должно быть $w_k \rightarrow w_{k-q}$, и, следовательно, конечное состояние $|f\rangle$ должно иметь вид

$$|f\rangle = \sum_k |k - q\rangle \langle k | l \rangle \equiv \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) \times \\ \times \sum_k |k\rangle \langle k | l \rangle = \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) |l\rangle, \quad (2.204)$$

где мы воспользовались очевидным свойством

$$|k - q\rangle = \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) |k\rangle$$

и условием полноты $\sum_k |k\rangle \langle k| = 1$. Конечное состояние $|f\rangle$ должно быть разложено по собственным состояниям ядра $|n\rangle$, и вероятность перехода $l \rightarrow n$ при испускании гамма-кванта равна

$$P_{l \rightarrow n} = |\langle n | f \rangle|^2 = |\langle n | \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) | l \rangle|^2. \quad (2.205)$$

Если интенсивность испускаемого гамма-кванта в зависимости от его энергии E равна $I_0(E)$ (рис. 2.21, а), то интенсивность гамма-кванта, испускаемого при переходе $l \rightarrow n$, будет $I_0(E + E_n - E_l)$ (так, чтобы положение максимума сместилось, в соответствии с законом сохранения энергии, на $\Delta E = E_n - E_l$). Полная интенсивность, после усреднения по начальным со-

стояниям и суммирования по конечным, имеет вид

$$I(E) = \sum_{nl} I_0(E + E_n - E_l) |\langle n | \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) | l \rangle|^2 \cdot \rho_l. \quad (2.206)$$

Разложим $I_0(E + E_n - E_l)$ в интеграл Фурье:

$$I_0(E + E_n - E_l) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt (2\pi\hbar)^{-1} \exp\left(-\frac{it}{\hbar}(E + E_n - E_l)\right) I_0(t). \quad (2.207)$$

Подставляя (2.207) в (2.206) и выполняя точно такие же преобразования, как при переходе от (2.124) к (2.133), найдем

$$\begin{aligned} I(E) &= \sum_{nl} \int_{-\infty}^{+\infty} dt (2\pi\hbar)^{-1} \exp(-iEt/\hbar) I_0(t) \rho_l \times \\ &\times \langle l | \exp(iE_l t/\hbar) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) \exp(-iE_n t/\hbar) | n \rangle \times \\ &\times \langle n | \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) | l \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt (2\pi\hbar)^{-1} \exp(-iEt/\hbar) \times \\ &\times I_0(t) \langle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) \rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt (2\pi\hbar)^{-1} \exp(-iEt/\hbar) I_0(t) \langle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{u}_j(t)) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{u}_j) \rangle. \end{aligned} \quad (2.208)$$

Входящее в (2.208) среднее уже было вычислено нами (см. (2.183)). Подставляя (2.183) в (2.208) и учитывая (2.207), мы видим, что член с $n = 0$ в (2.183) даст член с $I_0(E)$ в (2.208) (т.е. неизмененную линию), а члены с $n = 1, 2, \dots$ дают линии, смещенные на $\omega_1, 2\omega_1, \omega_1 \pm \omega_2$ и т.д. Таким образом, интенсивность несмещенной (мёссбауэровской) линии равна

$$I_M(E) = \exp(-2w_q) I_0(E), \quad (2.209)$$

т.е. определяется фактором Дебая—Уоллера. Согласно (2.181) и (2.182), с понижением температуры $I_M(E)$ растет (ибо w_q уменьшается).

Мы уже говорили о том, что естественная ширина ядерных уровней очень мала, поэтому возможность наблюдать неуширенную линию дает возможность для очень точных измерений различных величин. Предположим, например, что электронная структура кристалла-передатчика и кристалла-приемника несколько различна (различен, скажем, характер химических связей или магнитного состояния электронов). За счет взаимодействия электронов с ядром (ответственного за сверхтонкую структуру атомных спектров) смещаются энергетические уровни ядра — очень незначительно по ядерным масштабам, но тем не менее это смещение может быть много больше, чем ширина Γ , которая также очень мала. Тогда резонанс расстроится, и интенсивность мёссбауэровских сигналов будет очень мала. Резонанс может быть восстановлен за счет эффекта Допплера: если двигать источник относительно поглотителя со скоростью v , частота гамма кванта сдвинется на

$$\Delta E = E_0 v/c, \quad (2.210)$$

и этот сдвиг может компенсировать сдвиг ядерных уровней за счет взаимодействия с электронами уже при очень небольших v . Изменяя интенсив-

ность поглощения, можно измерить поля, наведенные электронами на ядре, что позволяет получить очень важную информацию об электронной структуре¹. Точность метода настолько велика, что позволила даже наблюдать в земных условиях эффект гравитационного смещения частоты электромагнитного излучения, предсказанный общей теорией относительности.

§ 2.8. Заключение

Теория кристаллической решетки является в некоторых отношениях прообразом теории твердого тела вообще. Здесь можно выделить следующие основные моменты.

1. Введение фононов. Поразительно, что от рассмотрения системы сколь угодно сильно взаимодействующих атомов в кристалле можно почти строго перейти к рассмотрению *идеального газа* фононов. Единственным необходимым условием (помимо периодичности) является малость амплитуды колебаний (квантовых и тепловых) по сравнению с постоянной решетки.

Когда это условие нарушается, кристалл просто плавится, значит, вдали от точки плавления взаимодействие между фононами (ангармонизм) всегда можно учитывать как малое возмущение (приводящее, впрочем, иногда к качественно новым эффектам, см. § 2.4).

2. Своеобразный характер энергетического спектра, состоящего из полос разрешенных значений энергии $\epsilon = \hbar\omega$, разделенных энергетическими щелями; расщепление энергетической полосы при удвоении периода решетки (2.2.2).

3. Возможность образования "локального уровня", отщепляющегося от полосы энергий фононов в идеальном кристалле, вблизи дефекта (§ 2.5.).

4. Возможность восстановления энергетического спектра из опытов по рассеянию нейтронов, электронов, фотонов. Связь вероятности рассеяния с корреляционной функцией плотности (§ 2.7).

Все эти моменты, как мы увидим, играют важную, а иногда решающую роль в теории электрических, магнитных, оптических и других свойств твердых тел. Особенно следует выделить введение слабо взаимодействующих *квазичастиц*, или *элементарных возбуждений*, вместо системы частиц, взаимодействующих сильно. Это едва ли не основная концепция всей квантовой теории конденсированного состояния (особенно ярко огромное значение этой концепции продемонстрировал в 1941 г. Л.Д. Ландау в своей теории сверхтекучести гелия).

В связи с общей направленностью книги мы не останавливались на специфически решеточных свойствах, прежде всего механических (упругие свойства, пластическая деформация), электрических (в том числе сегнетоэлектричество), на теории дефектов кристаллической решетки (вакансий, дислокаций и т.п.). Эти вопросы рассматриваются преимущественно фено-

¹ Подробнее см., например, лекцию *Мёсбауэра Р.* Резонансная спектроскопия гамма-излучения. — М.: Знание, 1970. Более детальное рассмотрение всего вопроса см. *Липкин Г.* Квантовая механика. — М.: Мир, 1977.

менологически по существу независимо от квантовой теории твердого тела (исключая некоторые очень интересные вопросы, например квантовая диффузия, взаимодействие электронов с дислокациями и т.д.)¹.

ГЛАВА 3

МЕТАЛЛЫ НОРМАЛЬНЫХ ГРУПП. МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

§ 3.1. Типы металлов

Твердые тела с металлической связью делятся на чистые металлы — химические элементы, их сплавы и соединения (с металлами и неметаллами). В этой главе рассмотрим теорию чистых металлов. Последние, в зависимости от строения электронной оболочки атомов, разбиваются на два класса: нормальные и переходные, принадлежащие соответственно к нормальным и переходным элементам. Нормальные металлы (только они здесь и рассматриваются) подразделяются на группы по валентности их атомов:

одновалентные — щелочные Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; благородные Cu, Ag, Au;

двухвалентные — щелочноземельные Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; аналоги благородных Zn, Cd, Hg;

трехвалентные — Al, Ga, In, Tl;

четыревалентные — Sn, Pb;

пятивалентные (полуметаллы?) — As, Sb, Bi, Po;

Переходные металлы разделяют на 3 группы: *d*-металлы, *f*-металлы и смешанные *d* — *f*-металлы:

3*d*-металлы Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni (группа железа);

4*d*-металлы Y, Zr, Nb, Mo, Te, Ru, Rh, Pd (группа палладия);

5*d*-металлы La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt (группа платины);

4*f*-металлы Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (редкоземельные металлы — РЗМ или лантаниды);

и 6*d*-5*f*-металлы Ac, Th, Pa, U (актиниды), к ним можно присоединить и все трансурановые элементы: Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

§ 3.2. Физический критерий металлического состояния.

Электроны проводимости

Прежде всего выясним вопрос: какое свойство выбрать в качестве наиболее яркой характеристики металла? Еще со времен Ломоносова металлы определяли по их способности к ковкости и характерному блеску. Однако более четкими критериями являются электрические и тепловые

¹ Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. — М.: Физматгиз, 1963; Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. — М.: Наука, 1972; Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. — М.: Наука, 1965; Фридель Ж. Дислокации. — М.: Мир, 1967; Хирг Дж., Лоте И. Теория дислокаций. — М.: Атомиздат, 1972; Бернер Р., Кронмюллер Г. Пластическая деформация монокристаллов. — М.: Мир, 1969; Фрелих Г. Теория диэлектриков. — М.: ИЛ, 1960; Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. — М.: Атомиздат, 1973.

свойства — высокие удельные электро-и теплопроводности σ и κ . У типичных металлов при комнатных температурах $\sigma \sim 10^6 \div 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а у типичного металлоида — серы — $\sigma \sim 10^{-17} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

После установления микроскопической природы электропроводимости в электролитах (законы Фарадея), связанной с переносом вещества, а затем открытия катодных лучей (электронов), встал вопрос об опытном определении микроприроды носителей тока в металлах.

В. Рике (1898 — 1909) первый показал, что носители тока в металлах не связаны с основной массой атомов (как в электролитах). В его опытах непрерывно пропускался ток через три пришлифованных цилиндра (медь — алюминий — медь). По окончании этого исключительного по продолжительности опыта (10 лет!) Рике не нашел следов электролиза. Этим было доказано, что ток в металлах не связан с ионным переносом. Поэтому стало возможным утверждать, что носителями тока в металлах являются электроны. Однако эти опыты были лишь негативными.

Доказательство, что ток в металлах переносится электронами, получили Т. Стюарт и Р. Толмен¹ (1916 — 1923). Они указали, что если опытам В. Рике дать электронную интерпретацию и считать, что электроны, участвующие в токе, слабо связаны с ионной решеткой, то можно обнаружить электроинерционный эффект. В первых опытах его наблюдали так: цилиндрический соленоид из металлической проволоки приводился в быстрое вращение вокруг своей оси и затем резко тормозился. Тогда по проводам, отведенным от концов соленоида (через ось вращения) к чувствительному гальванометру, проходил заметный импульс тока, причем заряд Q импульса измерялся. При торможении возникало отрицательное ускорение — $\dot{v}$ (v — линейная скорость обмотки соленоида), создающее эффективное поле $E_{\text{эфф}} = - m\dot{v}/e$, где m — масса и e — заряд носителя тока. Используя закон Ома $j = \sigma E_{\text{эфф}}$ и интегрируя по обмотке соленоида длиной l и с омическим сопротивлением R , а также по времени продолжительности импульса тока, легко находим

$$e/m = v_0 l / QR, \quad (3.1)$$

где v_0 — скорость до начала торможения. Поскольку l , v_0 , R — известные параметры установки, а Q легко измерить, то можно определить знак и величину удельного заряда e/m носителя тока. Опыты однозначно дали отрицательный знак и с большой точностью ($\leq 10\%$) показали, что e/m совпадает с аналогичными измерениями для катодных лучей. В более поздних опытах² совпадение было доведено до 0,2%. Таким образом, можно считать установленным, что металлы — электронные проводники. После выяснения типа носителей тока возникает вопрос: можно ли указать физический критерий, выделяющий металлы среди других электронных проводников (например, полупроводников)? Лишь при положительном ответе на этот вопрос можно говорить о теории металлического состояния как о специальном разделе теоретической физики.

Для установления этого критерия обратимся вновь к анализу электрических свойств электронных проводников. Выше отмечались большие значе-

¹ Первую попытку постановки такого опыта предприняли Мандельштам Л.И. и Папалексис И.Д. в Страсбурге. Начатая работа была прервана из-за начала войны 1914–1918 гг.

² См., например, обзор Цидильковского И.М. — УФН, 1975, т. 115, с. 321.

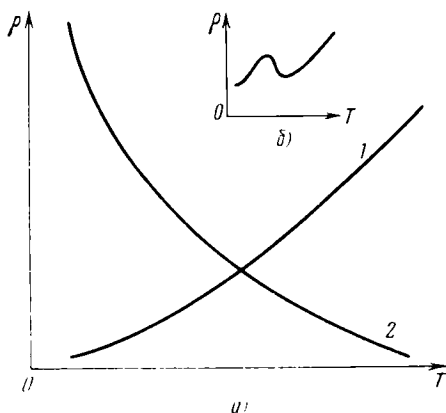


Рис. 3.1. а) Схематический вид температурной зависимости удельного электросопротивления 1 — металлов, 2 — полупроводников; б) та же зависимость в металлах с магнитными примесями (в увеличенном масштабе).

ния удельной электропроводности у металлов. Однако ее величина не может быть однозначным признаком, ибо есть металлы и неметаллы — электронные проводники, у которых величины σ при некоторых условиях могут совпадать. Поэтому правильнее выбрать за ис-

комый признак не случайную величину σ или удельного сопротивления $\rho = \sigma^{-1}$ при каких-то случайных внешних условиях (T , p и т.п.), а температурный ход функции $\rho(T)$ в области низких температур. На рис. 3.1 показан схематически ход $\rho(T)$ для металла и полупроводника. Из сравнения кривых видно, что при подходе к 0 К у металлов наблюдается резкий спад ρ . Например, в случае чистого кадмия при уменьшении T от 273 К до 1,61 К отношение $\rho_{273\text{ К}}/\rho_{1,61\text{ К}}$ оказывается порядка 10^6 . Чем чище металл и меньше нарушена идеальность его кристаллической решетки, тем к меньшему значению ρ приводит экстраполяция кривой к так называемому остаточному сопротивлению $\rho_R = \rho(0)$. В последнее время было детально исследовано обнаруженное еще в тридцатые годы возрастание $\rho(T)$ при сверхнизких температурах (см. рис. 3.1, б). Это связано с влиянием примесей (эффект Кондо). Можно считать, что идеально чистый кристалл металла при $T = 0\text{ К}$ имел бы $\rho(0) = 0$ (идеальный проводник). Это состояние не следует путать с явлением сверхпроводимости, наступающем при $T \neq 0\text{ К}$ и природа которой совсем иная (см. ниже, гл 5). Наоборот, у неметаллических электронных проводников при $T \rightarrow 0\text{ К}$ ρ стремится к бесконечности (идеальный изолятор).

Проведенный анализ позволяет выбрать в качестве физического критерия металлического состояния температурный ход электросопротивления при низких температурах: металлы — это тела, у которых $\rho(T)$ при $T \rightarrow 0\text{ К}$ резко падает, достигая наименьшего значения, а полупроводники или изоляторы — тела, у которых при этом $\rho(T) \rightarrow \infty$.

Если объединить то, что говорилось в гл. 1 о металлах и о коллективизированных электронах в них, с установленным здесь опытным критерием, можно прийти к следующим выводам. Малые значения ρ вблизи 0 К указывают на то, что в металле вблизи основного состояния уже имеется много коллективизированных электронов, способных ускоряться в слабых внешних полях¹, их естественно назвать электронами проводимости. Пользуясь этим понятием, можно несколько перефразировать сформулированный выше критерий: в металлах при низких температурах вблизи основного состояния имеются электроны проводимости; в неметаллах их практи-

¹Ниже будет указано, что надо понимать под слабым или сильным электрическим полем в металле (см. гл. 4).

чески нет и появляются они в небольших количествах при повышении температуры или при каком-либо другом возбуждении, например освещении и т.п.

Из последующего будет ясно, что этот признак действительно основной, т.е. все физические свойства электронных проводников связаны с наличием в них электронов проводимости.

Следующий естественный вопрос — какова плотность электронов проводимости n ? Ответить на него определенно, не решив задачу о движении электрона в кристалле, конечно, нельзя. Но качественно разумно принять, что в металле n порядка плотности узлов кристалла N , а в неметаллах при низких температурах $n \ll N$. Эта догадка подкрепляется отчасти тем, что все элементы первых трех столбцов таблицы Менделеева легко теряют свои валентные электроны, а, как известно, в твердом состоянии все они (кроме бора) — металлы. Отсюда напрашивается вывод, что n равна плотности валентных электронов. Однако здесь надо быть осторожным, ибо большое значение σ не указывает однозначно на большое число электронов проводимости. Это ясно видно из формулы Лоренца $j = nev$ — одно и то же значение плотности тока можно получить, оперируя двумя величинами: плотностью носителей тока n и их скоростью v .

Для получения более точного представления об электронах проводимости рассмотрим влияние внешнего постоянного электрического поля напряженности E на электроны, находящиеся в двух противоположных ситуациях: в свободном состоянии в вакууме и при сильной связи в атоме.

Первый случай реализуется в пучке электронов малой плотности в вакуумной трубке. Поле, рассматриваемое как малое возмущение, приводит к непрерывному линейному нарастанию со временем t слагающей импульса электрона вдоль поля E из-за роста его кинетической энергии. Для поля, направленного вдоль оси x , имеем

$$p_x(t) = p_{0x} + eE_x t. \quad (3.2)$$

Во втором случае, например в атоме, электрон находится в сильном поле ядра ($E_{ат} \approx 10^8$ В/см). Поэтому эффект внешнего поля сильно зависит от соотношения полей. При $E \ll E_{ат}$ в атоме не происходит нарастающих со временем изменений. Электрон остается в стационарном состоянии, мало отличающемся от невозмущенного. Это известно из наблюдения эффекта Штарка в "слабых" полях. Легко понять причину такого влияния поля на электрон в атоме. Постоянное поле — предел переменного при $\omega \rightarrow 0$. Поэтому оно передает энергию электрону классическим путем, т.е. бесконечно малыми порциями ($\hbar\omega \rightarrow 0$). Под влиянием его возможны переходы между состояниями с бесконечно близкими уровнями энергии. Отсюда ясно, что необходимым условием существования ускоряющего эффекта слабого постоянного поля является наличие *непрерывного* энергетического спектра¹. Для атомов с дискретным спектром при условии $E \ll E_{ат}$ ускоряющий эффект отсутствует. Если это условие нарушается, то появляется вероятность холодной ионизации атома.

¹ Это условие не является достаточным. В любом твердом теле существуют, например, акустические фононы с частотой $\omega \rightarrow 0$; однако эти состояния — бестоковые и на критерий металлического состояния непосредственно не влияют.

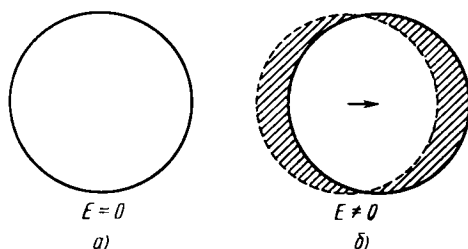
К какому же из двух случаев ближе поведение электрона проводимости в металле? Поместим металлическую проволоку с током в термостат, чтобы, несмотря на выделение тепла, температура была постоянной. Тогда проволока будет находиться в равновесном состоянии и по закону Ома $j \sim E$. Таким образом, поведение электронов проводимости при ускоряющем эффекте поля представляет собой нечто среднее между поведением свободного и атомного электрона. Электроны проводимости отличаются от их пучка в вакууме тем, что они и после включения поля продолжают находиться в стационарном состоянии (после короткого переходного времени установления этого состояния), а не подвергаются безграничному ускорению (3.2). Ускорение происходит лишь в течение конечного промежутка времени $\bar{\tau}$, и мы получаем $\Delta p_x = p_x(\bar{\tau}) - p_{0x} \sim E\bar{\tau}$. Затем ускорение прекращается и электрон отдает накопленную энергию ионам кристалла, в котором выделяется тепло Джоуля — Ленца равномерно по всему объему, в вакуумной же трубке ускоренные электроны отдают энергию только на антикатоде. Мы приходим к выводу, что хотя при $E = 0$ нет тока, но бесконечно близко к нему есть возбужденные состояния с $j \neq 0$ даже при бесконечно слабых E . Можно думать, что и при $E = 0$ электроны проводимости не локализованы около узлов решетки — иначе они не смогли бы участвовать в токе при сколь угодно слабом поле. Для конкретных выводов о свойствах электронов проводимости надо обратиться к построению количественной теории в рамках разумных приближений.

§ 3.3. Классическая теория электронов проводимости (теория Друде — Лоренца)

Теория Друде — Лоренца явно груба, но благодаря своей "физической прозрачности" она сохранила значение до наших дней. Основное отличие поведения электрона проводимости металла в поле от электрона в вакууме сводится к тому, что добавочная скорость, получаемая в поле, оказывается конечной, как и время ускорения (*среднее время свободного пробега*) $\bar{\tau}$, которое зависит от температуры. Процесс ускорения начинается и кончается весьма кратковременными актами удара ($\bar{\tau}_{уд} \ll \bar{\tau}$), когда электрон передает решетке всю накопленную энергию и импульс, одновременно устанавливается равновесное тепловое распределение электронов по скоростям. Детали механизма ударов нам сейчас не важны, кроме самого факта их существования, как и в случае кинетической теории идеальных газов. При $E = 0$ тепловое движение изотропно и $j = 0$. Но в непосредственной близости к этому состоянию лежат состояния с анизотропным распределением скоростей (с $j \neq 0$), как это видно из рис. 3.2. Статистический характер равновесия электронов проводимости приводит к флуктуациям тока (дробовому эффекту)¹, существование которых есть прямое доказательство наличия возбужденных состояний с $j \neq 0$ в непосредственной близости к состоянию с $j = 0$; это дает косвенное оправдание принятым здесь представлениям о природе металлической проводимости. В рамках

¹ Речь идет о неустраняемых шумах в электронных устройствах, которые доказывают "атомарность" электричества подобно тому, как существование броуновского движения доказывает атомарность вещества.

Рис. 3.2. Распределение электронных скоростей в металле: $E = 0$ (а), $E \neq 0$ (б).



рассматриваемой модели вводят еще одно жесткое приближение, рассматривая электроны как частицы, не взаимодействующие между собой. Эта одноэлектронная модель игнорирует электростатическое (кулоновское) отталкивание между электронами.

Все эти предположения естественны и, в известной мере, сохранились и в квантовых моделях металла. При учете сильной связи электронов с решеткой и между собой можно говорить об их эффективной индивидуализации в смысле упоминавшихся выше квазичастиц.

Перейдем теперь к количественным расчетам в рамках модели Друде. Начнем с оценки времени $\bar{\tau}$, определив для этого удельную электропроводность σ . Пусть вдоль проволоки металла приложено поле E , действующее на электрон с силой eE , сообщаящей ему ускорение a , равное

$$a = eE/m.$$

За время $\bar{\tau}$ между двумя последовательными ударами электроны получают добавочную среднюю скорость $\Delta v_E = a\bar{\tau}/2 = eE\bar{\tau}/2m$. Подставляя ее в формулу Лоренца, находим

$$j = ne\Delta v_E = ne^2\bar{\tau}E/2m = \sigma E; \quad (3.3)$$

таким образом, удельная электропроводность равна

$$\sigma = ne^2\bar{\tau}/2m. \quad (3.4)$$

Выражение (3.4) можно получить и иным образом. Рассмотрим уравнение движения электрона, на который кроме силы eE_x действует еще сила трения, пропорциональная его скорости $-2mf dx/dt$, где f — коэффициент трения:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = eE_x - 2mf \frac{dx}{dt}.$$

Решение этого уравнения при начальных условиях $(dx/dt)_{t=0} = 0$ будет иметь вид

$$v = (eE_x\tau_0)/2m [1 - \exp(-t/\tau_0)],$$

где $\tau_0 = f^{-1}$. Стационарное состояние достигается при значениях t , для которых выполняется неравенство $\exp(-t/\tau_0) \ll 1$, и соответствующая скорость будет равна

$$\bar{v} = eE_x\tau_0/2m.$$

Отсюда, в силу (3.3), находим опять (3.4)

Таким образом, впервые был теоретически выведен закон Ома и выражение для σ через атомные величины. Формула (3.4) позволяет дать количественную оценку $\bar{\tau}$. Как показало дальнейшее развитие теории, (3.4) ближе к реальности, чем это может показаться на первый взгляд. Всякая теория, использующая представление о времени свободного пробега, должна приводить к формуле (3.4) для σ уже из соображений размерности. В правую часть (3.4) входят три неизвестных величины: n , τ и m (хотя при выводе m считали массой свободного электрона, но это не является обязательным, см. ниже), а уравнение для их определения по опытным данным для σ всего одно. Поэтому определить их по отдельности нельзя. Из (3.4) лишь следует, что в области применимости закона Ома плотность n и время $\bar{\tau}$ не зависят от E . Если еще принять, что n в металле практически не зависит от T (в отличие от полупроводников) и соизмеримо с числом валентных электронов в единице объема металла, то (3.4) можно использовать для оценки времени $\bar{\tau}$.

Проведем эту оценку для чистого золота, считая его одновалентным. Используя значения $n = 5,95 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $e = 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЕ}$, $m = 9,10 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ и опытные данные для σ_{Au} , находим приведенные в табл. 3.1 значения $\bar{\tau}$ при различных T . Отсюда видно, что $\bar{\tau}$ возрастает на пять порядков величины при охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого гелия.

Для лучшего понимания, что это за время, сравним их с характерными электронными временами в атомах. Как известно, период обращения электрона по орбите в атоме $\bar{\tau}_{\text{ат}} \sim 10^{-15} \text{ с}$. Отсюда видно, что времена $\bar{\tau}$ совершенно иного порядка. При обычных температурах $\bar{\tau}$ больше $\bar{\tau}_{\text{ат}}$ в сто раз, а при низких времена $\bar{\tau}$ приближается к средней продолжительности жизни возбужденных атомных состояний (10^8 с). Это отличие $\bar{\tau}$ от $\bar{\tau}_{\text{ат}}$ обуславливает возможность протекания макротока в металле. Ток отсутствует в металлическом паре, где ускоряющее действие на атомный электрон длится не более 10^{15} с , что связано с локализацией атомного электрона ($\sim 10^8 \text{ см}$).

Неравенство $\bar{\tau} \gg \bar{\tau}_{\text{ат}}$ еще раз указывает на делокализацию электронов проводимости. Свободу их передвижения естественно охарактеризовать средней длиной свободного пробега $\bar{l}$ — расстоянием, которое они прохо-

Таблица 3.1

Средние времена $\bar{\tau}$ и длины $\bar{l}$ свободного пробега ¹

$T, \text{ К}$	273,2	90,1	20,4	11,1	4,2
$\bar{\tau}, \text{ с}$	$5,9 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-9}$
$\bar{l}, \text{ см}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-1}$

¹ Величина $\bar{\tau}$ определена по (3.4) из измерений удельной электропроводности золота, а $\bar{l}$ — по (3.5).

дят за время $\bar{\tau}$. Это справедливо, конечно, лишь в квазиклассическом приближении. Итак, $\bar{l} = \bar{\tau} \bar{v}$, $\bar{v}$ — средняя скорость электрона. На первый взгляд кажется, что для нее следует взять значения, полученные из формул классической статистики Максвелла — Больцмана. Однако (см. ниже) электроны проводимости подчиняются квантовой статистике Ферми — Дирака, их средняя скорость $\bar{v}$ слабо зависит от T и близка к скорости электрона в атоме. Последнюю по боровской теории атома можно определить как скорость движения по орбите. Если период обращения $\tau_{ат} \sim 10^{-15}$ с, длина орбиты $2\pi r_{ат} \sim 10^{-7}$ см, то для $\bar{v}$ получаем $\sim 10^8$ см $\cdot$ с $^{-1}$. По классической кинетической теории этой средней скорости соответствует температура $T = m\bar{v}^2/3k_B \approx 9 \cdot 10^4$ К, т.е. около сотни тысяч градусов. Используя формулу

$$\bar{l} = \bar{\tau} v_{ат}, \quad (3.5)$$

получим значения для $\bar{l}$ во второй строке табл. 3.1. Отсюда видно, что при обычных температурах $\bar{l} \sim 10^6$ см, т.е. в сотни раз больше параметра решетки металла. При $T=4,2$ К $\bar{l}$ становится макроскопической величиной. Это еще раз указывает на то, что электроны проводимости делокализованы.

Перейдем теперь к выводу по модели Друде закона Джоуля — Ленца, согласно которому мощность Q , выделяемая в единице объема проводника за единицу времени при протекании по нему тока под действием поля E , равна

$$Q = \sigma E^2, \quad (3.6)$$

где σ — та же величина, которая входит в закон Ома (3.3). Выше уже отмечалось, что вся добавочная энергия $\Delta \mathcal{E}_E$, приобретенная электроном в поле E за время $\bar{\tau}$, отдается решетке. Направляя поле E вдоль оси x , получаем

$$\Delta \mathcal{E}_E = \sum_i \frac{m}{2} \left[\left(v_{0x}^{(i)} + \frac{eE}{m} \bar{\tau} \right)^2 - v_{0x}^{(i)2} \right],$$

где $v_0^{(i)} = (v_{0x}^{(i)}, v_{0y}^{(i)}, v_{0z}^{(i)})$ — равновесная скорость i -го электрона при $E=0$; сумма берется по всем электронам в единице объема. После элементарных преобразований находим

$$\Delta \mathcal{E}_E = eE\bar{\tau} \sum_i v_{0x}^{(i)} + ne^2\bar{\tau}^2 E^2/2m,$$

и, так как в силу хаотичности теплового движения $\sum_i v_{0x}^{(i)} = 0$, находим для мощности в единицу времени

$$Q = \Delta \mathcal{E}_E/\bar{\tau} = ne^2\bar{\tau} E^2/2m = \sigma E^2. \quad (3.7)$$

Здесь получен вывод закона Джоуля — Ленца (3.6) с электропроводностью σ , точно совпадающей с ранее полученным значением (3.4). Таким образом, в модели Друде имеется взаимная согласованность между выводом

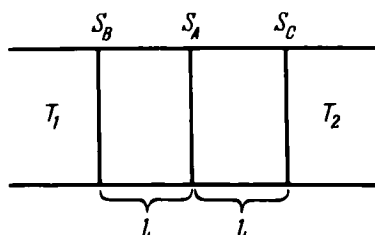


Рис. 3.3. К расчету удельной теплопроводности по теории Друде

закона Ома (3.3) и предположением о полной передаче накопленной электронами в поле энергии решетке металла.

Наибольшего успеха модель Друде достигла при выводе соотношения Видемана — Франца (1853), согласно

которому отношение теплопроводности κ к электропроводности σ для многих металлов является универсальной линейной функцией температуры

$$\kappa/\sigma = LT, \quad (3.8)$$

где L — число Лоренца, численно равное

элемент	Li	Ag	Pt	Zn	Au	Cu	Mo
$L, 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{Ом}/\text{К}^2$	2,21	2,31	2,51	2,31	2,35	2,23	2,61

Для вывода (3.8) надо вычислить коэффициент κ , входящий в уравнение переноса тепла W при наличии градиента температуры ∇T . Ограничимся случаем, когда T зависит от одной координаты x , тогда

$$W = \kappa \partial T / \partial x \quad (3.9)$$

Если принять, что носителями тепла в металлах являются в основном электроны проводимости, то надо подсчитать число частиц, проходящих через единичное поперечное сечение проводника S_A с координатой x

(см. рис. 3.3) за единицу времени. Оно равно $\frac{n}{2} |v_x|$, где $|v_x|$ — модуль средней скорости электрона вдоль оси x . Обозначим через S_B и S_C соответственно сечения на расстоянии $\pm l$ вдоль оси x от сечения S_A , на которых электроны в среднем испытали последнее столкновение с решеткой, прежде чем они достигли сечения S_A . Здесь опять строгий статистический расчет заменяется использованием средних значений длин свободного пробега.

Из кинетической теории известно, что $l = 2\bar{\tau}\bar{v}/3$. Таким образом, суммарная энергия, переносимая электронами через S_A (слева направо), равна

$$W = \frac{1}{2} n |v_x| [(mv^2/2)_{x-l} - (mv^2/2)_{x+l}]. \quad (3.10)$$

На основании закона равномерного распределения энергии по степеням свободы, который считаем справедливым и для электронов проводимости, можно записать

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} \Big|_x = \frac{3}{2} k_B T(x). \quad (3.11)$$

Из (3.10), используя (3.11) с точностью до малых величин порядка l , находим

$$W \approx \frac{1}{2} n k_B \bar{v}^2 \bar{\tau} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (3.12)$$

Здесь мы получим теоретический вывод закона (3.9) и выражение для удельной теплопроводности

$$\kappa = n k_B \bar{v}^2 \tau / 2 = 3 k_B^2 n \bar{\tau} T / 2 m, \quad (3.13)$$

где опять принято, что $\bar{v}^2 = 3 k_B T / m$ по (3.11). Из (3.13) видно, что κ , как и σ в (3.4), зависит от величин m , n и $\bar{\tau}$ в одной и той же комбинации. Поэтому в отношении κ / σ эти величины выпадают и

$$\kappa / \sigma = 3 (k_B / e)^2 T \approx 2,24 \cdot 10^8 \text{ Вт Ом К}^{-2} T. \quad (3.14)$$

Таким образом, теория Друде дала обоснование опытного соотношения Видемана — Франца не только с качественной, но и с количественной стороны: величины чисел Лоренца из (3.8) и (3.14) оказались очень близкими. Вывод (3.14) был триумфом теории Друде. Однако более тщательные опыты на большом числе металлов и в более широком интервале T показали, что соотношение (3.8) носит приближенный характер, а в ряде случаев не выполняется. Это указывает на приближенность теории.

Рассмотрим основные трудности теории Друде. Прежде всего остановимся на вопросе о зависимости $\sigma(T)$. По (3.5) σ из (3.4) примет вид

$$\sigma = (e^2 / 2m) (n \bar{l} / \bar{v}). \quad (3.15)$$

Из кинетической теории газов известно, что $\bar{v} \sim T^{1/2}$. С другой стороны опыт давал, что при комнатной температуре $\sigma \sim T^{-1}$. Поэтому приходилось предполагать, что в (3.15) $n \bar{l} \sim T^{-1/2}$ (поскольку множитель $e^2 / 2m$ не зависит от T). Такую зависимость трудно понять в рамках классической теории. В кинетической теории газов $\bar{l}$ определяется как обратная величина поперечного сечения рассеяния от всех N препятствий, встречающихся движущейся частице в единице объема, т.е. $\bar{l} \sim (\pi N R^2)^{-1}$ (R — эффективный радиус поперечного сечения рассеяния). Таким образом, если пренебречь температурной зависимостью R , то $\bar{l}$ вообще не зависит от T . Что касается плотности электронов n , то, как отмечалось выше, трудно представить, что она меняется с изменением T и тем более уменьшается. Еще больше трудностей встретилось при попытках объяснить зависимость $\sigma(T)$ при низких температурах (где $\sigma \sim T^5$). Подобные же трудности возникают при попытках объяснить зависимость $\kappa(T)$.

Непонятными также были большие значения $\bar{\tau}$ и $\bar{l}$ соответственно по сравнению с атомными временами и параметром решетки. Естественней казалось ожидать, что в кристалле значение $\bar{l}$ должно быть порядка постоянной решетки $d \sim 10^8$ см.

Самый сокрушительный удар теория получила в связи с так называемой "катастрофой" с теплоемкостью. По классической статистике электроны проводимости должны участвовать в тепловом движении наравне с ионами. Это сразу же должно было сказаться на величине теплоемкости. Поскольку на одну степень свободы приходится энергия $k_B T / 2$, то средняя энергия свободного электрона проводимости равна $3 k_B T / 2$. Принимая, что плотность электронного газа равна плотности узлов решетки, для атомной теплоемкости металла получаем

$$C_{\text{мет}} = C_{\text{реш}} + C_{\text{эл}} = 3R + 3R/2 \approx 9 \text{ ккал/моль} \cdot \text{К}, \quad (3.16)$$

т.е. на 50% большее значение, чем дает закон Дюлонга и Пти (2.58). При этом точность измерения гарантирует максимальную ошибку не больше 1%. Поэтому, если считать, что вклад электронов в теплоемкость очень мал из-за малости их числа, то надо положить, что их плотность составляет не более 1% от плотности узлов решетки. Но тогда в выражениях (3.4) и (3.13) пришлось бы соответственно увеличить значения $\bar{\tau}$ или $\bar{l}$, которые и без этого оказывались аномально велики с точки зрения классических представлений.

Исторически "катастрофа" с теплоемкостью была тяжелым испытанием для всей электронной теории металлов. Существенно, что она связана не с частными модельными упрощениями, а вытекает из *принципиальных* положений классической статистики. Лоренц и другие пытались "починить" модель Друде путем более точного статистического вывода приведенных формул. Но это не помогло. Нужна была не штопка отдельных "прорех" теории, а радикальное изменение самих ее основ.

§ 3.4. Теория "блуждающих" электронов по Френкелю

Первая работа, в которой был сделан шаг к реабилитации теории Друде, принадлежит Френкелю¹ (1924). Он исходил из боровской модели атома. Металлический пар в нормальном состоянии — это совокупность нейтральных атомов, испытывающих относительно редкие столкновения; электронов проводимости в паре нет. Однако наружные (валентные) электроны в атомах металла связаны с ионными остовами слабее, чем в атомах диэлектриков. По представлениям Бора орбита валентного электрона атома металла имеет форму вытянутого эллипса. При сближении атомов в процессе конденсации средние расстояния соседних атомов становятся порядка или даже меньше, чем диаметр "орбит" валентных электронов. Поэтому они не остаются прочно связанными с определенным остовом. Появляется большая вероятность перехода от одного остова к соседнему и т.д.

Таким образом, валентные электроны при конденсации пара превращаются в "блуждающие" по металлу, которые Френкель и отождествил с электронами проводимости. Он предположил, что каждый из них, освобождаясь от "индивидуальной" опеки отдельного остова, сильнее связывается со всей решеткой (здесь он впервые правильно подошел к объяснению природы металлической связи). Далее был решен вопрос о скорости блуждающих электронов. В изолированных атомах скорость валентных электронов на орбите порядка 10^8 см/с. При превращении электронов в блуждающие эта скорость не уменьшается, а даже увеличивается примерно на 10 — 15%. По Френкелю, это следует из теоремы вириала классической механики², согласно которой в системе частиц с кулоновскими силами связи имеет место соотношение

$$2\mathcal{E}_{\text{кин}} = \mathcal{E}_{\text{пот}}, \quad (3.17)$$

где $\mathcal{E}_{\text{кин}}$ и $\mathcal{E}_{\text{пот}}$ — соответственно, средние значения кинетической и потен-

¹ Френкель Я.И. — Zs. Phys., 1924, Bd . 26, S. 117; ЖРФХО: Сер. физ., 1924, т. 56, с. 505.

² См. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. — М.: Наука, 1973.

циальной энергии системы. Полная энергия $\mathcal{E}_{\text{полн}}$ равна

$$\mathcal{E}_{\text{полн}} = \mathcal{E}_{\text{кин}} + \mathcal{E}_{\text{пот}} = -\mathcal{E}_{\text{кин}}. \quad (3.18)$$

При конденсации пара полная отрицательная энергия связи увеличивается по абсолютной величине на скрытую теплоту возгонки $|\eta|$:

$$|\mathcal{E}_{\text{полн}}|_{\text{крист}} = |\mathcal{E}_{\text{полн}}|_{\text{пар}} + |\eta|. \quad (3.19)$$

По (3.18) на такую же величину возрастает $|\mathcal{E}_{\text{кин}}|_{\text{крист}}$. Порядок величины этого возрастания на атом оцениваем так: величина $|\eta|$, на моль металла порядка 20–40 ккал/моль · К, на один атом имеем $|\eta|/N_A$ и получаем ~ 1 эВ. Кинетическая энергия валентного электрона в атоме равна 7 эВ. Отсюда и следует, что скорость блуждающих электронов на $\sim 15\%$ выше, чем скорость валентного электрона атома, т.е. тоже $\sim 10^8$ см/с, как это уже принималось при расчете $\bar{l}$ в табл. 3.1.

Важнейший результат теории Френкеля — ликвидация "катастрофы" с теплоемкостью. Блуждающие электроны уже при рождении и при 0 К оказываются эффективно нагретыми до $10^4 - 10^5$ К, и поэтому нагрев металла до ~ 300 К меняет их энергию всего лишь на несколько процентов. Эти электроны не участвуют активно в тепловом движении внутри металла и не влияют заметно на его теплоемкость. При $T \gg \theta_D$ металлы, как и диэлектрики, подчиняются закону Дюлонга и Пти, а при $T \ll \theta_D$ — закону Дебая, кроме самых низких температур (см. ниже).

Исходя из картины блуждающих электронов, Френкель вывел все формулы теории Друде. В силу взаимодействия, движения блуждающих электронов связаны — место, освобождаемое одним из них, замещается другим, так что их плотность остается постоянной. Однако Френкель не рассматривал многоэлектронную задачу и заменил ее одноэлектронным приближением, рассматривая траекторию движения одного электрона по гигантской молекуле — кристаллу в виде одной квантованной орбиты, что справедливо лишь при 0 К. Нарушения правильности решетки, например из-за тепловых колебаний при $T > 0$ К, "ломают" орбиту блуждающего электрона на участки, в среднем дающие свободный пробег $\bar{l}$. Причиной конечности σ и κ и являются нарушения идеальности кристалла. Френкелю удалось получить правильную зависимость $\sigma(T)$ при высоких T и правильную оценку величины σ (10^5 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$). При этом, в отличие от теории Друде, влияние поля сводится, в основном, к изменению вероятности элементарных перемещений по различным направлениям, а не к появлению добавочной скорости на длине свободного пробега.

Основная идея Френкеля о том, что скорости электронов в металлах порядка внутриатомных, полностью сохраняет свое значение. Более точное и полное количественное описание свойств металлов дано в модели квантового газа Ферми — Дирака.

§ 3.5. Применение квантовой статистики Ферми – Дирака к газу электронов проводимости

Рассмотрим систему N электронов проводимости как свободный газ. Это означает, что электроны двигаются внутри металла — потенциального ящика (см. рис. 3.4) с прямоугольным потенциальным барьером (точный вид барьера пока нам не важен). Тогда движение электрона определяется уравнением Шредингера

$$\Delta \psi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon + U) \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.20)$$

и граничными условиями на поверхности металла. Задача будет решаться в нерелятивистском приближении, поэтому в (3.20) спин не входит, но само существование спина, как это отмечалось выше, надо учитывать для правильного решения многоэлектронной задачи (см. ниже). Волновая функция электрона с импульсом $\mathbf{p}$ и спиновым квантовым числом σ (равным $\pm 1/2$) зависит от пространственных координат $\mathbf{r}$ (x, y, z) и проекции спина s . Из (3.20) (при $U = \text{const}$) зависимость волновой функции от координат имеет вид плоской волны $\exp i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, где $\mathbf{k}$ — волновой вектор, связанный с $\mathbf{p}$ соотношением

$$\hbar \mathbf{k} = \mathbf{p}. \quad (3.21)$$

Координатная функция умножается на спиновую $\varphi_\sigma(s)$ (вид ее здесь не важен), и полная волновая функция имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}, s) = \alpha \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \varphi_\sigma(s), \quad (3.22)$$

где α — нормировочный фактор. Энергетический спектр в данном случае имеет вид квадратичного закона дисперсии

$$\epsilon = p^2/2m^* = m^* v^2/2; \quad (3.23)$$

звездочка у массы m^* указывает, что априори масса электрона проводимости может отличаться от массы свободного электрона (фермиевская квазичастица). Наша задача обладает квазинепрерывным спектром энергии. Импульс $\mathbf{p}$ изменяется квазинепрерывно, ибо $k_x = \pi \kappa_x/L_x$, $k_y = \pi \kappa_y/L_y$, $k_z = \pi \kappa_z/L_z$, где L_x, L_y, L_z — ребра потенциального ящика, равные произведению $N^{1/3} d$, а $\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (см. по аналогии определение вектора $\mathbf{q}$ в (2.14) и (2.15)). В конечном кристалле спектр (2.23) дискретный. Однако при размерах тела, больших по сравнению с параметром

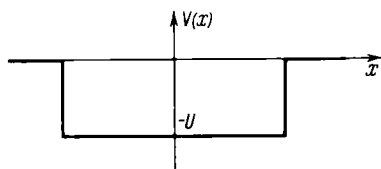


Рис. 3.4. Прямоугольный потенциальный ящик для электронов в металле.

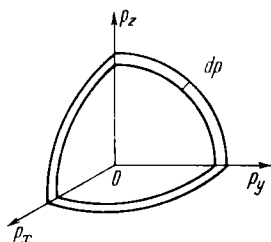


Рис. 3.5. К расчету степени вырождения фермиевского газа $g(\epsilon)$.

решетки ($L \gg d$), расстояния между соседними уровнями очень малы и спектр практически непрерывен. Отклонения будут наблюдаться для очень мелких частиц¹, когда $L \gtrsim d$.

Данная задача также обладает высокой степенью вырождения: каждому значению энергии ϵ , зависящей от модуля вектора p по (3.23), отвечает множество волновых функций (3.22), зависящих и от направления вектора p . Поэтому сначала надо определить *степень вырождения* $g(\epsilon)$. Для этого подсчитаем число состояний, в которых электроны обладают значением импульса в пределах от p до $p + dp$ при всех возможных направлениях вектора p . Этим состояниям в p -пространстве соответствует совокупность фазовых точек, заполняющих шаровой слой объема $4\pi p^2 dp$ (рис. 3.5), который, в силу (3.23), равен

$$2^{5/2} \pi m^{*3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (3.24)$$

Чтобы найти $g(\epsilon)$, нужно разделить этот объем элементарной фазовой ячейки $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$, определяемый из соотношения неопределенностей Гейзенберга

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \sim h^3. \quad (3.25)$$

Величина $\Delta x \Delta y \Delta z$ в (3.25) дает точность локализации электрона в обычном пространстве. В данном случае она равна объему металла V , ибо существенно лишь, что электрон находится в нем. Тогда точность определения импульса — величина фазовой ячейки в p -пространстве, по (3.25), равна²

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \approx h^3/V. \quad (3.26)$$

Умножая частное от деления (3.24) на (3.26) на двойку для учета спинowego вырождения (в отсутствие магнитного поля и спиновых сил), будем иметь

$$g(\epsilon) = \frac{1}{h^3} 4\pi(2m^*)^{3/2} V \epsilon^{1/2} \equiv C \epsilon^{1/2}. \quad (3.27)$$

Для нахождения функции распределения $f(\epsilon)$ электронов по состояниям с различными ϵ надо степень вырождения (плотность состояний) умножить на статистическую величину — среднее от числа заполнения состояний с различными ϵ — $\overline{n(\epsilon)}$. Эта величина в квантовой статистике Ферми — Дирака равна

$$\overline{n(\epsilon)} = [\exp((\epsilon - \zeta)/k_B T) + 1]^{-1}, \quad (3.28)$$

где $\zeta(T)$ — химический потенциал электронного газа. Таким образом, функция $f(\epsilon)$ при квадратичном законе дисперсии (3.23) имеет вид

$$f(\epsilon) = g(\epsilon) \overline{n(\epsilon)} = 4\pi(2m^*)^{3/2} \times \\ \times V h^{-3} \exp [(\epsilon - \zeta)/k_B T + 1]^{-1} \epsilon^{1/2}. \quad (3.29)$$

Химический потенциал $\zeta(T)$ определяется из условия постоянства полного

¹ Frölich H. — Physica, 1937, v. 6, p. 406.

² Такой вывод объема элементарной ячейки фазового пространства не может гарантировать правильных численных коэффициентов, однако прямой подсчет числа состояний, как в гл. 2, приведет в точности к (3.27).

числа частиц

$$N = \int_0^{\infty} f(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.30)$$

В отличие от классической статистики, уравнение (3.30) является интегральным и в общем случае не решается. Поэтому ниже рассматриваются предельные случаи, не требующие привлечения сложного математического аппарата.

3.5.1. Случай $T = 0$ К

Это основное состояние газа с наименьшей энергией. В классической статистике при этом все электроны собрались бы в ячейке p -пространства с $\epsilon = 0$. Однако в статистике Ферми – Дирака это запрещено принципом Паули, и электроны лишь наиболее плотно заполняют ячейки p -пространства вокруг точки $\epsilon = 0$, чтобы их суммарная энергия $\mathcal{E}$ была минимальной. Заполненный таким образом электронами объем при квадратичном законе дисперсии (3.23) имеет вид сферы с изоэнергетической сферической поверхностью, называемой *поверхностью Ферми* (при произвольном законе дисперсии форма поверхности может сколько угодно отличаться от сферы) и с максимальной граничной энергией $\epsilon_{0\max}$ – энергией Ферми ϵ_F . Величина ϵ_F определяется плотностью электронов

$$n = N/V. \quad (3.31)$$

Действительно, объем сферы Ферми, занятый N электронами по два в ячейке (3.26) из-за спинового вырождения, равен $(4\pi/3)p_{0\max}^3$, где $p_{0\max}$ – наибольшая величина импульса электрона при $T=0$ К – импульс Ферми p_F . Частное от деления этого объема на объем ячейки (3.26) равно

$$4\pi V p_F^3 / 3h^3 = N/2. \quad (3.32)$$

В силу (3.31) и (3.32), получим

$$\begin{aligned} p_F &= h (3n/8\pi)^{1/3} = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad k_F = p_F/\hbar = (3\pi^2 n)^{1/3}, \\ \epsilon_F &= p_F^2/2m^* = (\hbar^2/2m^*) (3n/8\pi)^{2/3} = (\hbar^2/2m^*) (3\pi^2 n)^{2/3}, \end{aligned} \quad (3.33)$$

или

$$n = (8\pi/3) (p_F/\hbar)^3 = (8\pi/3) [(2m^*)^{3/2}/\hbar^3] \epsilon_F^{3/2}, \quad (3.34)$$

и для скорости Ферми v_F

$$v_F = p_F/m^* = (\hbar/m^*) (3n/8\pi)^{1/3} = (\hbar/m^*) (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (3.35)$$

Таблица 3.2

Численные значения скорости v_F , импульса p_F и энергии $\epsilon_F = \xi_0$ на поверхностях Ферми нормальных одновалентных металлов

Элементы	Li	Na	K	Cu	Ag	Au
v_F , см · с ⁻¹ · 10 ⁸	1,28	1,04	0,84	1,58	1,31	1,39
p_F , г · см · с ⁻¹ · 10 ¹⁹	1,17	0,95	0,77	1,44	1,20	1,27
$\epsilon_F = \xi_0$, эрг · 10 ¹²	7,6	5,0	3,3	11,37	8,84	8,9
$\epsilon_F = \xi_0$, эВ	4,74	3,16	2,06	7,10	5,52	5,56

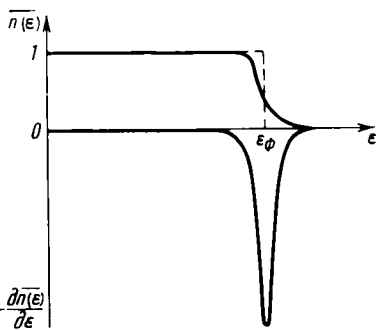


Рис. 3.6. Функция Ферми - Дирака $\overline{n(\epsilon)}$ и ее производная $\frac{d\overline{n(\epsilon)}}{d\epsilon}$ (штриховая линия относится к случаю $T = 0$).

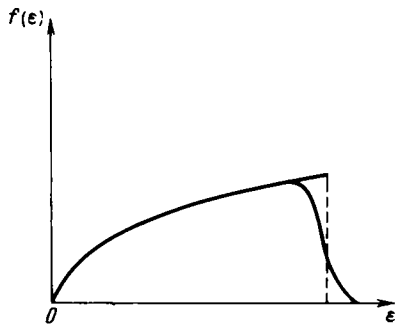


Рис. 3.7. Функция распределения $f(\epsilon)$ электронов в металле по энергиям (штриховая линия относится к случаю $T = 0$).

Если для n взять значение $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, то для ϵ_F получим величину $\sim 1 \div 10 \text{ эВ}$ (или $10^{12} \div 10^{13} \text{ эрг}$) и для v_F — величину 10^8 см/с . В табл. 3.2 приведены значения v_F , ρ_F и ϵ_F , вычисленные для ряда металлов, откуда видно, что в фермиевском газе уже при 0 К имеются частицы с огромными скоростями и энергиями.

Выясним вид функции $\overline{n(\epsilon)}$ и $f(\epsilon)$ при 0 К. Из (3.28) видно, что $\overline{n(\epsilon)}$ будет существенно зависеть от знака разности $\epsilon - \zeta_0$, где ζ_0 — значение $\zeta(T)$ при 0 К.

$$\text{При } \epsilon < \zeta_0 \lim_{T \rightarrow 0} \exp[(\epsilon - \zeta_0)/k_B T] = 0 \text{ и } \overline{n_0(\epsilon)} = 1,$$

$$\text{при } \epsilon > \zeta_0 \lim_{T \rightarrow 0} \exp[(\epsilon - \zeta_0)/k_B T] = \infty \text{ и } \overline{n_0(\epsilon)} = 0.$$

Таким образом, при $\epsilon = \zeta_0$ показатель степени у $\exp[(\epsilon - \zeta_0)/k_B T]$ меняет знак и $\overline{n_0(\epsilon)}$ скачком изменяется от 1 до 0 (см. рис. 3.6). Разрывную кривую $\overline{n_0(\epsilon)}$ называют *ступенькой Ферми*. Отсюда ясно, что химический потенциал при 0 К совпадает с энергией Ферми

$$\zeta_0 = \epsilon_F \equiv \epsilon_{0\text{max}}. \quad (3.36)$$

Функция распределения $f(\epsilon)$ при 0 К, в силу (3.29), равна (рис. 3.7)

$$f_0(\epsilon) = \begin{cases} 0, & \epsilon > \zeta_0, \\ 4\pi(2m^*)^{3/2} V h^{-3} \epsilon^{1/2}, & \epsilon < \zeta_0. \end{cases} \quad (3.37)$$

Средняя энергия электрона при 0 К

$$\bar{\epsilon}_0 = \int_0^{+\infty} \epsilon f_0(\epsilon) d\epsilon / \int_0^{+\infty} f_0(\epsilon) d\epsilon = 3\zeta_0/5 \equiv 3\epsilon_F/5. \quad (3.38)$$

По классической теории эта величина равна $\bar{\epsilon}_{\text{кл}} = 3k_B T/2$ и при 0 К $\bar{\epsilon}_{\text{кл}} = 0$. Величина (3.38) в классической теории могла быть достигнута лишь при очень высокой T : эффективной температуре вырождения $\theta_{\text{эл}}$ газа при

0 К, определяемой по формуле

$$\epsilon_0 = 3\epsilon_F/5 = 3k_B\theta_{эл}/2. \quad (3.39)$$

Принимая для ζ_0 (см. табл. 3.2) значения $10^{11} \div 10^{12}$ эрг, получим

$$\theta_{эл} = 2\zeta_0/5k_B \approx 10^4 \div 10^5 \text{ К}. \quad (3.40)$$

Итак, благодаря принципу Паули, основное состояние обладает высокой энергией, поэтому квантовый газ электронов эффективно разогрет до

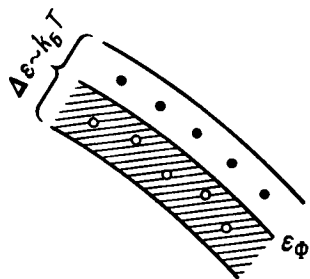


Рис. 3.8. Тепловое размытие поверхности Ферми (темными кружками обозначены электроны, светлыми – дырки).

очень высоких температур вырождения $\theta_{эл}$. Тогда при реальных температурах $T \ll \theta_{эл}$ надо ожидать существенных отклонений в статистическом поведении электронов проводимости от предсказаний классической теории. Классическое поведение их можно ожидать лишь при $T \gtrsim \theta_{эл}$. Однако из (3.40) и (3.33) следует, что если плотность n близка к плотности узлов решетки ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), то $\theta_{эл}$ превосходит не только температуру плавления металла, но и температуру его испарения. Поэтому во всех реальных металлах газ электронов проводимости сильно вырожден. Только при малых плотностях (например, в полупроводниках, где $n \ll 10^{22} \text{ см}^{-3}$) величина $\theta_{эл}$ заметно меньше 10^4 К и электроны проводимости можно иногда описывать по классической теории.

3.5.2. Случай низких температур ($T > 0$ К, но $T \ll \theta_{эл}$)

В этом случае полезно ввести малый безразмерный параметр

$$T/\theta_{эл} \sim k_B T/\zeta_0 \ll 1, \quad (3.41)$$

разложением в ряд по степеням которого пользуются при количественных расчетах. Прежде всего выясним качественно, как изменится вид функции $\bar{n}(\epsilon)$ и $f(\epsilon)$ по сравнению со случаем 0 К (см. рис. 3.6 и 3.7). С ростом T электроны будут занимать ячейки p -пространства вне поверхности Ферми, а под ней останутся свободные места (дырки) (рис. 3.8). Поверхность Ферми начнет "размываться". Ширина слоя размытия ($\Delta\epsilon$ на рис. 3.8) будет относиться к радиусу сферы Ферми так же, как температура T , обуславливающая это размытие, к величине $\theta_{эл}$. Таким образом, при $T > 0$ К на кривых $\bar{n}(\epsilon)$ и $f(\epsilon)$ (рис. 3.6 и 3.7) в месте разрыва при $\epsilon = \zeta_0$ появятся очень резкие, но уже непрерывные спады, называемые "максвелловскими хвостами". При $T > 0$ К из простого анализа формул (3.28) и (3.29) следует, что $\bar{n}(\epsilon)$ и $f(\epsilon)$ при $\epsilon \rightarrow \infty$ всегда стремятся к 0, а при $\epsilon = 0$ величины $\bar{n}(\epsilon) \approx 1$ и $f(\epsilon) \rightarrow 0$ (если $\zeta \gg k_B T$). При $\epsilon = \zeta$ имеем $\exp[(\epsilon - \zeta)/k_B T] = 1$, и следовательно, в точке перегиба на максвелловском хвосте $\bar{n}(\zeta) = 1/2$ и $f(\zeta) = g(\zeta)/2$. Величина $\zeta(T)$ оказывается несколько меньше ζ_0 , как будет показано ниже (см. 3.69)).

По мере приближения T к $\theta_{эл}$ размытие должно возрастать, и в пределе $T \geq \theta_{эл}$ кривые $\overline{n(\epsilon)}$ и $f(\epsilon)$ превращаются в функции классической статистики. Здесь ограничимся лишь случаем сильного вырождения.

Для решения конкретных задач, следуя Френкелю, введем плотность термически возбужденных электронов n_T , находящихся в зоне размытия у поверхности Ферми. Поскольку ширина этой зоны относится к радиусу сферы Ферми как $T/\theta_{эл}$, то

$$n_T \approx nT/\theta_{эл}. \quad (3.42)$$

Функция распределения возбужденных электронов имеет вид максвелловского "хвоста", поэтому к ним можно применять классическую теорию. Проиллюстрируем это на примере теплоемкости вырожденного газа электронов. Для этого в формулу Дюлонга и Пти $C_v^{(кл)} = 3nk_B/2$ вместо плотности n подставим плотность n_T по (3.42). Это даст

$$C_v^{(кв)} = 3n_T k_B = 3nk_B T/2\theta_{эл}. \quad (3.43)$$

Отсюда видно, что в реальных металлах при комнатных температурах (где справедлив закон Дюлонга и Пти) отношение $T/\theta_{эл} \sim 0,01 \div 0,001$ и, следовательно, вклад электронов в теплоемкость составляет $1,0 \div 0,1\%$ от вклада ионов. Тем самым для вырожденного газа Ферми катастрофа с теплоемкостью полностью разрешается¹.

Вернемся к более строгим расчетам, рассмотрим выражение для определения химического потенциала $\zeta(T)$ и энергии $\mathcal{E}(T)$ электронного газа и укажем способ вычисления при условии (3.41). Величину $\zeta(T)$ определим из (3.30)

$$N = C \int_0^{+\infty} d\epsilon \overline{n(\epsilon)} \epsilon^{1/2}. \quad (3.44)$$

Интегрируя по частям, находим

$$N = -(2C/3) \int_0^{+\infty} d\epsilon \epsilon^{3/2} \overline{\partial n(\epsilon)/\partial \epsilon}. \quad (3.45)$$

Для полной энергии газа также имеем

$$\mathcal{E} = C \int_0^{+\infty} d\epsilon \epsilon^{3/2} \overline{n(\epsilon)} = -(2C/5) \int_0^{+\infty} d\epsilon \epsilon^{5/2} \overline{\partial n(\epsilon)/\partial \epsilon}. \quad (3.46)$$

Таким образом, необходимо вычислить типичный интеграл

$$I = C \int_0^{+\infty} d\epsilon \alpha(\epsilon) \overline{\partial n(\epsilon)/\partial \epsilon}, \quad (3.47)$$

где $\alpha(\epsilon)$ — непрерывная функция ϵ . Для удобства введем

$$x = (\epsilon - \zeta)/k_B T. \quad (3.48)$$

Тогда

$$\alpha(\epsilon) \rightarrow \tilde{\alpha}(x)$$

¹ Только электроны с плотностью n_T дают вклад в теплоемкость. Электроны с $\epsilon \lesssim \zeta - k_B T$ не могут увеличить энергию, получив ее от нагревателя, ибо они попали бы в уже занятое состояние, что запрещено принципом Паули.

и (3.47) примет вид

$$I = C \int_{-\xi/k_B T}^{+\infty} dx \tilde{\alpha}(x) \frac{\partial \overline{n(x)}}{\partial x}. \quad (3.49)$$

При сильном вырождении, когда справедливо (3.41), спад кривой $\overline{n(x)}$ вблизи $x = 0$ очень крутой и производная $\partial \overline{n(x)}/\partial x$ близка к δ -функции от x (рис. 3.6) и точно равна ей при 0 К. Это допускает простой способ приближенного вычисления (3.47).

В силу (3.41), нижний предел в (3.49) можно заменить на $-\infty$,

$$I \approx C \int_{-\infty}^{+\infty} dx \tilde{\alpha}(x) \frac{\partial \overline{n(x)}}{\partial x}. \quad (3.50)$$

Предположим, что функцию $\tilde{\alpha}(x)$ можно разложить вблизи $x = 0$ по степеням x :

$$\tilde{\alpha}(x) = \tilde{\alpha}(0) + \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial x} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + \dots \quad (3.51)$$

Подставляя (3.51) в (3.50), имеем

$$I \approx C \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial \overline{n(x)}}{\partial x} \left[\tilde{\alpha}(0) + \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial x} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + \dots \right] = I_0 + I_1 + I_2 + \dots \quad (3.52)$$

Первое слагаемое I_0 в (3.52) можно вычислить при точном нижнем пределе интеграла; оно равно

$$I_0 = C \tilde{\alpha}(0) \int_{-\xi/k_B T}^{+\infty} dx \frac{\partial \overline{n(x)}}{\partial x} \approx -C \tilde{\alpha}(0). \quad (3.53)$$

Второе слагаемое в (3.52) равно нулю из-за нечетности функции $\partial \overline{n(x)}/\partial x$. Действительно, в силу (3.28) и (3.48) имеем

$$\frac{\partial \overline{n(x)}}{\partial x} = -e^x / (e^x + 1)^2 = -e^{-x} / (e^{-x} + 1)^2 = -\frac{\partial \overline{n(-x)}}{\partial (-x)}. \quad (3.54)$$

Третий член в (3.52) имеет вид

$$I_2 = -C \left(\frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial x^2} \right)_0 \int_0^{+\infty} dx x^2 e^{-x} / (e^{-x} + 1)^2. \quad (3.55)$$

Разложим знаменатель подынтегральной функции в ряд по степеням e^{-x} и проинтегрируем его почленно. Это даст

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dx x^2 e^{-x} / (e^{-x} + 1)^2 &= \int_0^{+\infty} dx x^2 (e^{-x} - 2e^{-2x} + 3e^{-3x} - \dots) = \\ &= 2 \left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \dots \right) = \frac{\pi^2}{6}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Здесь использовано, что $\int_0^{+\infty} dx x^n e^{-mx} = n! / m^{n+2}$

для $n = 2$ и сумма знакопеременного ряда

$$\sum_{k=1}^{+\infty} (-1)^{k+1} k^{-2} = \pi^2/12.$$

Подставляя (3.56) в (3.55), находим

$$I_2 = -(\pi^2/6) C (\partial^2 \tilde{\alpha} / \partial x^2)_0. \quad (3.57)$$

Складывая (3.53) в (3.57) и переходя от $\tilde{\alpha}(x)$ к $\alpha(\epsilon)$, имеем

$$I \approx -C \left\{ \alpha(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} \frac{\partial^2 \alpha(\epsilon)}{\partial \epsilon^2} \bigg|_{\epsilon=\zeta} (k_B T)^2 \right\}. \quad (3.58)$$

Быстрота сходимости (3.58) определяется близостью производной $-\partial \overline{n}(\epsilon)/\partial \epsilon$ к δ -функции. Нулевой член разложения (3.52) получается, если положить $-\partial \overline{n}(\epsilon)/\partial \epsilon = \delta(\epsilon - \zeta)$, а следующие члены учитывают поправку на конечную "ширину" функции $-\partial \overline{n}(\epsilon)/\partial \epsilon$. Поэтому при условии сильного вырождения (3.41) в нулевом приближении все статистические параметры газа Ферми можно вычислять, если функцию распределения $\overline{n}(\epsilon)$ заменить ступенькой Ферми, а $-\partial \overline{n}(\epsilon)/\partial \epsilon$ считать δ -функцией.

Используя (3.58), вычислим $\zeta(T)$ и $\mathcal{E}(T)$ по (3.35) и (3.46). В этих случаях соответственно имеем $\alpha(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$ и $\alpha(\epsilon) = \epsilon^{5/2}$. Подставляя эти выражения в (3.58), находим

$$N \approx {}^{2/3} C \zeta^{3/2} [1 + (\pi^2/8)(k_B T/\zeta)^2], \quad (3.59)$$

$$\mathcal{E} \approx {}^{2/5} C \zeta^{5/2} [1 + (5\pi^2/8)(k_B T/\zeta)^2]. \quad (3.60)$$

Так как $k_B T \ll \zeta$, то вторые слагаемые в (3.59) и (3.60) малы, что оправдывает приближение (3.52). Из сравнения (3.60) с (3.59) видно, что с точностью до членов $\sim (k_B T/\zeta)^4$

$$\mathcal{E} \approx {}^{3/5} N \zeta [1 + (\pi^2/2)(k_B T/\zeta)^2]. \quad (3.61)$$

Для вычисления $\zeta(T)$ используем (3.36) и (3.33), что дает, вместе с (3.59),

$$N = {}^{2/3} C \zeta_0^{3/2} \approx {}^{2/3} C \zeta^{3/2} [1 + (\pi^2/8)(k_B T/\zeta)^2] \quad (3.62)$$

или

$$\zeta = \zeta_0 [1 - (\pi^2/12)(k_B T/\zeta_0)^2]. \quad (3.63)$$

Из (3.63) видно, что точка наиболее крутого "спада" функции $\overline{n}(\epsilon)$ (где $\overline{n}(\epsilon) = 1/2$) при сильном вырождении с ростом T слабо смещается к началу координат от энергии Ферми ζ_0 , т.е. $\zeta(T)$ мало отличается от ζ_0 , как это и предполагалось выше. В силу (3.63) и (3.61), средняя энергия электрона проводимости при $T > 0$ К (но при $k_B T \ll \zeta_0$) равна

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= {}^{3/5} \zeta_0 [1 + (5\pi^2/12)(k_B T/\zeta_0)^2] = \\ &= \bar{\epsilon}_0 [1 + (5\pi^2/12)(k_B T/\zeta_0)^2] = \bar{\epsilon}_0 + \gamma' T^2/2, \end{aligned} \quad (3.64)$$

где

$$\gamma' = \pi^2 k_B^2 / 2 \zeta_0. \quad (3.65)$$

Полученные результаты можно обобщить на случай произвольного за-

кона дисперсии $\epsilon(p)$. Тогда функция $g(\epsilon)$ имеет произвольный вид; вместо (3.44) – (3.46) будем иметь

$$N = \int_0^{+\infty} g(\epsilon) \overline{n(\epsilon)} d\epsilon = - \int_0^{+\infty} \left[\int_0^{\epsilon} g(x) dx \right] \left(\frac{\partial \overline{n(\epsilon)}}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon, \quad (3.66)$$

$$\mathcal{E} = \int_0^{+\infty} \epsilon g(\epsilon) \overline{n(\epsilon)} d\epsilon = - \int_0^{+\infty} \left[\int_0^{\epsilon} g(x) x dx \right] \left(\frac{\partial \overline{n(\epsilon)}}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon. \quad (3.67)$$

В силу (3.49) и (3.58) приближенно получим вместо (3.59) и (3.60)

$$N = \int_0^{\zeta} d\epsilon g(\epsilon) + (\pi^2/6)(k_B T)^2 g'(\zeta), \quad (3.68)$$

$$\mathcal{E} = \int_0^{\zeta} d\epsilon \epsilon g(\epsilon) + (\pi^2/6)(k_B T)^2 [\zeta g'(\zeta) + g(\zeta)], \quad (3.69)$$

где $g'(\zeta)$ – производная $dg(\epsilon)/d\epsilon$ при $\epsilon = \zeta$.

Записывая ζ в виде $\zeta = \zeta_0 + \delta\zeta$ ($|\delta\zeta| \ll \zeta_0$) и разлагая (3.68), (3.69) по $\delta\zeta$, найдем аналогично (3.63), (3.64)

$$\zeta = \zeta_0 - (\pi^2/6)(k_B T)^2 g'(\zeta_0)/g(\zeta_0), \quad (3.70)$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{T=0} + \gamma \frac{T^2}{2}, \quad (3.71)$$

где

$$\gamma = \pi^2 k_B^2 g(\zeta_0)/3. \quad (3.72)$$

Электронная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = \partial \mathcal{E} / \partial T = \gamma T, \quad (3.73)$$

что является более точным по сравнению с формулой (3.43). Измерение теплоемкости металлов при низких температурах дает возможность непосредственно определить очень важную характеристику – плотность состояний на уровне Ферми $g(\zeta_0)$.

При $T = 0$ для модели свободных электронов энергия равна (см. (3.61), (3.33))

$$\mathcal{E} = 3N\zeta_0/5 = (3h^2 N/10m^*) (3N/8\pi V)^{2/3}. \quad (3.74)$$

Давление Ферми газа при $T = 0$ определяется формулой

$$p_0 = -\partial \mathcal{E} / \partial V = 2\mathcal{E}/3V = \frac{2}{5} n\zeta_0/5. \quad (3.75)$$

Численная оценка при $n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и $\zeta_0 \sim 10^{-11} \text{ эрг}$ дает $p_0 \sim 10^{11} \text{ дин/см}^2 \sim 10^5 \text{ атм}$. Такое огромное давление обусловлено высокой плотностью электронов. Можно легко понять, почему они не разлетаются через поверхность кристалла, "прочность" которой имеет, как на это указал впервые Френкель, электрическую природу. Отрицательно заряженный электрон, покидая металл, испытывает притяжение положительного заряда ионной решетки. Эта сила приближенно оценивается кулоновским притяжением электрона его положительным электри-

ческим изображением (см. (3.146)). При малых расстояниях от поверхности эта сила очень большая, и у поверхности возникает высокий потенциальный барьер, способный выдержать большое давление электронов.

3.5.3. Атомный объем, сжимаемость и прочность металлов

Рассмотрим подробнее природу этого барьера, обеспечивающего устойчивость металла. Взаимодействие электрона и его изображения создаст отрицательное давление, при равновесии компенсирующее положительное давление (3.75). Потенциальная энергия электрона относительно иона равна

$$\epsilon_{\text{пот}} = -\alpha' e^2 / r, \quad (3.76)$$

где α' — численная постоянная ~ 1 , а r — среднее расстояние между электроном и ближайшим ионом, вычисляемое через плотность электронов

$$r \approx \beta n^{-1/3}, \quad (3.77)$$

где численный коэффициент $\beta \sim 1$ определяется типом кристалла. Подставляя (3.77) в (3.76), находим

$$\epsilon_{\text{пот}} = -\alpha e^2 n^{1/3} \quad (\alpha = \alpha' / \beta).$$

Подставляя n из (3.31), получаем для потенциальной энергии

$$\mathcal{E}_{\text{пот}} = N \epsilon_{\text{пот}} = -\alpha e^2 N^{4/3} V^{-1/3} \quad (3.78)$$

Отрицательное давление p_- равно

$$p_- = -\partial \mathcal{E}_{\text{пот}} / \partial V = -\alpha N^{4/3} e^2 / 3 V^{1/3} = -\alpha e^2 \pi^{1/3} / 3. \quad (3.79)$$

При равновесии сумма p_- и p_0 из (3.75) равна нулю:

$$p = p_- + p_0 = 0, \quad (3.80)$$

откуда, в силу (3.79), (3.75) и (3.36), получаем

$$r_{\text{ат}} \approx n^{-1/3} \approx (3/10) (3/8\pi)^{2/3} (h^2 / m e^2) \sim 10^{-8} \text{ см.} \quad (3.81)$$

Эта величина очень близка к величине радиуса первой электронной орбиты атома водорода $h^2 / 4\pi^2 m e^2$. Этот элементарный расчет показал, что нулевая кинетическая энергия вырожденного электронного газа и обусловленное ею положительное давление (3.75) имеют разумный динамический смысл и дают правильную оценку атомного объема в металле.

Вычислим теперь *сжимаемость* металла. Заметим, что (3.80), в силу (3.75) и (3.79), есть условие минимума полной энергии кристалла:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dr} = \frac{d}{dr} (\mathcal{E}_{\text{пот}} + \mathcal{E}_{\text{кин}}) = 0. \quad (3.82)$$

Согласно (3.78), (3.77) и (3.75),

$$\mathcal{E} = -A/r + B/r^2, \quad (3.83)$$

где $A = \alpha e^2 N$, $B = \beta h^2 N / 2m$.

Если металл сжат или растянут внешним давлением, то его энергия $\mathcal{E}$ увели-

чивается по сравнению с $\mathcal{E}_0$ в отсутствие давления. При малых деформациях

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}_0 \approx \frac{1}{2} (\partial^2 \mathcal{E} / \partial r^2)_0 (r - r_0)^2, \quad (3.84)$$

где r и r_0 — атомные радиусы деформированного и недеформированного кристаллов. Линейный по $(r - r_0)$ член разложения отсутствует, в силу условия (3.82), а членами выше второго порядка пренебрегаем. Заменим атомные радиусы r и r_0 через объем металла:

$$V_0 = \beta^3 N r_0^3, \quad V = \beta^3 N r^3, \quad \beta^3 \sim 1. \quad (3.85)$$

Это дает, вместо (3.84),

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}_0 \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial r^2} \right)_0 \frac{\beta^6 (V - V_0)^2}{9 N^2 r_0^4}.$$

В силу (3.82) и (3.83), имеем

$$(\partial^2 \mathcal{E} / \partial r^2)_0 = -2A/r_0^3 + 6B/r_0^4 = A/r_0^3$$

и, следовательно,

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}_0 = (A\beta^6/2) (V - V_0)^2 / 9 N^2 r_0^7. \quad (3.86)$$

Энергию упругого деформированного тела обычно записывают так:

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}_0 = (K/2) (V - V_0)^2 / V_0, \quad (3.87)$$

где K — модуль всестороннего сжатия. Сравнивая (3.86) с (3.87) и принимая во внимание (3.82) и (3.83), находим статистическое определение модуля всестороннего сжатия

$$K = A\beta^6 V_0 / 9 N^2 r_0^7 = \alpha e^2 N / 9 V_0 r_0 = 2\mathcal{E} / 9 V_0; \quad (3.88)$$

здесь мы использовали теорему вириала (3.18). Из (3.88) легко оценить порядок величины модуля K . Подставляя $N/V_0 \sim (1/3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $e \sim 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЕ}$, $\alpha \sim (1/3)$, получаем $K_{\text{теор}} \sim 10^{10} \div 10^{11} \text{ эрг/см}^3 \approx 10^4 \div 10^5 \text{ атм}$. Для щелочных металлов опыт дает $K_{\text{Na}} \approx 0,6 \cdot 10^5 \text{ атм}$, $K_{\text{K}} \approx 0,3 \cdot 10^5 \text{ атм}$ и $K_{\text{Li}} \approx 1,1 \cdot 10^5 \text{ атм}$. Таким образом, согласие теории и опыта вполне хорошее. Произведем далее оценку прочности металла по Френкелю, т.е. определим максимальное давление p_- , которое металл может выдержать без разрушения. Условие максимума имеет вид $dp/dV = 0$ или, в силу того, что $p = -d\mathcal{E}/dV$, $d^2 \mathcal{E}/dV^2 = 0$. Согласно (3.83) и (3.85) имеем

$$\frac{d^2 \mathcal{E}}{dV^2} = \frac{d}{dV} \left(\frac{d\mathcal{E}}{dr} \frac{dr}{dV} \right) = \frac{d}{dV} \left[\left(\frac{A}{r^2} - \frac{2B}{r^3} \right) \frac{\beta^3}{3r^2 N} \right] = 0,$$

откуда находим

$$B = 2A r_{\text{max}} / 5, \quad (3.89)$$

где r_{max} — наибольший достижимый радиус атомного объема, соответствующий максимально возможному отрицательному давлению $p_{-\text{max}}$, после которого наступает разрушение металла. По определению,

$$p = -d\mathcal{E}/dV = -(\beta^3/3r^2 N) (d\mathcal{E}/dr),$$

или в силу (3.83),

$$p = -(A/r^2 - 2B/r^3)(\beta^3/3r^2N). \quad (3.90)$$

Подставляя в (3.90) B из (3.89) и A из (3.83), находим

$$p_{\text{max}} = -A\beta^3/15Nr_{\text{max}}^4 = -\alpha\beta^3e^2/15r_{\text{max}}^4. \quad (3.91)$$

Полагая $\alpha\beta^3/15 \sim 1$, $e \approx 4,8 \cdot 10^{-10}$ СГСЕ и $r_{\text{max}} \approx 10^{-8}$ см, получаем оценочное значение $p_{\text{max}} \sim 10^{11}$ дин/см² $\sim 10^5$ атм. Из опыта известно, что фактическая прочность металлов в сотни раз меньше этого теоретического предела. Это объясняется тем, что практически невозможно осуществить однородное всестороннее растяжение, в образце неизбежно возникают области перенапряжения, и, как впервые указал Иоффе А.Ф., наличие дефектов на поверхности, в силу концентрации напряжений около них, приводит к эффективному снижению прочности образца. Поэтому оценку (3.91) можно рассматривать как верхний предел прочности металла.

3.5.4. Парамагнетизм вырожденного электронного газа (теория Дорфмана – Паули)

Все металлы и сплавы обладают магнитными свойствами. Различают два класса: металлы и сплавы, в которых ни при каких условиях в отсутствие внешнего магнитного поля не возникает атомный магнитный порядок (ферро-, антиферро- или ферримагнитный), металлы и сплавы, где такой порядок наблюдается в определенном интервале температур. Второй случай требует, чтобы в составе сплава хотя бы одна компонента была переходным элементом. Рассматривая пока нормальные металлы, ограничимся изучением первого типа металлических магнетиков: слабомагнитных диа- или парамагнетиков.

В табл. 3.3 приведены магнитные восприимчивости нормальных металлов. Из нее видно, что щелочные и щелочноземельные металлы (кроме Be) — парамагнетики. Восприимчивость их мала ($\chi_{\text{пм}} \sim 10^{-6}$) и практически не зависит от температуры. Среди элементов третьей и четвертой групп только алюминий и белое олово — парамагнетики. Другие нормальные металлы — диамагнетики, с небольшой (кроме Bi) восприимчивостью ($|\chi_{\text{дм}}| \sim 10^{-6}$) и с $d\chi_{\text{дм}}/dT \approx 0$.

Здесь возникают вопросы: почему часть металлов — парамагнетики, а часть — диамагнетики и почему их восприимчивость практически не зависит от температуры.

Свободный электрон, обладая собственным механическим моментом — спином и одновременно электрическим зарядом, должен обладать и магнитным моментом $\mu_{\text{эл}}$. В релятивистской квантовой механике доказано, что спиновый магнитный момент свободного электрона равен магнетону Бора

$$\mu_B = |e| \hbar / 2mc. \quad (3.92)$$

Если бы электроны проводимости подчинялись законам классической статистики, то их парамагнетизм был бы похож на парамагнетизм обычных газов. В частности, температурная зависимость восприимчивости газа плотности n подчинялась бы закону Кюри

$$\chi_{\text{пм}}(T) = n\mu_B^2/k_B T. \quad (3.93)$$

Таблица 3.3

Атомные (χ_A) и удельные (χ) магнитные восприимчивости слабомагнитных (диа- и парамагнитных) нормальных металлов при $T \approx 300$ К

Элемент	Плотность $\rho \cdot \text{см}^{-3}$	$\chi_A \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$	Элемент	Плотность $\rho \cdot \text{см}^{-3}$	$\chi_A \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$
Li	0,534	+24,6	+1,89	Zn	7,131	-11,4	-1,24
Na	0,9725	+16,1	+0,68	Cd	8,65	-19,7	-1,52
K	0,862	+21,35	+0,47	Hg	13,6902	-33,3	-2,25
Rb	1,532	+18,2	+0,33	Al	2,70	+16,7	+1,67
Cs	1,90	+29,9	+0,42	Ga	5,91	-21,7	-1,84
Be	1,8477	-9,02	-1,83	In	7,31	-12,6	-0,8
Mg	1,74	+13,25	+0,95	α -Fe	11,85	-58,0	-3,37
Ca	1,54	+44,0	+1,7	Sn белое	7,2984	+4,5	+0,276
Sr	2,63	+91,2	+2,65	Sn серое	5,8466	-3,7	-0,184
Ba	3,65	+20,4	+0,56	Pb	11,3415	-24,86	-1,36
Cu	8,96	-5,41	-0,76	Bi	9,80	-284,0	-13,0
Ag	10,5034	-21,56	-2,1				
Au	19,32	-29,59	-2,9				

Тройка в знаменателе (3.93) отсутствует, ибо спиновый магнитный момент может иметь только две проекции на направления поля, а не всевозможные, как это допускает классическая теория.

При объяснении магнитных свойств нормальных металлов следует учитывать, что "поставщиками" магнетизма в них являются решетка ионных остовов и коллективизированные электроны (вкладом ядерных магнитных моментов из-за их малости можно пренебречь). Наиболее простым является случай щелочных металлов, у которых электронные оболочки ионных остовов тождественны замкнутым оболочкам атомов инертных газов, обладающих слабым диамагнетизмом. Поэтому наблюдаемый парамагнетизм этих металлов обусловлен парамагнетизмом электронов проводимости, т.е. $\chi_{\text{пм}}^{\text{набл}} = \chi_{\text{пм}}^{\text{эл}} - |\chi_{\text{дм}}^{\text{ион}}|$. То же самое имеет место и для щелочноземельных металлов (кроме Be), для Al и β = Sn. Во всех же остальных случаях $|\chi_{\text{дм}}^{\text{ион}}| > \chi_{\text{пм}}^{\text{эл}}$, и поэтому эти металлы диамагнитны (на самом деле иногда диамагнетизм может быть связан и с электронами проводимости, например, для Bi, см. 3.5.5). На это впервые обратил внимание Я.Г. Дорфман (1924), указавший также на другой факт: если сравнить наблюдаемую атомную восприимчивость нормальных диамагнитных металлов с восприимчивостью их ионов, полученную, например, на солях, содержащих эти ионы, или их растворах, то всегда $|\chi_{\text{дм}}^{\text{мет}}| < |\chi_{\text{дм}}^{\text{ион}}|$. Так, например, для меди, серебра и золота имеем

Элемент	Cu	Ag	Au
$\chi_{\text{дм}}^{\text{мет}}, 10^6$	-5,41	-21,56	-29,59
$\chi_{\text{дм}}^{\text{ион}}, 10^6$	-18,0	-31,0	-45,8

Исходя из этого, Дорфман пришел к выводу, что электроны проводимости обладают парамагнетизмом, который и уменьшает диамагнитную воспри-

имчивость при переходе от ионов к металлам. Поскольку $\chi_{\text{дм}}^{\text{мет}}$, как правило, не зависит от T , то, по Дорфману, не должен зависеть от T и парамагнетизм электронов проводимости. Таким образом, отсутствие зависимости типа (3.93) для всех нормальных пара- и диамагнитных металлов оказалось одним из самых убедительных доказательств неприменимости классической физики к объяснению свойств электронов в металле. Можно считать, что работы по объяснению не зависящего от температуры пара- и диамагнетизма нормальных металлов (Я.Г. Дорфман, В. Паули, Я.И. Френкель, Л.Д. Ландау) положили начало не только квантовой теории магнитных свойств этих веществ, но и вообще всей современной квантовой (электронной) теории твердых тел.

Вначале рассмотрим простейший случай парамагнетизма фермиевского газа электронов. Такое рассмотрение будет законным, если $\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}} \gg |\chi_{\text{дм}}^{\text{ион}}|$ и можно пренебречь диамагнетизмом самих электронов. Эти условия лучше всего выполняются для щелочных металлов.

В отсутствие внешнего магнитного поля суммарный магнитный момент ферми-газа при 0 К равен нулю из-за полной компенсации спинов электронов. Это пример того, что принцип Паули в системе фермионов приводит к существенной зависимости их энергии от магнитного момента, даже без учета магнитных сил. Ниже мы увидим, что эта зависимость появляется даже при учете электростатического взаимодействия электронов, что позволяет объяснить ферро- и антиферромагнетизм (см. гл. 5).

Для намагничивания сильно вырожденного электронного газа магнитное поле вынуждено перемещать электроны из ячеек с энергией $\epsilon < \xi_0$ в ячейки с $\epsilon > \xi_0$. Энергетическое влияние поля определяется величиной $\mu_B H$; при полях $H \approx 10^4$ Э она будет $\sim 10^{-16}$ эрг, что гораздо меньше $\xi_0 \sim 10^{-12}$ эрг.

Поэтому, в основном, перераспределение электронов под действием поля происходит в зоне теплового размытия шириной $\sim k_B T$ вблизи уровня Ферми. Для оценки парамагнитной восприимчивости можно пользоваться, по Френкелю, классической формулой (3.93), но для термически возбужденных электронов. В силу (3.42),

$$\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}} = n_T \mu_B^2 / k_B T = n \mu_B^2 / k_B \theta_{\text{эл}}. \quad (3.94)$$

В этом приближении сразу объясняется температурная независимость парамагнетизма электронного газа. Кроме того, из (3.94) получаем численную оценку $\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}} \sim 10^{-6} \div 10^{-7}$, совпадающую с данными табл. 3.3. Лишь при очень высоких температурах ($T \gtrsim \theta_{\text{эл}}$) электронный газ будет вести себя как классический по формуле (3.93). Поскольку $\theta_{\text{эл}}$ выше, чем температура испарения металлов, классический парамагнетизм в обычных металлах практически ненаблюдаем. Исключением могут быть лишь немногочисленные плохие металлы с малой плотностью электронов проводимости и более низкой $\theta_{\text{эл}}$. Напомним здесь, что речь идет исключительно о *непереходных* металлах.

Рассмотрим теперь изменения, происходящие с фермиевским распределением под влиянием поля. При $H = 0$ и при квадратичном законе дисперсии плотность состояний $g^0(\epsilon)$ имеет вид параболы. Можно ввести плотность состояний отдельно для электронов с "правыми" и "левыми" проекциями спина (иногда также говорят о спинах, направленных "вверх"

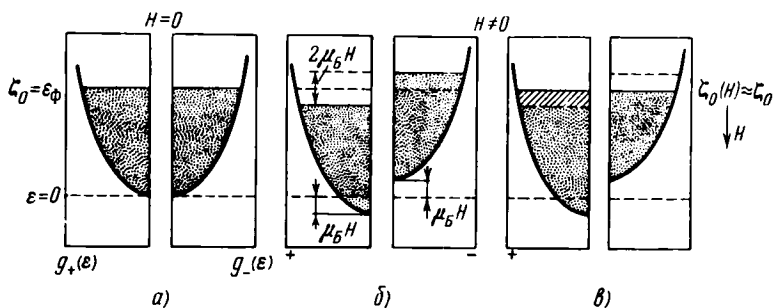


Рис. 3.9. Плотность состояний для электронов в металле с проекциями спинов вверх и вниз: без магнитного поля (а); в магнитном поле после раздвижки подполос (б); после установления нового равновесия в поле (в).

или "вниз") $g_+(\epsilon)$ и $g_-(\epsilon)$; эти функции также будут иметь вид парабол (рис. 3.9, а):

$$g_+(\epsilon) = g_-(\epsilon) = \frac{1}{2} g(\epsilon). \quad (3.95)$$

После включения поля подполоса с правыми спинами сместится вдоль оси ϵ вниз на величину $\mu_B H$, а подполоса с левыми спинами — вверх на ту же величину, ибо энергия магнитного момента μ_B относительно поля H равна $-\mu_B H$.

$$(3.96)$$

Таким образом, подполосы сместятся друг относительно друга на $2\mu_B H$ (рис. 3.9, б). Одинаковое заполнение подполос уже не соответствует минимуму энергии системы. При равновесии часть электронов из подполосы левых спинов перейдет в подполосу правых спинов (рис. 3.9, в), и это будет отвечать уже намагниченному состоянию. Это и есть парамагнетизм Паули электронов проводимости. Пренебрежем изменением функции $g(\epsilon)$ в интервале $\mu_B H$ вблизи $\epsilon = \zeta_0$ (поскольку даже при $H \sim 10^4$ Э, $\sim 8 \cdot 10^5$ А/м $\mu_B H \sim 10^{-16}$ эрг $\ll \zeta_0 \sim 10^{-12}$ эрг $= 10^{-19}$ Дж). Тогда изменение концентрации электронов с правыми спинами равно $\delta n_+ \approx +g_+(\zeta_0) \mu_B H V^{-1}$, а с левыми спинами $\delta n_- \approx -g_-(\zeta_0) \mu_B H V^{-1}$. Если в том же приближении считать, что (3.95) справедливо и при $H \neq 0$, то для намагниченности в поле получим

$$\begin{aligned} I &= (\delta n_+ - \delta n_-) \mu_B = [g_+(\zeta_0) + g_-(\zeta_0)] \mu_B^2 H V^{-1} = \\ &= g(\zeta_0) \mu_B^2 H V^{-1}. \end{aligned} \quad (3.97)$$

Используя (3.27) и (3.36), находим восприимчивость (Паули, 1927)

$$\begin{aligned} \chi_{\text{пм}}^{\text{эл}} &= g(\zeta_0) \mu_B^2 / V^{-1} = (12 m^* \mu_B^2 / h^2) (\pi/3)^{2/3} n^{1/3} = \\ &= 3 n \mu_B^2 / 2 k_B \theta_{\text{эл}}. \end{aligned} \quad (3.98)$$

Выражение (3.98) отличается от оценочной формулы (3.94) всего на множитель 3/2. Существенно, что по (3.98) $\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}}$ в первом приближении определяется плотностью электронных состояний у поверхности Ферми. Из формулы (3.73) для теплоемкости видно, что коэффициент в последней γ , так же как и $\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}}$, определяется величиной $g(\zeta_0)$. Поэтому из анализа опытных значений величин $\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}}$ и γ можно получить и значения для

$g(\xi_0)$. Они получаются довольно близкими, но все же не равными. Это расхождение нельзя объяснить ошибками измерений. Дело заключается в том, что наблюдаемое $\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}}$ не равно теоретической величине (3.98) из-за диамагнитных вкладов ионной решетки и самого электронного газа (см. 3.5.5). Но даже если их учесть, то расхождение в определении $g(\xi_0)$ по тепловым и магнитным измерениям остается. Это обусловлено тем, что мы без всякого основания приняли, что магнитный момент электрона проводимости в металле равен μ_B . Однако из-за взаимодействия в металле имеет место перенормировка магнитного момента электрона

$$\mu_{\text{эл}} = \mu_B (1 + \alpha_M), \quad (3.99)$$

где α_M — относительное изменение момента, обусловленное внутренними взаимодействиями (см. гл. 5).

При более точном расчете $\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}}$ вместо (3.97) следует записать

$$I = \mu_{\text{эл}} \int d\epsilon \overline{g(\epsilon/2V)} [n(\epsilon - \mu_{\text{эл}}H) - n(\epsilon + \mu_{\text{эл}}H)]. \quad (3.100)$$

Здесь в (3.28) для $\overline{n(\epsilon)}$ учтено смещение подполос (см. рис. 3.9), а плотность состояний $g(\epsilon)$ считается неизменной (ниже мы оправдаем это приближение), фактор $1/2$ учитывает разделение на подполосы. В (3.100) следует учесть, что величина ξ тоже функция H . Согласно (3.44), ξ находим из условия постоянства полного числа частиц:

$$N = \int d\epsilon \overline{g(\epsilon/2)} [\overline{n(\epsilon - \mu_{\text{эл}}H)} + \overline{n(\epsilon + \mu_{\text{эл}}H)}]. \quad (3.101)$$

Отсюда видно, что ξ может зависеть не только от T , но и от H . Если теперь учесть, что обычно $\mu_{\text{эл}}H \ll \xi_0$, то подынтегральные функции в (3.101) можно разложить в ряде по степеням безразмерного параметра $\mu_{\text{эл}}H/\xi_0$. Из этого разложения следует, что зависимость N от H определяется лишь членами второго порядка $(\mu_{\text{эл}}H/\xi_0)^2$, т.е.

$$N = \int d\epsilon g(\epsilon) \overline{n(\epsilon)} + O(H^2). \quad (3.102)$$

Следовательно, ξ зависит от H лишь начиная с квадратичных членов. Этой слабой зависимостью можно пренебречь, ибо мы интересуемся лишь линейной зависимостью намагниченности от H . Разложим $\overline{n(\epsilon)}$ в (3.100), считая $\partial\xi/\partial H \approx 0$, в ряд по полю и ограничимся членами не выше первой степени. Тогда, вместо (3.97), получим

$$I = -(\mu_{\text{эл}}^2/V)H \int d\epsilon g(\epsilon) (\partial \overline{n(\epsilon)}/\partial \epsilon) + O(H^3) \quad (3.103)$$

и для восприимчивости находим, используя (3.58),

$$\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}} = \frac{\mu_{\text{эл}}^2}{V} \left[g(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial^2 g(\xi)}{\partial \xi^2} \right]. \quad (3.104)$$

Учитывая (3.70) для ξ и производя разложение

$$g(\xi) \approx g(\xi_0) + (\xi - \xi_0) \left. \frac{\partial g(\xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi_0} \quad (3.105)$$

с точностью до членов порядка T^2 , находим с помощью (3.105) для (3.104)

$$\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}} = \frac{\mu_{\text{эл}}^2}{V} g(\xi_0) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\frac{g''(\xi_0)}{g(\xi_0)} - \left(\frac{g'(\xi_0)}{g(\xi_0)} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3.106)$$

Если вместо произвольной функции $g(\xi_0)$ взять ее значение для квадратичного закона дисперсии, то из (3.106) получим, в силу (3.27) и (3.36),

$$\chi_{\text{пм}}^{2,1} = (3\mu_{\text{эл}}^2 N / 2 V \xi_0) [1 - (\pi^2 / 12) (k_B T / \xi_0)^2] = \\ = (12 m^* \mu_{\text{эл}}^2 / h^2) (\pi / 3)^{2/3} n^{1/3} [1 - (\pi^2 / 12) (k_B T / \xi_0)^2], \quad (3.107a)$$

откуда видно, что при $T = 0$ К (3.107a) переходит в (3.98). Пользуясь тем, что $\partial n(\epsilon) / \partial \epsilon = -\partial n(\epsilon) / \partial \xi$, можно, вместо (3.103), записать

$$I = \frac{\mu_{\text{эл}}^2}{V} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \int d\epsilon g(\epsilon) \overline{n(\epsilon)} \right) H = \frac{\mu_{\text{эл}}^2}{V} \frac{\partial N}{\partial \xi} H = \mu_{\text{эл}}^2 \frac{\partial n}{\partial \xi} H,$$

и тогда для восприимчивости получаем

$$\chi_{\text{пм}}^{2,1} = (n \mu_{\text{эл}}^2 / k_B T) (F'_{1/2}(\tilde{\xi}) / F_{1/2}(\tilde{\xi})), \quad \tilde{\xi} = \xi / k_B T;$$

здесь

$$F_{\alpha}(y) = \int_0^{+\infty} x^{\alpha} dx / [\exp(x - y) + 1]^{-1},$$

$$x = \epsilon / k_B T, \quad y = \xi / k_B T, \quad F'_{\alpha}(y) = \partial F_{\alpha}(y) / \partial y$$

и

$$n = C \int_0^{+\infty} \epsilon^{1/2} d\epsilon / [\exp[(\epsilon - \xi) / k_B T] + 1]^{-1} = \\ = C (k_B T)^{3/2} F_{1/2}(\tilde{\xi}) = C \int_0^{\tilde{\xi}} d\epsilon \epsilon^{1/2} = 2 C \tilde{\xi}_0^{3/2} / 3.$$

В классическом пределе $k_B T \gg \xi_0$ имеем $F_{1/2}(\tilde{\xi}) = \Gamma(3/2) \exp \tilde{\xi}$, где $\Gamma(y)$ — гамма-функция, и, следовательно, для $\chi_{\text{пм}}^{2,1}$ получаем закон Кюри

$$\chi_{\text{пм}}^{2,1} \approx n \mu_{\text{эл}}^2 / k_B T. \quad (3.107b)$$

Здесь также нет множителя $1/3$ в силу квантовых законов для спина.

3.5.5. Диамагнетизм вырожденного электронного газа по Ландау

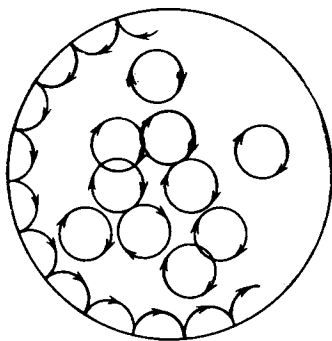
Как отмечалось выше, рассмотрение магнитных свойств п. 3.5.4 неполное, потому что электроны проводимости обладают не только пара-, но и диамагнетизмом. (При обычных измерениях магнитной восприимчивости металла фактически определяется сумма пара- и диамагнитной восприимчивости электронов и ионных остовов. Однако с помощью методов магнитного резонанса можно выделить парамагнитную составляющую восприимчивости.)

По общей теореме классической статистики (Дж.Х.Ван Леевен, 1921 и Я.П. Терлецкий, 1939) диамагнитная восприимчивость электронов должна равняться нулю. Действительно, все магнитные свойства определяются из статистической суммы

$$Z = \int d^{3N} p d^{3N} x (N! h^{3N})^{-1} \exp [-\mathcal{H}(p, x) / k_B T], \quad (3.108)$$

где $\mathcal{H}$ — гамильтониан системы N частиц, зависящий от всех координат

Рис. 3.10. К доказательству отсутствия диамагнетизма классического газа электронов по Н. Бору.



x_j и импульсов p_j (в (3.108) все они обозначены через x и p). В классической электродинамике показано, что магнитное поле включается в гамильтониан заменой $p_j \rightarrow p_j - e_j A(x_j)/c$ (e_j — заряд j -й частицы, A — векторный потенциал) без изменения вида функциональной зависимости $\mathcal{H}(p, x)$. При такой замене переменных интеграл (3.108) не меняется, а, следовательно,

все производные термодинамического потенциала $\Phi = -k_B T \ln Z$ по магнитному полю (намагниченность, восприимчивость и т. п.) равны нулю. Невозможность классического объяснения магнитных свойств вещества — одна из "катастроф" классической физики. Теория пара- и диамагнетизма П. Ланжевена не была в этом отношении последовательной, ибо фактически в ней постулировалось существование стационарных электронных орбит, а также магнитных моментов атомов и молекул. На самом деле эти предположения не могут быть обоснованы чисто классически.

По Н. Бору (1911) в образце металла конечных размеров исчезновение диамагнетизма наглядно объясняется тем, что наведенный во внешнем поле диамагнитный момент внутри металла точно компенсируется обратным моментом ломаной траектории электронов, испытывающих отражение от границ образца (рис. 3.10). Однако Л.Д. Ландау (1930) открыл замечательный факт, что квантовый газ свободных электронов обладает отличным от нуля диамагнетизмом. По классической теории, проекция движения свободных электронов на плоскость, перпендикулярную действующему на них магнитному полю, имеет вид замкнутой траектории (циклотронных орбит) и движение носит периодический характер. При переходе к квантовой теории периодическое движение квантуется, поэтому при включении магнитного поля энергия электронов меняется и возникает диамагнитный эффект.

Рассмотрим сначала движение электрона в однородном постоянном магнитном поле H , параллельном оси z , в квазиклассическом приближении. Если электрон находится в связанном состоянии в атоме, то его движение по круговой орбите радиуса r в кулоновском поле ядра заряда $|e|$ описывается уравнением классической динамики $m\omega_0^2 r = e^2/r^2$, где $\omega_0 = (e^2/mr^3)^{1/2}$ — собственная круговая частота электрона в атоме. Если атом поместить в поле H , то кроме кулоновской силы e^2/r^2 на электрон будет действовать сила Лоренца $(e/c) [vH]$, где $v = [\omega r]$ — скорость электрона на орбите. Если вектор H перпендикулярен плоскости орбиты, то уравнение движения примет вид

$$m\omega^2 r = e^2/r^2 + er\omega H/c$$

и, следовательно,

$$\omega = -(|e| H/2mc) \pm [\omega_0^2 + (eH/2mc)^2]^{1/2}$$

В случае слабых полей¹ ($|e|H/2mc \ll \omega_0$) имеем $|\omega| = \omega_0 \pm |e|H/2mc \equiv \omega_0 \pm \omega_L$, где $\omega_L = |e|H/2mc$ — ларморовская частота электрона в атоме. Для свободной частицы радиус орбиты $r \rightarrow \infty$, т.е. $\omega_0 \rightarrow 0$, и поэтому $\omega = -\omega_L \pm \omega_L$, откуда сразу следует, что круговая циклотронная частота свободного электрона в однородном магнитном поле равна

$$\omega_H = 2\omega_L = |e|H/mc, \quad (3.109)$$

т.е. в два раза больше ларморовской частоты электрона в атоме при той же величине поля.

В квантовой механике движение электрона в электромагнитном поле описывается оператором Гамильтона

$$\hat{\mathcal{H}} = (1/2m) \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + eV(\mathbf{r}),$$

где $\mathbf{p}$ — оператор импульса ($\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$), $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \equiv A(x, y, z)$ — оператор вектора-потенциала поля ($\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$, $\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$), а V — оператор его скалярного потенциала. При наличии только одного магнитного поля ($V = 0$) имеем

$$\hat{\mathcal{H}} = (1/2m) \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2. \quad (3.110)$$

В случае однородного магнитного поля, направленного по оси z , $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ вектор-потенциал равен

$$A_x = -Hy, \quad A_y = A_z = 0. \quad (3.111)$$

Подстановка (3.111) в (3.110) дает для уравнения Шредингера (3.20)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{ie\hbar}{mc} Hy \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{e^2 H^2}{2mc^2} y^2 \psi = \epsilon \psi. \quad (3.112)$$

В (3.112) можно разделить переменные и искать решение в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\alpha x + i\beta z) \varphi(y), \quad (3.113)$$

где α и β — некоторые постоянные, имеющие размерность см^{-1} . Подставляя (3.113) в (3.112), находим уравнение для $\varphi(y)$:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(y)}{dy^2} + \frac{e\hbar\alpha}{mc} Hy \varphi(y) + \frac{e^2 H^2}{2mc^2} y^2 \varphi(y) = \\ & = \left[\epsilon - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m} \right] \varphi(y). \end{aligned} \quad (3.114)$$

Вводим новую переменную

$$y = y' - \hbar\alpha c/eH \quad (3.115)$$

и используем обозначения (3.109) и

$$\epsilon = \epsilon' - \hbar^2 \beta^2 / 2m. \quad (3.116)$$

¹ Величина $\omega_0 \sim 10^{16} \text{ с}^{-1}$, а при $H \sim 10^4 \text{ Э} \sim 8 \cdot 10^5 \text{ А/м}$, а $|e|H/2mc \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

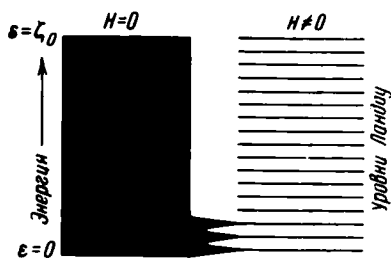


Рис. 3.11. Формирование уровней Ландау из непрерывного спектра.

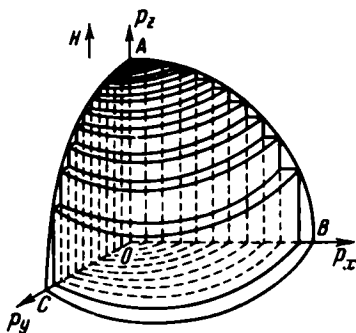


Рис. 3.12. Проявление уровней Ландау в импульсном пространстве.

Тогда (3.114) принимает вид уравнения осциллятора массы m и частоты ω_H :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dy'^2} + \frac{m\omega_H^2 y'^2}{2} \varphi = \epsilon \varphi. \quad (3.117)$$

Из решения задачи квантового осциллятора известно¹, что $\epsilon = \hbar\omega_H (l + 1/2)$, $l = 0, 1, 2, \dots$. Таким образом, в силу (3.113) и (3.116), энергия частицы в однородном постоянном магнитном поле H будет равна

$$\mathcal{E}(l, \beta) = \hbar\omega_H (l + 1/2) + \hbar^2 \beta^2 / 2m. \quad (3.118)$$

Второй член в (3.118) дает кинетическую энергию движения электрона вдоль поля; при этом обобщенный импульс по оси z равен

$$p_z = \hbar\beta, \quad (3.119)$$

т.е. для составляющей импульса вдоль поля спектр энергий, как и в классическом случае, остается непрерывным. Первое слагаемое дает дискретный спектр эффективного осциллятора (уровни Ландау) вместо непрерывного спектра $(p_x^2 + p_y^2)/2m$ при $H = 0$. Используя (3.109), (3.92) и (3.119), формулу (3.118) можно записать в виде

$$\mathcal{E}(l, p_z) = 2\mu_B H (l + 1/2) + p_z^2 / 2m. \quad (3.120)$$

Частичное квантование энергии электронов в магнитном поле можно представить следующим образом. При $H = 0$ энергетический спектр, соответствующий движению электрона в плоскости (x, y) , квазинепрерывный $-(p_x^2 + p_y^2)/2m$, что изображено сплошной полосой на рис. 3.11 от $\epsilon = 0$ до $\epsilon = \xi_0$. При $H \neq 0$ полоса разбивается на полоски шириной

$$\Delta\epsilon = 2\mu_B H [(l + 1) + 1/2 - l - 1/2] = 2\mu_B H, \quad (3.121)$$

каждая из которых превращается ("схлопывается") в один дискретный уровень Ландау, лежащий точно в середине полоски (рис. 3.11). Степень вырождения каждого дискретного уровня будет пропорциональна $2\mu_B H$.

¹ См., например, *Блохинцев Д.И.* Основы квантовой механики. — М.: Высшая школа, 1961, § 47.

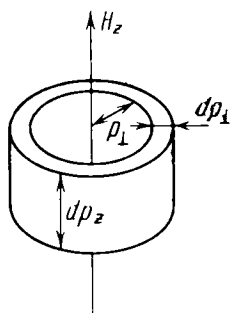


Рис. 3.13. Расчет статистического веса для электронов в магнитном поле.

Появление уровней Ландау для электронов проводимости в магнитном поле можно изобразить и в p -пространстве. На рис. 3.12 изображен один октант сферы Ферми ACB . Возникновение уровней Ландау сводится к замене сплошной сферы набором вписанных в нее концентрических цилиндров с общей осью p_z и с расстоянием $2\mu_B H$ между соседними цилиндрами.

Для определения диамагнитной восприимчивости электронного газа необходимо вычислить статистическую сумму $Z(T, H)$, затем определить термодинамический потенциал $\Phi(T, H) = -k_B T \ln Z$ и намагниченность

$$I = -\partial\Phi/\partial H = k_B T \partial \ln Z(T, H)/\partial H. \quad (3.122)$$

Ограничимся для простоты случаем статистики Максвелла. Тогда имеем

$$Z(T, H) = \sum_l g_l \exp(-\epsilon_l/k_B T). \quad (3.123)$$

Найдем сначала значения статистического веса g_l для частиц со спектром энергии (3.120), т.е. число состояний в объеме фазового пространства в виде цилиндрического кольца высотой dp_z , внутренним радиусом $p_\perp = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ и шириной $dp_\perp$ (рис. 3.13). Объем кольца равен $2\pi p_\perp dp_\perp dp_z$. Согласно (3.120), в квантовой механике

$$p_\perp^2/2m \rightarrow \epsilon - p_z^2/2m = 2\mu_B H(l + 1/2),$$

$$p_\perp dp_\perp \rightarrow 2m\mu_B H \Delta l = 2m\mu_B H,$$

ибо $\Delta l = 1$. Если вспомнить, что величина элементарной ячейки по (3.26) равна h^3/V , и учесть спиновое вырождение, то, заменяя μ_B по (3.92), для g_l будем иметь

$$g_l = 2\pi p_\perp dp_\perp dp_z 2V/h^3 = 2\pi \cdot 2m\mu_B H (2V/h^3) dp_z = 2|e| V H dp_z / h^2 c. \quad (3.124)$$

Подставляя (3.124) и (3.120) в (3.123), находим¹

$$\begin{aligned} Z(T, H) &= \sum_{l=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z 2|e| V H / h^2 c \times \\ &\times \exp \{ - [\mu_B H (2l + 1) + p_z^2/2m] (k_B T)^{-1} \} = \\ &= (|e| V H / h^2 c) (2\pi m k_B T)^{1/2} [\operatorname{sh} (\mu_B H / k_B T)]^{-1} = \\ &= (2\pi m k_B T / h^2)^{1/2} (\mu_B H / k_B T) [\operatorname{sh} (\mu_B H / k_B T)]^{-1}. \end{aligned} \quad (3.125)$$

¹ Здесь введена новая переменная $x^2 = p_z^2/2mk_B T$, использовано условие $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) = \pi^{1/2}$ и $\sum_{l=0}^{+\infty} \exp[-(2l+1)\mu_B H/k_B T] = e^{-y} (1 + e^{-2y} + e^{-4y} + \dots) = e^{-y} (1 - e^{-2y})^{-1} = (2 \operatorname{sh} y)^{-1}$, где $y = \mu_B H / k_B T$.

В силу (3.122), для намагниченности получаем

$$\begin{aligned} I &= Nk_B T \partial \ln Z / \partial H = \\ &= -N\mu_B [\operatorname{cth}(\mu_B H / k_B T) - k_B T / \mu_B H] \equiv \\ &\equiv -N\mu_B L(\mu_B H / k_B T), \end{aligned} \quad (3.126)$$

где $L(x) = \operatorname{cth} x - x^{-1}$ — функция Ланжевена. В случае слабых магнитных полей и не очень низких температур, т.е. при условии $\mu_B H \ll k_B T$, выражение (3.126) принимает более простой вид ($L(x) \approx x^{-1} + x/3 - x^3/45 + \dots - x^{-1}$), и для восприимчивости получаем закон Кюри

$$\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}} = -n\mu_B^2 / 3k_B T \quad (3.127)$$

Из (3.127) следует, что в "классическом" случае диамагнитная восприимчивость электронного идеального газа по абсолютной величине равна $1/3$ его парамагнитной восприимчивости (см. (3.93) или (3.107б)).

При выводе (3.127) считалось, что электронный газ, хотя и обладает квантовым спектром, но подчиняется классической статистике, в то время как он подчиняется статистике Ферми — Дирака. Однако из (3.127) можно найти правильное выражение для $\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}}$, не производя заново статистического расчета, а используя уже известный метод Френкеля, заменяя полную плотность n в (3.127) ее термически возбужденной частью (3.42). Если еще учесть множитель $3/2$ (см. переход от (3.94) к (3.98)), то для диамагнитной восприимчивости получаем (Ландау, 1930)

$$\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}} = -n\mu_B^2 / 2\zeta_0 = -(4\pi^* \mu_B^2 / h^2) (\pi/3)^{2/3} n^{1/3}. \quad (3.128)$$

Остановимся теперь на более строгом выводе (3.128). Для этого надо найти термодинамический потенциал $\Omega(T, \zeta)$ идеального ферми-газа со спектром ϵ_ν . Он может быть легко найден с использованием функции распределения (3.28) и термодинамического соотношения

$$N \equiv \sum_\nu \bar{n}(\epsilon_\nu) \equiv \sum_\nu [\exp((\epsilon_\nu - \zeta)/k_B T) + 1]^{-1} = -\partial \Omega / \partial \zeta. \quad (3.129)$$

Интегрирование по ζ даст

$$\Omega = -k_B T \sum_\nu \ln [1 + \exp((\zeta - \epsilon_\nu)/k_B T)] + C, \quad (3.130)$$

где C не зависит от ζ . При $\zeta/k_B T \rightarrow \infty$ должно быть $\Omega = \zeta - \zeta N = \sum_{\nu, \epsilon_\nu < \zeta_0} (\epsilon_\nu - \zeta_0)$, откуда находим $C = 0$. Подставим в (3.130) вместо ϵ_ν спектр Ландау (3.118) и положим $V = 1$, т.е. $N = n$. Это даст

$$\begin{aligned} \Omega &= -(8\pi m/h^3) \mu_B H k_B T \sum_{l=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \ln [1 + \\ &+ \exp[(\zeta - 2\mu_B H(l + 1/2) - p_z^2/2m) (k_B T)^{-1}]]]. \end{aligned} \quad (3.131)$$

Здесь мы использовали формулу (3.124) для g_l , отнесенную к единице объема. Суммирование в (3.131) можно произвести с помощью формулы Эйлера¹, которая с точностью до принятых приближений имеет вид

$$\sum_{l=a}^{b-1} f(l + 1/2) = \int_a^b dx f(x) - \frac{1}{24} f'(b) + \frac{1}{24} f'(a). \quad (3.132)$$

¹ См., например, Майер Дж., Геннерт Майер М. Статистическая механика. — М.: Мир, 1980.

Формула (3.132) применима при условии, что функция $f(x)$ близка к линейной в интервале (a, b) между двумя значениями аргумента x , отличающимися на единицу, т.е. при условии

$$|f(x + 1/2) - f(x - 1/2) - f'(x)| \ll |f(x)|.$$

Подынтегральная функция в (3.131) заметно изменяется в интервале для l , равном $k_B T / \mu_B H$ в некоторых точках всего интервала изменения l , т.е. $0 < l < \infty$. Поэтому формулу Эйлера (3.132) можно использовать для вычисления (3.131) лишь при условии

$$\frac{\mu_B H}{k_B T} \ll 1, \quad (3.133)$$

т.е. в области слабых полей и не очень низких температур. При этих условиях, согласно (3.132), формула (3.131) для Ω принимает вид

$$\begin{aligned} \Omega = & -8\pi m \mu_B H k_B T h^{-3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_0^{+\infty} dx \ln \left\{ 1 + \exp [(\xi - 2\mu_B H x - \right. \\ & \left. - p_z^2/2m) (k_B T)^{-1}] \right\} + (2\pi m/3h^3) (\mu_B H)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \left\{ 1 - \exp [(p_z^2/2m - \xi) (k_B T)^{-1}] \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.134)$$

Переходя к новым переменным (сначала $2\mu_B H x = y$, затем $p_z^2/2m = z$ и, наконец, $y + z = \eta$) и изменяя порядок интегрирования по z и η , получаем вместо (3.134)

$$\begin{aligned} \Omega = & -[4\pi(2m)^{3/2}/h^3] k_B T \int_0^{+\infty} d\eta \eta^{1/2} \ln [1 + \exp((\xi - \eta)/k_B T)] + \\ & + [\pi(2m^*)^{3/2}/3h^3] (\mu_B H)^2 \int_0^{+\infty} dz z^{1/2} / [1 + \exp((z - \xi)/k_B T)]^{-1}. \end{aligned} \quad (3.135)$$

Применяя к интегралам в (3.135) процедуру, использованную при вычислении интеграла (3.49), для нулевого приближения находим

$$\Omega = -16\pi(2m^*)^{3/2} \xi^{5/2} / 15h^3 + (2\pi(2m^*)^{3/2} \xi^{1/2} / 3h^3) (\mu_B H)^2. \quad (3.136)$$

Для намагниченности имеем $I = -(\partial\Omega/\partial H)\xi$. Используя (3.136) с $\xi = \xi_0$ и $m = m^*$, получим

$$I = -(4\pi(2m)^{3/2}/3h^3) \xi_0^{1/2} \mu_B^2 H.$$

Заменяя ξ_0 по (3.36), находим для диамагнитной восприимчивости по Ландау

$$\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}} = -(4\pi m/3h^2) (3n/\pi)^{1/3} \mu_B^2, \quad (3.137)$$

что точно совпадает с (3.128). Используя в (3.136) разложения по более высоким степеням $\mu_B H$, можно вычислить зависимость $\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}}$ от T и H при сильном вырождении¹. Однако полученный результат справедлив лишь для свободных электронов с квадратичным законом дисперсии и при условии (3.133).

Сделаем одно важное замечание. При написании квадратичного закона дисперсии (3.23) массу электрона проводимости обозначили m^* , ибо она может отличаться от массы свободного электрона в вакууме. С другой стороны, магнетон Бора μ_B в формулах для $\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}}$ появился как замена определенной группы констант, входящих в выражение ω_H по (3.109) (см. переход от (3.118) к (3.120)). Поэтому, строго говоря, выражение

¹ См., например, Stoner E. - Proc. Roy. Soc., 1935, v. A 152, p. 672.

(3.137) следует записать так:

$$\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}} = - (4m^* \mu_{\text{Б}}^2 / \hbar^2) (\pi/3)^{2/3} (m/m^*)^2 \quad (3.138)$$

(один множитель m^* возникает из выражения (3.36) для ζ_0). Таким образом, полная восприимчивость $\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}}$ электронного газа при квадратичном законе дисперсии, но с эффективной массой, будет иметь вид

$$\chi_{\text{полн}}^{\text{эл}} = \chi_{\text{пм}}^{\text{эл}} + \chi_{\text{дм}}^{\text{эл}} = \frac{12m^* \mu_{\text{Б}}^2}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right]. \quad (3.139)$$

Из (3.139) видно, что $\chi_{\text{полн}}^{\text{эл}} = 2\chi_{\text{пм}}^{\text{эл}}/3$ только при $m^* = m$. Если же $m^* > m/\sqrt{3}$, то суммарно электронный газ всегда парамагнитен. Наоборот, при $m^* < m/\sqrt{3}$ он всегда диамагнитен. Таким образом, диамагнетизм Ландау может быть принципиально наблюдаем в газе электронов с малыми эффективными массами ($m^* < m/\sqrt{3}$).

3.5.6. Осцилляционные эффекты в ферми-газе

В общем случае энергия электрона в магнитном поле складывается из суммы энергий (3.120) и (3.96):

$$\epsilon(l, p_z, H) = p_z^2/2m^* + \hbar \omega_H (2l + 1) - \mu_{\text{эл}} H. \quad (3.140)$$

Подставляя (3.140) в (3.130), можно, в принципе, вычислить магнитную восприимчивость электронного газа без разделения ее на диа- и парамагнитную части, как это делалось выше, а также более точно учесть все особенности статистики Ферми — Дирака. Эти вычисления очень громоздки, поэтому ограничимся элементарным способом выяснения некоторых особенностей магнитных свойств ферми-газа.

Еще в 1931 году В.Дж. де Гааз и П.М. ван Альфен обнаружили на опыте периодическое изменение магнитной восприимчивости в висмуте при изменении магнитного поля в области низких температур. Это явление можно объяснить, если отказаться от ограничения, накладываемого условием $\mu_{\text{Б}} H \ll k_{\text{Б}} T$, лежащего в основе всех предыдущих вычислений и провести строгий расчет, пользуясь термодинамическим потенциалом (3.130). Качественно это можно понять, если обратиться к рис. 3.11, а, а также к элементарному выводу в 3.5.5, из которых видно, что степень вырождения уровней Ландау определяется величиной поля согласно (3.124). Если это число больше числа электронов N , то все они "уместятся" на одном уровне с $l = 0$; с уменьшением поля число мест уменьшается, тогда электроны начнут "перебираться" на следующий уровень с $l = 1$ и т.д. Поэтому магнитные и вообще все свойства электронов будут периодически меняться с изменением величины магнитного поля, а восприимчивость будет менять не только величину, но и знак, что наблюдается на опыте.

Из рис. 3.11 легко получить оценку периода этих изменений по обратной величине магнитного поля $\Delta(1/H)$. Рассмотрим два значения поля $H_1 > H_2$, для которых число уровней Ландау с энергиями, меньшими или равными ζ_0 , соответственно равны N' и $N' + 1$. Тогда имеем

$$\zeta_0/2\mu_{\text{Б}} H_1 = N', \quad \zeta_0/2\mu_{\text{Б}} H_2 = N' + 1,$$

откуда для периода осцилляции находим

$$\Delta[1/H] = 1/H_2 - 1/H_1 = 2\mu_B/\zeta_0. \quad (3.141)$$

Пайерлс¹ исследовал магнетизм электронов при условии

$$\mu_B H > k_B T. \quad (3.142)$$

Он рассмотрел двумерный электронный газ при $T = 0$ К в магнитном поле, перпендикулярном его плоскости. Уровни энергии при этом, согласно (3.140), равны

$$\epsilon_l = \mu_B H(2l + 1).$$

В двумерном случае для степени вырождения по (3.124) имеем

$$g_l = 2 |e| HS / ch \equiv \beta H, \quad \beta = 2 |e| S / ch, \quad (3.143)$$

где S — площадь системы. Если g_l больше полного числа электронов N , то все они занимают состояние с $l = 0$, и полная энергия равна $\mathcal{E} = -N\mu_B H$; ей по (3.122) соответствуют намагниченность $I = n\mu_B$ и нулевая восприимчивость. По мере уменьшения магнитного поля H уменьшается и полная энергия $\mathcal{E}$ до тех пор, пока g_l не станет меньше, чем N ; тогда часть электронов, по принципу Паули, перейдет на уровни с $l = 1$, и, следовательно, с уменьшением поля энергия увеличивается, т.е. система становится парамагнитной. Легко найти общее выражение полной энергии $\mathcal{E}$, когда N электронов полностью заполняют r наинизших уровней Ландау и частично заполняют $r + 1$ -й уровень, согласно неравенствам

$$r\beta H < N < (r + 1)\beta H, \quad (3.144)$$

или

$$N/(r + 1) < \beta H < N/r.$$

При этом предполагается, что $\beta H/N < 1$.

Напоминаем, что $l = 0, 1, 2, \dots$, поэтому уровню номер r в формуле для энергии соответствует квантовое число $l = r - 1$ и т.д. Энергия электронов, заполняющих целиком r первых уровней, равна

$$\beta H \sum_{l=0}^{r-1} \mu_B H(2l + 1) = \beta \mu_B H^2 r^2.$$

Энергия $N - r\beta H$ электронов, частично заполняющих $r + 1$ уровень, равна $(N - r\beta H)\mu_B H(2r + 1)$.

Полная энергия равна сумме этих двух выражений:

$$\mathcal{E}(H, r) = N\mu_B(2r + 1)H - r(r + 1)\mu_B\beta H^2.$$

Следовательно, в интервале значений поля, определенных неравенством (3.144), магнитный момент системы электронов ($M = IV$) равен

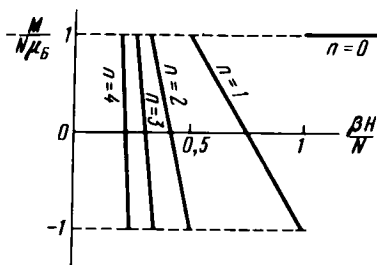
$$M = 2\partial \mathcal{E}(H, r)/\partial H = -N\mu_B [2r + 1 - 2r(r + 1)\beta H/N]. \quad (3.145)$$

Магнитный момент как функция целочисленного параметра r является

¹ Peierls R. — Zs. Phys., 1933, v. 81, p. 186; см. также Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. — М.: Гостехиздат, 1949.

Рис. 3.14. Эффект де Гааза – ван Альфена в плоской модели.

дискретной функцией H . Как отмечалось выше, при $\beta H/N > 1$ магнитный момент $M = -N\mu_B$ и не зависит от H (это видно и из (3.145) при $r = 0$). При $1/2 \leq \beta H/N \leq 1$ электроны переходят на уровень с квантовым числом 1. Магнитный момент при $\beta H/N = 1$ и $r = 1$ скачком изменяется от $M = -N\mu_B$ до $M = N\mu_B$ и дальше изменяется по (3.145) при $r = 1$ линейно до $-N\mu_B$ (при поле $\beta H/N = 1/2$). При дальнейшем уменьшении поля электроны начинают переходить на уровень с квантовым числом 2. Здесь опять при $\beta H/N = 1/2$ и $r = 2$ по (3.145) происходит скачок момента M к значению $N\mu_B$, а затем идет линейное изменение до $M = -N\mu_B$ при $\beta H/N = 1/3$ и т.д. Таким образом, по мере уменьшения поля момент через определенные интервалы поля меняет знак и при значениях поля, для которых $\beta H/N = 1/r$, испытывает разрывы (см. рис. 3.14). Из (3.120) следует, что реальный трехмерный энергетический спектр непрерывен, поэтому для него разрывов в магнитном моменте не должно быть. Р. Пайерлс (см. сноску на стр. 146), вычислив более точно термодинамический потенциал (3.130) для спектра (3.120), показал, что в этом случае функция $M(H)$ действительно не имеет разрывов. Это теперь подтверждается многочисленными опытами. Мы вернемся к этому вопросу ниже (см. гл. 4).



3.5.7. Термоэлектрическая эмиссия (эффект Ричардсона)

До сих пор мы не интересовались детально поверхностью металла и видом потенциала вблизи нее. При рассмотрении процессов прохождения электронов через поверхность форма потенциального барьера становится существенной. Как правило, электроны самопроизвольно не покидают металл. Это видно из того, что в нормальных условиях он не меняет заметно свой заряд. Электроны вылетают через поверхность металла лишь при воздействии каких-либо внешних факторов – температуры, внешнего электрического поля и т.п. При выходе из металла над электроном совершается работа. Для ее определения нужно выяснить условия, в которых находится электрон у поверхности.

На рис. 3.15 приведен схематический график энергии электрона. В модели свободных электронов потенциальная энергия у поверхности внутри металла и вне его постоянна – электрон свободен. Но по величине она вне металла больше. Скачок потенциала $\Delta V(x) = W$ на границе металла (при $x = 0$) и характеризует работу выхода электрона. (Здесь принято, что поверхность металла совпадает с плоскостью yz и нормаль к металлу направлена по оси x .) При таком виде потенциала металл является потенциальным ящиком.

Эта модель очень груба. Фактически, внутри металла $V(r)$ – периодическая функция, и поэтому электрон в металле нельзя считать свободным. Скачок потенциала на поверхности отнюдь не резкий, ибо электрон, выйдя за поверхность, но находясь еще вблизи нее, не свободен, а испытывает действие от притяжения со стороны металла. Поверхность металла также никогда не бывает идеальной ни в гео-

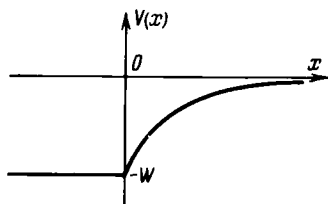


Рис. 3.15. Потенциальная энергия электрона вблизи поверхности металла:

метрическом, ни в химическом смысле, она всегда имеет различные химические неоднородности и другие дефекты кристаллической структуры. Тем не менее даже в рамках такой модели можно получить качественное описание *термоэлектронной эмиссии*, т.е. выхода электронов из металла в зависимости от температуры и в отсутствие внешнего электрического поля.

Прежде всего уточним вид потенциала $V(x)$ вне металла. Электрон по выходе из металла и удалении от его незаряженной поверхности, как отмечалось в п. 3.5.2, 3.5.3, испытывает силу притяжения от зеркального изображения в поверхности. Предположим, что электрон находится на расстоянии от поверхности, значительно большем атомных размеров ($x \gg r_{\text{ат}}$), но меньшем размеров плоских участков поверхности металла. Тогда сила притяжения зеркального изображения равна $F_i = -e^2/4x^2$, а потенциальная энергия этого "поля изображений"

$$V_i = -e^2/4x. \quad (3.146)$$

Из (3.146) видно, что при $x \rightarrow \infty$ $V_i \rightarrow 0$, на поверхности металла при $x = 0$ $V_i \rightarrow -\infty$. С другой стороны, в модели потенциального ящика принимается, что внутри металла ($x \leq 0$) $V = -W$. Поскольку мы не интересуемся деталями хода потенциала вблизи самой поверхности ($x = 0$), то примем, что потенциал "поля изображений" вне поверхности имеет вид (рис. 3.15)

$$V_i(x) = -e^2/(4x + e^2/W). \quad (3.147)$$

Отсюда видно, что при $x = 0$ потенциал $V_i = -W$, а при больших $x \gg e^2/4W$ формула (3.147) практически не отличается от (3.146). В силу того, что внутри металла электроны подчиняются распределению Ферми – Дирака (3.28), их максимальная энергия при 0 К равна ξ_0 . Поэтому работа выхода w электронов с поверхности Ферми определяется не всей высотой потенциального барьера W , а разностью между ней и энергией Ферми ξ_0 , т.е.¹

$$w = W - \xi_0. \quad (3.148)$$

Это определение работы выхода существенно отличается от классического.

Вычислим термоэлектронный ток, равный числу электронов, испаряющихся с единицы поверхности металла за единицу времени. Предполагается, что закон дисперсии квадратичен. Поскольку потенциал (3.147) зависит только от x , нас интересует лишь слагающая импульса p_x . Энергия электрона, который может вылететь из металла через поверхность (y, z), должна превышать сумму энергии потенциального барьера и величины $(p_y^2 + p_z^2)/2m^*$, т.е.

$$\epsilon \geq W + (p_y^2 + p_z^2)/2m^* = \xi_0 + w + (p_y^2 + p_z^2)/2m^* \equiv \epsilon_1. \quad (3.149)$$

Полное число электронов с импульсом в пределах от p_x до $p_x + dp_x$, проходящих за одну секунду через участок поверхности металла площадью 1 см^2 , равно²

$$\frac{2}{h^3} \bar{n}(p_x, p_y, p_z) v_x dp_x dp_y dp_z = \frac{2}{h^3} \bar{n}(p_x, p_y, p_z) \frac{\partial \epsilon}{\partial p_x} dp_x dp_y dp_z. \quad (3.150)$$

Тогда поток электронов найдем, интегрируя (3.150) по всем значениям p_x, p_y и p_z , удовлетворяющим условиям (3.149). При этом переходим к интегрированию по $d\epsilon$ ($d\epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial p_x} dp_x$). Это дает

$$\begin{aligned} \frac{2}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y dp_z \int_{\epsilon_1}^{+\infty} d\epsilon [1 + \exp((\epsilon - \xi)/k_B T)]^{-1} &= \frac{2k_B T}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y dp_z \ln [1 + \\ &+ \exp[-(k_B T)^{-1}(w + (p_y^2 + p_z^2)/2m^*)]]. \end{aligned} \quad (3.151)$$

¹ При сильном вырождении и при $T > 0$ К определение величины w по (3.148) вполне законно, ибо число электронов с $\epsilon > \xi_0$ исчезающе мало.

² Здесь мы используем функцию распределения, которая дает не число электронов в объеме V с энергиями в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, т.е. функцию из (3.29), а функцию $\varphi(p_x, p_y, p_z)$, которая дает число электронов в единице объема со слагающими импульса от p_x до $p_x + dp_x$ и т.д. и равную $(2/h^3) \bar{n}(p_x, p_y, p_z)$.

Таблица 3.4.

Термоэлектрические постоянные A некоторых металлов¹

Металл	$A, A/\text{см}^2 \text{K}^2$	Металл	$A, A/\text{см}^2 \text{K}^2$
Ca	60	Pt	10^4
Cs	160	Ta	50
Mo	60	Th	60
Ni	27	W	60

¹ См., Зейтц Ф. Современная теория твердого тела: Пер. с англ./Под ред. Г.С. Жданова. — М. Л.: Гостехиздат, 1949, табл. 42.

(При взятии интеграла по $d\epsilon$ делаем замену переменных $\exp[(\epsilon - \xi)/k_B T] \equiv u$, что дает $k_B T \int_{u_1}^{+\infty} [u(u+1)]^{-1} du$, а этот интеграл легко берется.) При обычных условиях $w \gg k_B T$ (из опыта известно, что $w \sim 1 \div 10$ эВ, а при обычных температурах $k_B T \sim 0,01$ эВ), поэтому

$$\ln[1 + \exp\{-(k_B T)^{-1}(w + (p_y^2 + p_z^2)/2m^*)\}] \approx \\ \approx \exp\{-(k_B T)^{-1}(w + (p_y^2 + p_z^2)/2m^*)\}$$

и для термоэлектронного тока после интегрирований по dp_y и dp_z находим

$$j_{\text{тэ}} = (4\pi e m^* k_B / h^3) T^2 \exp(-w/k_B T) \equiv A T^2 \exp(-w/k_B T). \quad (3.152)$$

Основную роль в (3.152) играет множитель $\exp(-w/k_B T)$, по сравнению с которым множитель T^2 на опыте практически не выявляется. В классической теории (Ричардсон), вместо (3.152), получали формулу

$$j_{\text{тэ}}^{\text{кл}} = en(k_B T/2\pi m)^{1/2} \exp(-W/k_B T), \quad (3.153)$$

которая выводится так же, как и (3.152), если в (3.151) вместо распределения Ферми подставить классическую функцию $\exp((\xi_{\text{кл}} - \epsilon)/k_B T)$. Различие между множителями T^2 и $T^{1/2}$ в (3.152) и (3.153) при наличии множителей $\exp(-w/k_B T)$ или $\exp(-W/k_B T)$ невозможно обнаружить. Однако обе эти формулы существенно различаются тем, что в квантовой формуле в показателе стоит величина $-w/k_B T$, а в классической $-W/k_B T$, т.е. в них учитываются разные работы выхода. Уменьшение работы выхода в квантовом случае можно качественно объяснить так: с энергией Ферми ξ_0 связано внутреннее давление электронного газа (3.75) $p \sim n\xi_0$, которое и облегчает выход электронов через потенциальный барьер ("выдавливает" электроны). Отметим также, что в квантовой формуле (3.152) множитель A имеет универсальное значение ($A \approx 120 \text{ A}/\text{см}^2 \text{K}^2$) для всех металлов, в то время как в классической формуле (3.153) в него входит n — величина, индивидуальная для каждого металла. Из табл. 3.4 видно, что опытные значения A совпадают с теоретическими лишь по порядку величины, что объясняется грубостью модели, используемой при выводе формулы (3.152) (подробнее см. в § 30 цитированной на стр. 146 книги Ф. Зейтца).

§ 3.6. Кинетические явления

3.6.1. Кинетическое уравнение Больцмана

Электроны проводимости в металле могут находиться под влиянием электрического и магнитного полей и градиента температуры. Кроме того, они испытывают столкновения друг с другом, с ионной решеткой, с различными ее дефектами и т.д. В результате устанавливается динамическое равновесие, когда электроны в процессах рассеяния теряют полученную от поля энергию и импульс. При изучении совокупности кинетических явле-

ний — электропроводности, теплопроводности, эффекта Холла и т.п. используют метод кинетического уравнения Больцмана, на выводе которого мы остановимся.

Состояние системы статистически описывается с помощью функции распределения в фазовом пространстве координат и скоростей, которая может также зависеть от времени t : $\bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Число электронов в элементе объема шестимерного фазового пространства $d\mathbf{r}_r d\mathbf{r}_v$ равно

$$\bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}_r d\mathbf{r}_v.$$

Условия нормировки функции n выбираются в виде

$$\int d\mathbf{r}_r d\mathbf{r}_v \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = N, \quad (3.154)$$

где $\bar{n}$ интегрируется по всему фазовому пространству. Для нахождения кинетического уравнения, которому удовлетворяют функции $\bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ при наличии внешних полей и процессов рассеяния, выделим в фазовом пространстве элемент объема и рассмотрим все возможные изменения в нем этих функций. Можно указать следующие причины, изменяющие $\bar{n}$ со временем: во-первых, явная зависимость $\bar{n}$ от t , определяемая величиной частной производной $\bar{n}$ по времени: $\partial \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) / \partial t$.

Во-вторых, диффузионное изменение $\bar{n}$ благодаря переходу частиц из одних участков $\mathbf{r}$ -пространства в другие и полевое изменение $\bar{n}$ благодаря ускорению $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$ во внешних полях. Таким образом, в момент $t + dt$ в данную ячейку фазового пространства со средними координатами x, y, z ; v_x, v_y, v_z попадут те частицы, которые в момент t находились в ячейке с координатами $x - v_x dt, y - v_y dt, z - v_z dt$; $v_x - a_x dt, v_y - a_y dt, v_z - a_z dt$. Это будет достаточно точно, если только интервал времени dt настолько мал ($dt \ll \tau$), что столкновения не успевают сильно изменить само статистическое распределение (т.е. $\mathbf{v}$ и $\mathbf{a}$). Тогда можно считать, что величины объемов элементарных ячеек тоже не меняются за время dt , т.е. $d\mathbf{r}_{\mathbf{r}-\mathbf{v} dt} d\mathbf{r}_{\mathbf{v}-\mathbf{a} dt} = d\mathbf{r}_r d\mathbf{r}_v$. Таким образом, диффузионное и полевое изменение $\bar{n}$ будет равно

$$(\delta \bar{n})_{\text{диф}} + (\delta \bar{n})_{\text{поле}} = \bar{n}(\mathbf{r} - \mathbf{v} dt, \mathbf{v} - \mathbf{a} dt, t + dt) - \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

или, в силу малости dt ,

$$\left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} \right)_{\text{диф}} + \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} \right)_{\text{поле}} = -\mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} \bar{n} - \mathbf{a} \nabla_{\mathbf{v}} \bar{n}, \quad (3.155)$$

где $\nabla_{\mathbf{r}}$ и $\nabla_{\mathbf{v}}$ — соответственно операторы градиента в $\mathbf{r}$ - и $\mathbf{v}$ -пространствах.

В-третьих, $\bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ может меняться из-за дискретных изменений в скоростях частиц в моменты столкновений. Для расчета введем представление о среднем числе столкновений (так называемая гипотеза молекулярного беспорядка). Обозначим вероятность того, что за единицу времени частица со скоростью $\mathbf{v}$ изменит ее и попадет в интервал $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, через $\nu(\mathbf{v}, \mathbf{v}') \times [1 - \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)]$. Тогда, в силу гипотезы молекулярного беспорядка, плотность числа частиц, скорость $\mathbf{v}$ которых за единицу времени принимает любое другое значение $\mathbf{v}'$, равна

$$b_- = \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \int d\mathbf{v}' \nu(\mathbf{v}, \mathbf{v}') [1 - \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)]. \quad (3.156)$$

Плотность же числа частиц, которые за единицу времени приобретают ско-
150

рость v , имея до этого любое другое значение v' , будет

$$b_+ = [1 - \bar{n}(r, v, t)] \int dv' v(v', v) \bar{n}(r, v', t). \quad (3.157)$$

Для полного изменения $\bar{n}$ за единицу времени из-за столкновений имеем¹

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{ст}} = b_+ - b_-. \quad (3.158)$$

Сумма (3.155), (3.158) и $\partial \bar{n} / \partial t$ дает полное изменение функции распределения за единицу времени, которое, в силу соображений непрерывности, равно нулю. т.е.

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{\partial \bar{n}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} \right)_{\text{диф}} + \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} \right)_{\text{поле}} + b_+ - b_- = 0. \quad (3.159)$$

В случае установившихся процессов функция распределения $\bar{n}$ явно не зависит от t , и поэтому

$$\partial \bar{n} / \partial t = 0. \quad (3.160)$$

Тогда для таких процессов из (3.159), (3.160), делая замену по (3.155), имеем

$$v \nabla_r \bar{n} + a \nabla_v \bar{n} = b_+ - b_-. \quad (3.161)$$

Мы получили кинетическое уравнение Больцмана. Из него видно, что в стационарном случае диффузионные и полевые изменения полностью компенсируются процессами рассеяния и в однородном образце металла без градиента температуры и внешних полей (при $\nabla_r \bar{n} = 0$)

$$b_+ = b_-, \quad (3.162)$$

т.е. числа частиц, теряющих и приобретающих при рассеянии данную скорость v , равны между собой. Отсюда, в частности, можно найти равновесное значение функции распределения $\bar{n}_0$. В присутствии полей $b_+ \neq b_-$, и $\bar{n}$ отличается от $\bar{n}_0$. Если поля слабы, то можно считать, что функция $\bar{n}$ в каждой точке фазового пространства мало отличается от своего равновесного значения, т.е.

$$\bar{n} = \bar{n}_0 + \bar{n}_1, \quad \bar{n}_1 \ll \bar{n}_0. \quad (3.163)$$

При решении интегродифференциального уравнения (3.161) обычно вводят следующие упрощения: во-первых, электроны испытывают, в основном, только упругие столкновения с ионами металла. При этом легкие электроны (по сравнению с ионами) передают ионам лишь незначительную часть полной кинетической энергии (только накопленную за время τ в поле); кроме того, рассеяние электронов при столкновениях предполагается изотропным, поэтому вероятности столкновений $\nu(v, v')$ в (3.166) и (3.167) зависят не от направления векторов v и v' , а только от угла между ними. Таким образом, поскольку согласно первому предположению энергия электронов при столкновении почти не меняется, т.е. $|v| \approx |v'|$, то функция $\nu(v, v')$ зависит лишь от $|v|$ и угла между v и v' .

¹ Множитель $1 - \bar{n}$ в $b_{\pm}$ связан с принципом Паули, запрещающем рассеяние в занятое состояние ($\bar{n} = 1$).

Вычислим теперь $b_+ - b_-$ в (3.161). В силу того же предположения, функция $\nu(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ отлична от нуля лишь при $|\mathbf{v}| = |\mathbf{v}'|$. Поэтому из требования конечности полной вероятности столкновения $\int d\mathbf{v}' \nu(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ сразу следует, что при $\mathbf{v} = \mathbf{v}'$ функция $\nu(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ должна обращаться в δ -функцию $\delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}')$. Для того чтобы не иметь дела с разрывными функциями, можно ввести другую функцию столкновений

$$\eta(v; \theta, \varphi; \theta', \varphi') \sin \theta' d\theta' d\varphi', \quad (3.164)$$

которая определяет вероятность того, что частица, летящая со скоростью $\mathbf{v}$ в направлении θ, φ , при рассеянии отклонится и полетит с той же скоростью в направлении θ', φ' (с точностью до элемента телесного угла $\sin \theta' d\theta' d\varphi'$). Между функциями ν и η существует очевидная связь

$$\eta(v; \theta, \varphi; \theta', \varphi') = \int_0^\infty dv' v'^2 \nu(v, v'). \quad (3.165)$$

Используя (3.165), можно записать (3.156) и (3.157) в виде

$$b_- = \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \int d\varphi' d\theta' \sin \theta' [1 - \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t)] \eta(v; \theta, \varphi; \theta', \varphi') \quad (3.166)$$

$$b_+ = [1 - \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)] \int d\varphi' d\theta' \sin \theta' \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; t) \eta(v; \theta', \varphi'; \theta, \varphi). \quad (3.167)$$

Если усилить второе предположение, допустив, что функция столкновений вообще не зависит от углов, а зависит только от v , то, заменяя $\bar{n}$ по (3.163), находим

$$b_+ - b_- = \{[(4\pi)^{-1} \int d\theta \sin \theta d\varphi \bar{n}_1] - \bar{n}_1\} 4\pi\eta(v). \quad (3.168)$$

Из (3.168) видно, что в этом приближении $b_+ - b_-$ линейно зависит от возмущения функции распределения $\bar{n}_1$. Множитель $4\pi\eta(v)$ в (3.168) равен полному числу столкновений, испытываемых электроном за единицу времени. Его обратная величина имеет размерность времени и является знакомой нам величиной — временем свободного пробега $\bar{\tau}$ (см. § 3.3):

$$\bar{\tau}(v) = (4\pi\eta(v))^{-1}. \quad (3.169)$$

В принятых приближениях это время равно времени установления статистического равновесия при включении или выключении внешних полей, т.е. времени релаксации для неравновесной функции распределения¹. Действительно, из (3.159) при $\partial \bar{n} / \partial t \neq 0$ и $(\partial \bar{n} / \partial t)_{\text{диф}} = (\partial \bar{n} / \partial t)_{\text{поле}} = 0$, в силу (3.168) и (3.169), имеем

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{n}_1}{\partial t} = b_+ - b_- = -[\bar{\tau}(v)]^{-1} [\bar{n}_1 - (4\pi)^{-1} \int d\varphi d\theta \sin \theta \bar{n}_1]. \quad (3.170)$$

Величину $\bar{n}_1$ обычно можно представить в виде

$$\bar{n}_1 = v_i \chi(v), \quad (3.171)$$

где $i = x, y, z$, и поэтому $\int d\varphi d\theta \sin \theta \bar{n}_1 = \chi(v) \int d\varphi d\theta \sin \theta v_i = 0$. Тогда из (3.170) имеем

$$\bar{n}_1(t) = \bar{n}_1(0) \exp(-t/\bar{\tau}), \quad (3.172)$$

¹ Если величина η существенно зависит от углов, времени релаксации энергии и импульса могут отличаться друг от друга (см. гл. 5).

Таким образом, мы приняли здесь приближение одного времени релаксации, которое часто оправдывается на опыте. Однако могут быть случаи, когда необходимо вводить несколько времен релаксации для разных изучаемых явлений. Кроме того, надо учитывать, какая равновесная функция распределения $\bar{n}_0$ входит в член столкновений $b_+ - b_-$. Это может быть функция, зависящая от локальной плотности частиц $\rho(\mathbf{r})$ (при пространственно неоднородных системах), т.е. $\bar{n}_0[\rho(\mathbf{r})]$. Или же эта функция зависит от средней электронной плотности $\bar{\rho}$ (не зависящей от координат). Так, в формуле (3.163) мы положили

$$\bar{n} = \bar{n}_0(\rho) + \bar{n}_1.$$

Поэтому правильное записать (3.170) так:

$$\begin{aligned} b_+ - b_- &= -(\bar{n} - \bar{n}_0(\rho))/\bar{\tau} = -(\bar{n} - \bar{n}_0(\bar{\rho}))/\bar{\tau} + [\bar{n}_0(\rho(\mathbf{r})) - \bar{n}_0(\bar{\rho})]/\bar{\tau} = \\ &= -\bar{n}_1/\bar{\tau} + \delta_n \bar{n}_0/\bar{\tau}, \end{aligned}$$

где

$$\delta_n \bar{n}_0 = \bar{n}_0[\rho(\mathbf{r})] - \bar{n}_0(\bar{\rho}).$$

Член с $\delta_n \bar{n}_0$ в уравнении Больцмана часто опускают, но, когда мы имеем дело с пространственной неоднородностью (когда $\rho = \rho(\mathbf{r})$), его следует учитывать.

Переходя к конкретным кинетическим эффектам, напомним, как в квазиклассическом приближении следует определять ускорение $\mathbf{a}$ в (3.155) при наличии электрического $\mathbf{E}$ и магнитного $\mathbf{H}$ полей. Уравнения движения Ньютона в этом случае гласят:

$$m\mathbf{a} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c} [\mathbf{v}\mathbf{H}], \quad (3.173)$$

где первое слагаемое дает величину кулоновской электрической и второе — лоренцевской магнитной сил.

3.6.2. Электропроводность

Рассмотрим пространственно однородный случай, когда $T = \text{const}$, магнитного поля нет, а электрическое направлено по оси x : $\mathbf{E} = (E_x, 0, 0)$. Тогда из (3.173) имеем

$$a_x = \frac{e}{m} E_x, \quad a_y = a_z = 0. \quad (3.174)$$

Кинетическое уравнение при этих условиях примет вид

$$\frac{e}{m} E_x \frac{\partial \bar{n}}{\partial v_x} = b_+ - b_-. \quad (3.175)$$

Заменим $\bar{n}$ по (3.163) и $b_+ - b_-$ — по (3.170); в силу принятых приближений считаем, что добавку $\bar{n}_1$, нарушающую изотропность $\bar{n}_0$, в первом приближении можно искать в виде (3.171), т.е.

$$\bar{n}_1 = v_x \chi(v). \quad (3.176)$$

Здесь $\chi(v)$ — малая неизвестная функция, зависящая только от абсолют-

ного значения скорости v (или энергии ϵ)¹; формулу (3.176) можно рассматривать как член первого порядка в разложении функции $\bar{n}$ по степеням E_x (линеаризованное уравнение Больцмана). В итоге вместо (3.175) получаем

$$\frac{e}{m} E_x \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial v_x} = - \frac{v_x}{\bar{\tau}(v)} \chi(v). \quad (3.177)$$

Перейдем в (3.177) от дифференцирования по v_x к ϵ , используя закон дисперсии (3.23). В результате из (3.177) находим

$$\chi(v) = - \bar{\tau}(\epsilon) e E_x \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon}. \quad (3.178)$$

Для интегрирования по $\mathbf{p}$ определим число состояний в интервалах от p_x, p_y, p_z до $p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z$ в объеме V . Из квантовой механики известно, что одно состояние находится в объеме фазового пространства величиной h^3 (см. (3.25)). Фазовый объем, занимаемый электронами, равен произведению объемов в $\mathbf{p}$ - и в $\mathbf{r}$ -пространстве. Таким образом, указанному интервалу импульсов соответствует фазовый объем $V dp_x dp_y dp_z$, а число квантовых состояний в нем равно (с учетом спинового вырождения)

$$d\tau_{\mathbf{p}} = \frac{2V}{h^3} dp_x dp_y dp_z = m^3 d\tau_{\mathbf{v}} \equiv 2V \left(\frac{m}{h} \right)^3 dv_x dv_y dv_z; \quad (3.179)$$

здесь m^3 появилось из-за замены $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Выражение для плотности тока по оси x будет

$$j_x = \frac{e}{V} \int v_x \bar{n}_1 d\tau_{\mathbf{p}} = \frac{e}{V} \int v_x^2 \chi(v) d\tau_{\mathbf{p}} = - \frac{e^2 E_x}{V} \int v_x^2 \bar{\tau}(\epsilon) \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} d\tau_{\mathbf{p}}. \quad (3.180)$$

Заменяя в (3.180) v_x^2 на $\frac{1}{3} v^2$ и переходя к сферическим координатам в v -пространстве², после интегрирования по углам имеем

$$j_x = - (8\pi e^2 m^3 / 3h^3) E_x \int_0^\infty dv v^4 \bar{\tau}(\epsilon) \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon}.$$

Перейдем теперь от интегрирования по dv к интегрированию по $d\epsilon$ ($m v dv = d\epsilon$ и $v^3 = (2/m)^{3/2} \epsilon^{3/2}$); это дает:

$$j_x = - (16 \sqrt{2} \pi e^2 m^{1/2} / 3h^3) E_x \int d\epsilon \epsilon^{3/2} \bar{\tau}(\epsilon) \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon}. \quad (3.180a)$$

При $k_B T \ll \xi_0$ можно принять $\partial \bar{n}_0 / \partial \epsilon \approx - \delta(\epsilon - \xi_0)$, что дает

$$j_x = (16 \sqrt{2} \pi e^2 m^{1/2} / 3h^3) \xi_0^{3/2} \bar{\tau}(\xi_0) E_x. \quad (3.180b)$$

¹ Такой выбор вида $\bar{n}_1$ естествен по соображениям симметрии, а также потому, что удовлетворяет условиям $\int d\tau_{\mathbf{r}} d\tau_{\mathbf{v}} \bar{n}_1 = 0$ и $\int d\tau_{\mathbf{r}} d\tau_{\mathbf{v}} \bar{n}_1 v^2 = 0$, вытекающим из нормировки (3.164) и определения средней квадратичной скорости $\bar{v}^2$ с помощью равновесной функции $\bar{n}_0$.

² В силу сферической симметрии $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$, где черта сверху означает усреднение по углам.

Используя здесь (3.34), получаем окончательно

$$j_x = (ne^2 \bar{\tau}(\xi_0)/m) E_x$$

и, следовательно,

$$\sigma = ne^2 \bar{\tau}(\xi_0)/m. \quad (3.181)$$

Формула (3.181) внешне совпадает с классическими (3.4) или (3.7). Однако вместо среднего времени свободного пробега $\bar{\tau}$ в (3.181) оно берется для электрона с энергией Ферми. Этот вывод указывает, что в электропроводности активную роль играют лишь электроны из узкой зоны размытия у энергии Ферми. Более подробных сведений о $\bar{\tau}(\xi_0)$ теория вырожденного газа, как и теория Друде, дать не может, ибо в ней не рассматриваются взаимодействия электронов с тепловыми колебаниями ионной решетки.

Здесь, как и в (3.5), можно ввести длину свободного пробега $\bar{l}(\xi_0)$:

$$\bar{l}(\xi_0) = v(\xi_0) \bar{\tau}(\xi_0). \quad (3.182)$$

Скорость берется для электронов с энергиями ξ_0 . По (3.35) ее величина $\sim 10^8$ см/с. Таким образом, в отличие от теории Друде, дается естественное обоснование постоянству тепловой скорости электрона проводимости и тому, что большая величина $\bar{l}(\xi_0)$ непосредственно определяется большой величиной $\bar{\tau}(\xi_0)$. Приведенные в табл. 3.1 оценки $\bar{l}$ становятся вполне разумными. Однако по-прежнему остается невыясненным вопрос о том, почему эти значения столь велики, несмотря на большую "тесноту" в кристалле.

3.6.3. Теплопроводность и закон Видемана – Франца

При расчете теплопроводности уже нельзя считать, что $\nabla_r \bar{n} = 0$, и поэтому в (3.155) надо учитывать член $(\partial \bar{n} / \partial t)_{\text{диф}}$. Если считать, что температура меняется только вдоль x и отлична от нуля лишь $\partial T / \partial x$, то в $\nabla_r \bar{n}$ надо учитывать только слагаемое $\partial \bar{n} / \partial x$. Поэтому формула (3.177) в том же линейном приближении примет более общий вид:

$$v_x \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial x} + \frac{eE_x}{m} \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial v_x} = - \frac{v_x}{\bar{\tau}(x)} \chi(v), \quad (3.183)$$

откуда после перехода от $\partial / \partial v_x$ к $\partial / \partial \epsilon$ находим вместо (3.178)

$$\chi(v) = - \bar{\tau}(v) \left(\frac{\partial \bar{n}_0}{\partial x} + eE_x \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \right). \quad (3.184)$$

Для вычисления теплопроводности найдем поток тепла W_x в присутствии E_x и $\partial T / \partial x$. По Лоренцу выражение для него имеет вид

$$W_x = \int d\tau_p \bar{n} v_x (mv^2/2) = 1/2 \int d\tau_p v_x^2 v^2 \chi(v). \quad (3.185)$$

Прежде чем подставить (3.184) в (3.185), заметим, что $\partial \bar{n}_0 / \partial x$ здесь обусловливается градиентом температуры. Величина $\bar{n}_0$ по (3.28) есть функция от $\xi \equiv (\epsilon - \zeta) / k_B T$, и поэтому

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial x} &= \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \\ &= - \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \left| \frac{\epsilon}{T} + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\xi}{T} \right) \right| \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned} \quad (3.186)$$

Подставляя (3.186) в (3.184), а затем в (3.180а) для j_x и (3.185), находим, после использования (3.179) и интегрирования по углам

$$j_x = \frac{e}{m} \left\{ K_1 \left[eE_x - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\xi}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + K_2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right\}. \quad (3.187)$$

$$W_x = \frac{1}{m} \left\{ K_2 \left[eE_x - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\xi}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + K_3 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right\}. \quad (3.188)$$

Здесь введены сокращенные обозначения для интегралов типа I из (3.47):

$$K_j = - \frac{N}{\xi_0^{3/2}} \int_0^{+\infty} d\epsilon \epsilon^{j+1/2} \bar{\tau}(\epsilon) \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon}. \quad (3.189)$$

Согласно (3.58), эти интегралы равны

$$K_j = \frac{N}{\xi_0^{3/2}} \left[\xi^{j+1/2} \bar{\tau}(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} (\bar{\tau}(\epsilon) \epsilon^{j+1/2}) \Big|_{\epsilon=\xi} + \dots \right]. \quad (3.190)$$

Для определения коэффициента теплопроводности κ надо положить $j_x = 0$ в (3.187) при $\partial T / \partial x \neq 0$, из этого условия найти электрическое *термодиффузионное* поле E_x и подставить его в (3.188). В результате находим

$$\kappa = - \frac{W_x}{\partial T / \partial x} = \frac{1}{m} \frac{K_1 K_3 - K_2^2}{K_1 T}. \quad (3.191)$$

Если взять для K_j первое приближение из (3.190), то числитель в (3.191) обратится в нуль. Поэтому теплопроводность, обусловленная электронами проводимости, есть явление второго порядка по $k_B T / \xi_0$ и требует для своего вычисления учета вторых членов разложения (3.190). Это понятно, ибо нулевое приближение в (3.190) соответствует равновесному распределению при $T = 0 K$. Для расчета электропроводности при $\partial T / \partial x = 0$, т.е. для чисто электрического эффекта, этим приближением можно ограничиться. Для расчета тепловых явлений существенно учитывать влияние температуры на состояние системы, а следовательно, и на $\bar{n}(\epsilon)$. Вычисляя числитель в правой части (3.191) во втором приближении, находим¹

$$K_1 K_3 - K_2^2 \approx (1/3) \pi^2 (k_B T)^2 n^2 [\bar{\tau}(\xi_0)]^2;$$

знаменатель (3.191) можно вычислить в нулевом приближении:

$$K_1 T \approx n \bar{\tau}(\xi_0) T.$$

Поэтому окончательно находим, используя (3.182),

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{m} \frac{n \bar{\tau}(\xi_0) T}{v(\xi_0)} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{m} \frac{n \bar{l}(\xi_0)}{v(\xi_0)} T. \quad (3.192)$$

Формула (3.192) внешне совпадает с классической формулой (3.13) для κ с заменой $\bar{\tau}$ на $\bar{\tau}(\xi_0)^2$.

¹ Легко видеть, что все члены, содержащие $\partial^2 \bar{\tau} / \partial \epsilon^2$ и $\partial \bar{\tau} / \partial \epsilon$, в этом выражении сокращаются.

² Как впервые отметил Френкель (1932), формула (3.192) удовлетворяет известному соотношению кинетической теории газов $\kappa = 1/3 l(\xi_0) v(\xi_0) C_v^{3L}$.

Из сравнения формулы (3.181) для σ и (3.192) для κ , получаем уже известное по (3.14) соотношение Видсмана – Франца

$$\kappa/\sigma = (1/3\pi^2) (k_B/e)^2 T \approx 2,43 \cdot 10^{-8} T \text{ Вт} \cdot \text{Ом/К}^{-2}. \quad (3.193)$$

Теоретическое выражение для числа Лоренца $L = \kappa/\sigma T = 2,43 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом/К}^2$ несколько лучше согласуется со средним опытным значением L , чем классическая формула (3.14).

3.6.4. Термоэлектрические явления

Исследуем вопрос о выделении тепла в металле при прохождении электрического тока и наличии градиента температуры, которое возникает за счет работы, совершаемой электрическим полем над электронами проводимости. Может появиться сомнение: можно ли описать эти явления без учета взаимодействия электронов с ионной решеткой. Как и при выводе закона Джоуля – Ленца (3.7), механизм этого взаимодействия совершенно не важен для качественного изучения поставленного вопроса, ибо энергия, накопленная электронами в поле, должна перейти к решетке вследствие закона сохранения энергии. Однако существует специфический термоэлектрический эффект, в механизме которого колебания ионной решетки (фононы) играют определяющую роль. Это эффект увлечения электронов фононами, предсказанный Гуревичем Л.Э. (1945) и открытый на опыте Х.П.Р. Фредериксом (1953) и независимо – Т.Х. Гебалле.

Рассмотрим термоэлектрические эффекты для химически и структурно однородной проволоки. Пусть вдоль ее оси x направлен ток j_x и градиент температуры $\partial T/\partial x$. Тогда скорость выделения тепла dQ/dt в единице объема равна

$$dQ/dt = j_x E_x - \partial W_x / \partial x, \quad (3.194)$$

где $j_x E_x$ – удельная мощность, выделяемая электрическим током, а $-\partial W_x / \partial x$ – дивергенция теплового тока, которая по уравнению непрерывности равна скорости, с которой тепло втекает внутрь рассматриваемой единицы объема. Выразим E_x и W_x через j_x с помощью (3.187) и (3.188). Тогда, используя (3.180 а), (3.189) и (3.191), находим

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{m}{e^2} \frac{1}{K_1} j_x + \frac{T}{e} \frac{d}{dT} \left(\frac{d\xi}{dT} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{K_2}{K_1} \frac{1}{eT} \frac{\partial T}{\partial x} = \\ &= \frac{j_x}{\sigma} + \frac{T}{e} \frac{d}{dT} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{K_2}{K_1} \frac{1}{eT} \frac{\partial T}{\partial x}, \end{aligned} \quad (3.195)$$

$$W_x = \frac{K_2}{K_1} \frac{j_x}{e} + \frac{1}{m} \frac{K_2^2 - K_1 K_3}{K_1 T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{K_2}{K_1} \frac{j_x}{e} - \kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (3.196)$$

Подставляя (3.195) и (3.196) в (3.194), получаем

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{1}{\sigma} j_x^2 - \frac{j_x}{e} T \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{K_2}{TK_1} - \frac{\xi}{T} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (3.197)$$

Первое слагаемое в правой части (3.197) дает величину тепла Джоуля – Ленца (см. (3.6)) чисто электрического происхождения. Третье слагаемое,

не зависящее от j_x , дает величину тепла, подводимого в данный элемент объема благодаря теплопроводности. Оба эти эффекта не зависят от взаимного направления электрического и теплового тока и являются четными. Второй член, наоборот, относится к классу нечетных эффектов, т.е. меняет знак при изменении направления j_x или $\partial T/\partial x$. Он и описывает все термоэлектрические явления, определяемые взаимосвязью тепловых и электрических процессов в электронных проводниках. Мы здесь рассмотрим три основных явления: *тепло Томсона*, *тепло Пельтье* и *термоэлектродвижущую силу*.

Тепло Томсона — обратимое выделение тепла в однородном, но неравномерно нагретом проводнике ($\partial T/\partial x \neq 0$) при пропускании через него тока. Качественно объяснить его можно так: если при данном направлении тока электроны движутся от более нагретого конца проводника к менее нагретому, то они передают избыточную энергию ионной решетке (выделение тепла Томсона), а при обратном направлении тока электроны из более холодных частей проводника попадают в более нагретые и увеличивают свою энергию за счет более нагретых ионов (поглощение тепла Томсона). Конечно, это объяснение поверхностное, ибо оно не учитывает термоэдс, увлечение фононами и т.п., что может существенно влиять на эффект вплоть до изменения его знака.

Величину тепла Томсона сразу получаем из второго слагаемого правой части (3.197). Произведем в нем лишь замену $\partial/\partial x$ на $(\partial T/\partial x) \partial/\partial T$:

$$\frac{dQ_T}{dt} = -\frac{T}{e} \left(\frac{K_2}{TK_1} - \frac{\xi}{T} \right) j_x \frac{\partial T}{\partial x} \equiv -\kappa_T j_x \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (3.198)$$

Из (3.198) видно, что тепло Томсона пропорционально плотности тока и градиенту температуры; κ_T носит название *коэффициента Томсона*. Он, как и теплопроводность, в нулевом приближении для интегралов K_j равен нулю, т.е. является эффектом второго порядка по $k_B T/\xi_0$. Поэтому, вычисляя K_2/K_1 во втором приближении согласно (3.190), находим

$$\kappa_T = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e} T \left(\frac{3}{2\xi_0} + \frac{1}{\bar{\tau}(\xi_0)} \frac{\partial \bar{\tau}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \bigg|_{\epsilon = \xi_0} \quad (3.199)$$

Выражение (3.199) можно записать и в иной форме:

$$\kappa_T = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2}{e} \frac{T}{\xi_0} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\partial \ln \bar{\tau}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \bigg|_{\epsilon = \xi_0}. \quad (3.200)$$

Тогда как классическая теория Лоренца давала выражение

$$\kappa_T^{\text{кл}} = 3k_B/2e. \quad (3.201)$$

Из сравнения (3.200) и (3.201) видно, что квантовая теория дает для κ_T значение в сотни раз меньшее ($k_B T/\xi_0 \lesssim 10^{-2}$), чем классическая теория, что качественно согласуется с опытом. При не слишком низких температурах линейная зависимость κ_T от T (3.200), также хорошо подтверждается опытом. Что касается знака κ_T , то у части металлов он положителен (Cu, Ag, Au, Hg, ...), а у части — отрицателен (Pb, Pt, Fe, ...). Ответственность за знак эффекта может нести только знак производной $\partial \ln \bar{\tau}(\epsilon)/\partial \epsilon|_{\epsilon = \xi_0}$ в (3.200) (напомним, что $e = -|e|$).

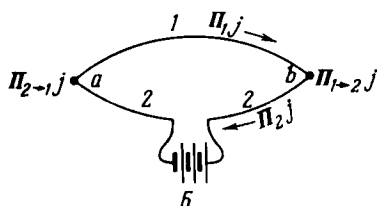


Рис. 3.16. Эффект Пельтье.

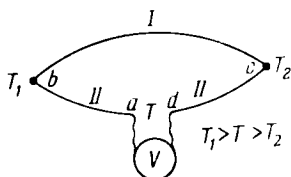


Рис. 3.17. Термоэд.с.

Тепло Пельтье. Допустим теперь, что температурный градиент отсутствует ($\partial T/\partial x = 0$), но проволока состоит из двух кусков различных металлов 1 и 2 (рис. 3.16). Тогда, при $j_x \neq 0$, второй член в правой части (3.197) будет отличен от нуля на стыке a, b двух металлов, где величина, стоящая под знаком производной, меняет свое значение скачком. Таким образом, следует ожидать, что при пропускании тока через спай двух однородных и однородно нагретых металлов происходит выделение или поглощение тепла добавочно к теплу Джоуля — Ленца, называемое *теплом Пельтье*. Его возникновение можно пояснить тем, что средняя энергия электронов, участвующих в токе, зависит от закона дисперсии, концентрации электронов и механизма рассеяния, поэтому она различна в различных металлах. И, следовательно, при переходе из одного металла в другой электроны либо отдают излишек энергии, либо получают ее от решетки (в зависимости от направления тока). В первом случае тепло Пельтье выделяется, во втором — поглощается.

Для нахождения тепла Пельтье следует проинтегрировать второе слагаемое в правой части (3.197) по dx между любыми двумя точками, расположенными по разные стороны от спаев металлов 1 и 2:

$$\frac{dQ_{1 \rightarrow 2}}{dt} = \frac{T}{e} j_x \int_1^2 dx \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{K_2}{TK_1} - \frac{\xi}{T} \right).$$

Множитель перед j_x носит название *коэффициента Пельтье*. В силу (3.119), он равен

$$\begin{aligned} \Pi_{1 \rightarrow 2} &= \frac{T}{e} \left[\left(\frac{K_2}{TK_1} - \frac{\xi}{T} \right)_2 - \left(\frac{K_2}{TK_1} - \frac{\xi}{T} \right)_1 \right] = \\ &= \frac{\pi}{2} \frac{k_B T}{e} \left\{ \frac{k_B T}{\xi_{02}} \left[1 + \frac{d \ln \bar{\tau}_2(\epsilon)}{d \ln \epsilon} \right]_{\epsilon = \xi_{02}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{k_B T}{\xi_{01}} \left[1 + \frac{d \ln \bar{\tau}_1(\epsilon)}{d \ln \epsilon} \right]_{\epsilon = \xi_{01}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.202)$$

Из (3.202) и (3.200) находим известную из термодинамики связь между коэффициентами Пельтье и Томсона:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi_{1 \rightarrow 2}}{T} \right) = \frac{\kappa_{T2} - \kappa_{T1}}{T}. \quad (3.203)$$

Сравнение (3.202) с опытом затруднено из-за того, что величина $d \ln \bar{\tau}(\epsilon)/d \ln \epsilon$ в нашей модели неизвестна. Однако квантовая теория, как и в случае эффекта Томсона, дает правильную оценку величины $\Pi_1 \rightarrow 2$ в сравнении с завышенным значением ($\sim k_B T/e$) классической теории.

Термоэлектродвижущая сила (термоэдс), или эффект Зеебека. В цепи, содержащей различные металлы, спаи которых поддерживаются при различных температурах, возникает термоэдс. Рассмотрим цепь, состоящую из двух металлов *I* и *II* с двумя спаями: *b* при температуре T_1 и *c* при T_2 (рис. 3.17), причем $T_1 > T_2$. Точки *a* и *b* находятся при одинаковой температуре T ($T_1 > T > T_2$). Искомая термоэдс $\mathcal{E}_T$ равна разности потенциалов $\varphi_a - \varphi_b$, возникающей в такой разомкнутой цепи:

$$\mathcal{E}_T = \varphi_a - \varphi_b = - \int_a^d E_x dx = - \oint E_x dx. \quad (3.204)$$

Можно взять интеграл и по замкнутому контуру, ибо в замкнутой цепи точка *a* совпадает с точкой *d*. Появление термоэдс можно объяснить тем, что, если в проводнике имеется градиент температур, то электроны на горячем конце приобретают более высокие энергии (скорости) и возникает поток электронов от горячего конца к холодному, где начинает расти отрицательный заряд, а на горячем остается нескомпенсированный положительный заряд. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока под действием возникающей разности потенциалов, создающей обратный ток электронов, не установится динамическое равновесие. Алгебраическая сумма разностей потенциалов в цепи и создает так называемую объемную составляющую термоэдс. Вторая составляющая — контактная — возникает из-за температурной зависимости контактной разности потенциалов. При разной температуре спаев *b* и *c* возникает разность потенциалов, дающая свой вклад в термоэдс.

При разомкнутой цепи электрический ток отсутствует ($j_x = 0$), поэтому из (3.187) напряженность электрического поля, созданная термодиффузией электронов, равна

$$E_x = - \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\xi}{T} + \frac{K_2}{K_1} \frac{1}{eT} \frac{\partial T}{\partial x};$$

подставляя это значение E_x в (3.204), находим (в приближении $\partial \xi / \partial T \approx 0$)

$$\mathcal{E}_T = - \frac{1}{e} \oint dx \left[\frac{K_2}{K_1 T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\xi}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Переходим к новой переменной интегрирования (от dx к dT) и разбиваем интеграл на два слагаемых по металлам *I* и *II*; это дает

$$\mathcal{E}_T = \frac{1}{e} \int_{T_1}^{T_2} dT \left[\left(\frac{K_2}{K_1 T} - \frac{\xi}{T} \right)_{II} - \left(\frac{K_2}{K_1 T} - \frac{\xi}{T} \right)_I \right]. \quad (3.205)$$

Сравнивая (3.205) с (3.202), находим связь между термоэдс и теплом Пельтье

$$\mathcal{E}_T = - \int dT \Pi_{I \rightarrow II} / T. \quad (3.206)$$

в полном соответствии с выводами термодинамики¹.

¹ См. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1977.

Из (3.205) снова видно, что в нулевом приближении $\mathcal{E}_T$ равна нулю. Во втором приближении, согласно (3.202), получаем (если приближенно считать, что $\partial \ln \bar{\tau} / \partial \epsilon|_{\epsilon=\xi_0}$ не зависит от температуры)

$$\mathcal{E}_T = - \frac{\pi^2 k_B^2}{6e} \left\{ \left[\frac{1}{\xi_0} \left(1 + \frac{\partial \ln \bar{\tau}}{\partial \ln \epsilon} \right) \right]_{\epsilon=\xi_0}^I - \left[\frac{1}{\xi_0} \left(1 + \frac{\partial \ln \bar{\tau}}{\partial \ln \epsilon} \right) \right]_{\epsilon=\xi_0}^{II} \right\} (T_1^2 - T_2^2). \quad (3.207)$$

Классическая электронная теория давала в первом приближении отличную от нуля термоэдс

$$\mathcal{E}_T^{\text{кл}} = - (k_B/e) \ln(n_I/n_{II}) (T_1 - T_2).$$

Таким образом, получается различная температурная зависимость $\mathcal{E}_T$. Квантовая теория дает также меньшее абсолютное значение $\mathcal{E}_T$ из-за множителя $k_B T/\xi_0$. Кроме того, дифференциальная термоэдс (при $T_1 - T_2 = dT$) по квантовой теории Нернста при $T \rightarrow 0$ дает $\mathcal{E}_T \rightarrow 0$, а классическая теория приводит к конечному значению $\mathcal{E}_T$.

3.6.5. Гальваномагнитные явления

Рассмотрим два основных гальваномагнитных явления: эффект Холла и магнетосопротивление, возникающие в проводнике с током, находящемся во внешнем поперечном (к направлению тока) магнитном поле. Как мы увидим, модель ферми-газа не дает полного объяснения этих эффектов. Тем не менее рассмотрим их в рамках этой модели, что позволит лучше выявить возникающие трудности.

Допустим, что проводник с током (вдоль оси x) помещен в постоянное однородное магнитное поле H , направленное по оси z (рис. 3.18). Тогда на электрон, движущийся со скоростью $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$, действует сумма сил Кулона и Лоренца (3.173). В соответствии с геометрией полей (рис. 3.18) $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$, $\mathbf{H} = (0, 0, H_z)$ (3.173) примет вид

$$\begin{aligned} m^* a_x &= eE_x + \frac{e}{c} v_y H_z, \\ m^* a_y &= eE_y - \frac{e}{c} v_x H_z, \\ m^* a_z &= 0. \end{aligned} \quad (3.208)$$

Магнитное поле H_z , отклоняя электрон вдоль оси y , создает поперечное электрическое поле E_y , наряду с внешним продольным полем E_x вдоль тока j_x . Таким образом, согласно (3.155),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} \right)_{\text{диф}} + \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} \right)_{\text{поле}} &= \frac{\partial \bar{n}}{\partial x} v_x + \frac{\partial \bar{n}}{\partial y} v_y - \\ &- \left(eE_x + \frac{e}{c} v_y H_z \right) \frac{\partial \bar{n}}{\partial v_x} - \left(eE_y - \frac{e}{c} v_x H_z \right) \frac{\partial \bar{n}}{\partial v_y}. \end{aligned} \quad (3.209)$$

Возмущенную полями и $\partial T/\partial x$ функцию распределения ищем в виде (3.163), где возмущение $\bar{n}_1$ записываем в виде

$$\bar{n}_1 = v_x \chi_x(v) + v_y \chi_y(v) \quad (3.210)$$

(это обобщение (3.176) по Гансу (1911)). Тогда вместо (3.177) для числа столкновений имеем

$$b_+ - b_- = -\frac{1}{\tau} (v_x \chi_x + v_y \chi_y). \quad (3.211)$$

В (3.209) следует пренебречь членами $E_{x,y} \frac{\partial \bar{n}_1}{\partial v_{x,y}}$, в силу их малости.

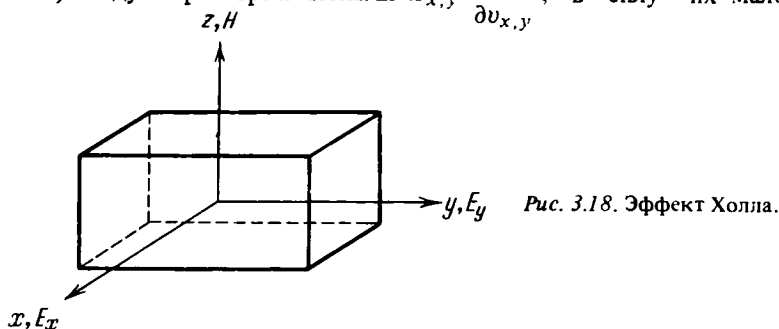


Рис. 3.18. Эффект Холла.

Входящий в (3.209) оператор $\frac{e}{c} H_z \left(v_y \frac{\partial}{\partial v_x} - v_x \frac{\partial}{\partial v_y} \right)$ дает нуль при действии на любую функцию, зависящую только от модуля скорости:

$$v_y \frac{\partial f(v^2)}{\partial v_x} - v_x \frac{\partial f(v^2)}{\partial v_y} = 2(v_y v_x - v_x v_y) \frac{\partial f(v^2)}{\partial v^2} = 0.$$

Подставляя в (3.209), (3.210) с учетом сказанного, получаем¹

$$\begin{aligned} v_x \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial x} + v_y \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial y} - m^* \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} (eE_x v_x + eE_y v_y) - \\ - \frac{eH_z}{m^* c} (v_y \chi_x - v_x \chi_y) = \frac{1}{\tau} (v_x \chi_x + v_y \chi_y). \end{aligned} \quad (3.212)$$

Так как уравнение (3.212) должно удовлетворяться для любых значений v_x и v_y , то поэтому равны и коэффициенты в правой и левой части (3.212) при v_x и v_y , что дает

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial x} - eE_x \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} = \bar{\tau}^{-1} \chi_x - \frac{eH_z}{m^* c} \chi_y, \\ \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial y} - eE_y \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} = \frac{eH_z}{m^* c} \chi_x + \bar{\tau}^{-1} \chi_y. \end{aligned} \quad (3.213)$$

¹ Из (3.212) видно, что магнитное поле само по себе не нарушает статистического равновесия, ибо при $E_x = E_y = 0$ и $\partial \bar{n}/\partial x = \partial \bar{n}/\partial y = 0$ уравнение (3.212) удовлетворяется при $\chi_x = \chi_y = 0$ и при произвольном H_z .

Прежде чем решать эти два уравнения относительно искомых функций χ_x и χ_y , введем сокращенные обозначения

$$L_x = \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial x} - eE_x \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon}, \quad L_y = \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial y} - eE_y \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon}, \quad (3.214)$$

$$s = -eH_z \bar{\tau} / m^* c.$$

Заметим, что безразмерная величина s равна отношению средней длины свободного пробега $\bar{l} = v\bar{\tau}$ к радиусу циклотронной орбиты (см. (3.109)):

$$r_H = v / \omega_H = m^* c v / |e| H_z. \quad (3.215)$$

Действительно,

$$s = |e| \bar{\tau} H_z / m^* c = |e| \bar{l} H_z / m^* v c = \bar{l} / r_H. \quad (3.216)$$

Итак, подставляя (3.214) в (3.213), находим

$$\chi_x = \bar{\tau} (L_x - s L_y) / (1 + s^2), \quad \chi_y = \bar{\tau} (L_y + s L_x) / (1 + s^2). \quad (3.217)$$

Благодаря наличию двух функций возмущения χ_x и χ_y , вместо (3.187) и (3.188) получаем по два слагаемых электро- и теплового тока, заменяя в них $d\tau_p$ по (3.179) на $dv_x dv_y dv_z$. При этом из-за симметрии выпадает член с $\bar{n}_0$, а в j_x и W_x член с χ_y , и в j_y и W_y член с χ_x из-за нечетности подынтегральной функции:

$$\begin{aligned} j_x &= (e/3V) \int d\tau_p v^2 \chi_x = \\ &= (8\pi e m^{*3} / 3h^3) \int_0^{+\infty} dv v^4 \bar{\tau} (L_x - s L_y) / (1 + s^2), \end{aligned} \quad (3.218)$$

$$\begin{aligned} j_y &= (e/3V) \int d\tau_p v^2 \chi_y = \\ &= (8\pi e m^{*3} / 3h^3) \int_0^{+\infty} dv v^4 \bar{\tau} (L_y + s L_x) / (1 + s^2), \end{aligned} \quad (3.219)$$

$$\begin{aligned} W_x &= (m^* / 6V) \int d\tau_p v^4 \chi_x = \\ &= (8\pi m^{*4} / 6h^3) \int_0^{+\infty} dv v^6 \bar{\tau} (L_x - s L_y) / (1 + s^2), \end{aligned} \quad (3.220)$$

$$\begin{aligned} W_y &= (m^* / 6V) \int d\tau_p v^4 \chi_y = \\ &= (8\pi m^{*4} / 6h^3) \int_0^{+\infty} dv v^6 \bar{\tau} (L_y + s L_x) / (1 + s^2). \end{aligned} \quad (3.221)$$

Формулы (3.218) — (3.221) позволяют количественно описать все поперечные гальвано- и термомагнитные явления. Здесь мы рассмотрим лишь эффект Холла и магнетосопротивление (эффект Томсона).

Изотермический эффект Холла. Этот эффект состоит в возникновении электрического поля E_y , поперечного току j_x , вызванное поперечным магнитным полем H_z (Б.Х.Холл, 1879). Схема измерения этого явления изображена на рис. 3.18. При изотермичности выполняются условия $\partial T/\partial x = \partial T/\partial y = 0$, т.е. $T = \text{const}$ (а следовательно, и $\partial \bar{n}_0/\partial x = \partial \bar{n}_0/\partial y = 0$). Если электрическая цепь по оси y разомкнута, то $j_y = 0$. Отсюда находим напряженность холловского поля E_y . Тогда (3.218) и (3.219) с заменой L_x и L_y по (3.214) примут вид

$$j_x = -8\pi e^2 m^{*3}/3h^3 \left[E_x \int_0^{+\infty} dv v^4 \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \frac{\bar{\tau}}{1+s^2} - E_y \int_0^{+\infty} dv v^4 \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \frac{\bar{\tau}s}{1+s^2} \right], \quad (3.222)$$

$$0 = E_y \int_0^{+\infty} dv v^4 \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \frac{\bar{\tau}}{1+s^2} + E_x \int_0^{+\infty} dv v^4 \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \frac{\bar{\tau}s}{1+s^2}. \quad (3.223)$$

Переходя в этих формулах к интегрированию по энергии $d\epsilon$, находим ($v^4 dv = (2\epsilon)^{3/2} (m^*)^{-5/2} d\epsilon$), при квадратичном законе дисперсии (3.23)

$$j_x = L_1 E_x - L_2 E_y, \quad (3.224)$$

$$0 = L_2 E_x + L_1 E_y, \quad (3.225)$$

где введены сокращенные обозначения

$$L_1 = - \frac{16\pi e^2 (2m^*)^{1/2}}{3h^3} \int_0^{+\infty} d\epsilon \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \frac{\epsilon^{3/2} \bar{\tau}(\epsilon)}{1+s^2(\epsilon)}, \quad (3.226)$$

$$L_2 = - \frac{16\pi e^2 (2m^*)^{1/2}}{3h^3} \int_0^{+\infty} d\epsilon \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} \frac{\epsilon^{3/2} \bar{\tau}(\epsilon) s(\epsilon)}{1+s^2(\epsilon)}. \quad (3.227)$$

Решение (3.224) и (3.225) относительно E_x и E_y дает

$$E_x = L_1 j_x / (L_1^2 + L_2^2), \quad (3.228)$$

$$E_y = -L_2 j_x / (L_1^2 + L_2^2). \quad (3.229)$$

Из (3.228) находим удельную электропроводность в магнитном поле $\sigma(H_z)$ или магнетосопротивление $\rho(H_z) = [\sigma(H_z)]^{-1}$:

$$\rho(H_z) = (L_1^2 + L_2^2) L_1^{-1}, \quad (3.230)$$

а из (3.229) — напряженность поперечного электрического поля Холла. Если ограничиться нулевым приближением для вычисления интегралов (3.226) и (3.227) (см. (3.190)), то, в силу (3.214), будем иметь

$$L_2 = s(\xi_0) L_1 \equiv \omega_H \bar{\tau}(\xi_0) L_1. \quad (3.231)$$

Таблица 3.5

Экспериментальные и теоретические значения R постоянной Холла для различных металлов¹

Металл	$R \cdot 10^{12}, \text{В} \cdot \text{см}/\text{А} \cdot \text{Гс}$ ($R \cdot 10^{14}, \text{В} \cdot \text{м}/\text{А} \cdot \text{Т}$)		Металл	$R \cdot 10^{12}, \text{В} \cdot \text{см}/\text{А} \cdot \text{Гс}$ ($R \cdot 10^{14}, \text{В} \cdot \text{м}/\text{А} \cdot \text{Т}$)	
	эксперимент	теория		эксперимент	теория
Cu	-0,54	-0,74	Be	+7,7	-0,25
Ag	-0,9	-1,04	Zn	+1,0	-0,46
Au	-0,7	-1,05	Cd	+0,53	-0,65
Li	-1,7	-1,31			
Na	-2,1	-2,4	Al	-0,3	-0,34

¹ Теоретические значения см. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела: Пер. с англ./ Под ред. Г.С. Жданова. — М. — Л.: Гостехиздат, 1949, табл. 44, а экспериментальные см. Таблицы физических величин /Под ред. И.К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976, с. 470.

Поэтому, подставляя (3.231) в (3.230) и затем в (3.229), получаем

$$E_y = e\bar{\tau}(\xi_0) H_z j_x / m^* \sigma(H_z). \quad (3.232)$$

Из (3.232) видно, что холловское поле E_y , если пренебречь зависимостью электропроводности от H_z (см. ниже), линейно зависит от магнитного поля H_z и продольного тока j_x . Таким образом, мы вывели формулу для нечетного поперечного гальваномагнитного эффекта Холла (E_y меняет знак при изменении знака H_z или j_x). Множитель перед $H_z j_x$ в (3.232) носит название постоянной Холла:

$$R = e\bar{\tau}(\xi_0)/m^* \sigma(H_z). \quad (3.233)$$

Ниже (см. (3.237)) мы покажем, что в первом приближении

$$\sigma(H_z) = \sigma(0), \quad (3.234)$$

где $\sigma(0)$ дается по (3.181). Поэтому, используя (3.234), для постоянной Холла из (3.231) находим

$$R = 1/nec. \quad (3.235)$$

Из (3.235) видно, что знак R определяется знаком заряда носителей тока e (электрона), а величина — их плотностью n (как и в классике).

В табл. 3.5 приведены опытные значения R и вычисленные по (3.235), если в нее вместо n подставить число валентных электронов в единице объема. Для ряда металлов получается хорошее совпадение теории с опытом, в особенности для жидких щелочных металлов, где, по-видимому, предположение, что n совпадает с числом атомов в единице объема, лучше всего выполняется. Однако имеются и существенные расхождения между теорией и опытом. Во-первых, в ряде металлов (Be, Zn, Cd, Al и других) опыт дает другой знак постоянной Холла, чем предсказывает теория по (3.235). Во-вторых, у некоторых металлов (ферромагнитные, V и другие) наблюдаемая величина постоянной на несколько порядков величин превышает теоретические значения.

Эта "катастрофа" с постоянной Холла, как классической, так и квантовой модели газа свободных электронов, связана с их грубостью и была устранена лишь в более точной зонной модели (см. гл. 4).

С помощью приближенной формулы (3.235) можно показать, что произведение постоянной Холла на удельную электропроводность $R\sigma$ прямо пропорционально подвижности электрона проводимости μ , т.е. скорости, приобретаемой им в поле единичной напряженности ($E_x = 1$). Действительно, согласно (3.3), имеем

$$\mu = v/E_x = \sigma/ne$$

и, в силу (3.235), находим

$$\mu/c = \sigma R. \quad (3.236)$$

Из опытных данных для значений σR для металлов и электролитов следует, что подвижность μ сравнительно мало меняется от металла к металлу (за исключением металлов с аномально большими значениями $|R|$) и в сотни раз превышает подвижность ионов в жидких электролитах.

Изменение электросопротивления в поперечном магнитном поле (магнетосопротивление). Из (3.230) можно ожидать, что $\sigma(H_z)$ отличается от $\sigma(0)$. Из соображений симметрии ясно, что этот эффект не должен зависеть от знака поля. Поэтому, по крайней мере, в случае слабых полей, следует ожидать, что магнетосопротивление $\Delta\rho_{II} = \rho(H_z) - \rho(0)$ квадратично зависит от поля: $\Delta\rho_{II} \sim H_z^2$. Причину этого явления можно объяснить так: под действием силы Лоренца (см. (3.208)) траектории электронов проводимости искривляются, и их средняя длина свободного пробега вдоль ускоряющего поля E_x уменьшается (рис. 3.19), что приводит к росту сопротивления: $\Delta\rho_{II} > 0$.

Однако в нулевом приближении для интегралов (3.226) и (3.227) мы приходим к результату (3.234). Действительно, из (3.230) в этом приближении, с учетом (3.231), (3.227) и (3.36), находим

$$\begin{aligned} \sigma(H_z) &\approx L_1 [1 + s^2(\xi_0)] \approx [16\pi e^2 (2m^*)^{1/2} / 3h^3] \times \\ &\times \xi_0^{3/2} \bar{\tau}(\xi_0) [1 + s^2(\xi_0)]^{-1} [1 + s^2(\xi_0)] = \\ &= ne^2 \bar{\tau}(\xi_0) / m^* = \sigma(0). \end{aligned} \quad (3.237)$$

Таким образом, как и для термоэлектрических явлений, в нулевом приближении магнетосопротивление равно нулю. Поэтому интегралы L_1 и L_2 из (3.236) и (3.227) приходится вычислять до второго приближения (см. (3.190)), что после несложных преобразований дает

$$\Delta\rho_{II}/\rho_0 = BH_z^2 / (1 + CH_z^2), \quad (3.238)$$

где

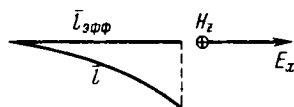
$$B = \frac{\pi^2}{12} [(|e| \bar{\tau}(\xi_0) / m^* c) (k_B T / \xi_0)]^2, \quad (3.239)$$

$$C = (|e| \bar{\tau}(\xi_0) / m^* c)^2 = [R\sigma(0)]^2.$$

Формула (3.238) подтверждает, что во втором приближении магнето-

сопротивление квадратично зависит от поля. При слабых полях ($CH_z^2 \ll 1$) $\Delta\rho_H/\rho_0$ изменяется приблизительно по параболическому закону пропорционально BH_z^2 (рис. 3.20). При сильных полях ($CH_z^2 \gg 1$) величина $\Delta\rho_H/\rho_0$ стремится к насыщению $\approx B/C$. Выясним, что такое в данном случае слабые и сильные поля и в чем физическая причина насыщения. Границу между этими полями условно можно определить из равенства $CH_z^2 = 1$, а по (3.214) это означает, что радиус электронной орбиты равен средней длине свободного пробега: $r_H = \bar{l}$. Таким образом, в слабых полях

Рис. 3.19. Эффективное уменьшение средней длины свободного пробега электрона в магнитном поле.



$\bar{l} \ll r_H$ траектории электронов лишь слегка искривляются, в сильных, $\bar{l} \gg r_H$ наоборот, электрон может сделать несколько оборотов по циклотронной орбите в магнитном поле, прежде чем испытает столкновение. Поэтому в сильных полях сопротивление уже не возрастает, а достигает насыщения.

В свое время наиболее тщательные измерения магнетосопротивления провел П.Л.Капица (1929). Его опыты показали, что в слабых полях формула (3.238) хорошо согласуется с опытом. В сильных полях дело обстоит значительно сложнее. Во-первых, вплоть до самых высоких достигнутых Капицей полей ($\sim 3 \cdot 10^5$ Э $\approx 2,4 \cdot 10^7$ А/м) в нормальных хорошо проводящих металлах насыщения не наблюдалось. Только в случае плохих металлов (висмут) и полупроводников (германий, кремний) насыщение было обнаружено. Во-вторых, численная величина коэффициента B , рассчитанная по (3.239), оказалась примерно в 10^4 раз меньше наблюдаемой. Кроме того, у большинства металлов был обнаружен большой участок линейной зависимости величины магнетосопротивления от внешнего поля — закон Капицы.

В некоторых случаях линейный ход оказывался промежуточным между двумя квадратичными зависимостями, либо перед переходом к насыщению, а иногда отклонений от линейного хода не удавалось заметить даже в самых сильных полях в несколько сотен кЭ (см. пунктирную линию на рис. 3.20).

Наконец, на опыте обнаружили также эффект изменения электросопротивления в продольном магнитном поле ($H_x \neq 0$). По модели электронного газа, как в классическом, так и в квантовом варианте, такого эффекта не должно быть. Как отмечалось выше, магнитное поле не способно

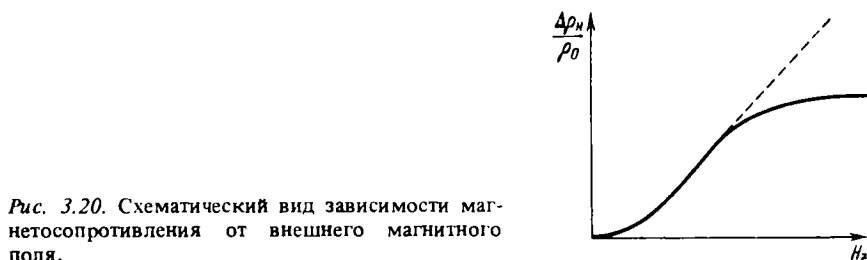


Рис. 3.20. Схематический вид зависимости магнетосопротивления от внешнего магнитного поля.

внести асимметрию в функцию распределения вдоль своего направления, ибо оно не влияет на параллельную слагающую скорости электрона.

Все эти трудности связаны с основными упрощающими предположениями рассматриваемой модели свободного газа Ферми с изотропным квадратичным законом дисперсии. Поэтому их разрешения можно ожидать лишь в более точной теории (см. гл. 4).

§ 3.7. Высокочастотные свойства

3.7.1. Исходные уравнения

Одним из характерных свойств металлов является их блеск, по которому, собственно, часто и отличают металлы от неметаллов в повседневной жизни; большое значение в электротехнике играет так называемый скин-эффект (непроникновение переменного электромагнитного поля в металл); наконец, обширным и бурно развивающимся разделом физики твердого тела является изучение различных типов электромагнитных волн в металлах и полупроводниках. Многие из этих явлений, относящихся к распространению переменного электромагнитного поля в проводниках, могут быть удовлетворительно поняты в рамках модели газа свободных электронов.

Мы должны исходить из системы уравнений Максвелла

$$\operatorname{div} \mathbf{b} = 0, \quad (3.240)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho_0; \quad (3.241)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t}, \quad (3.242)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{h} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_0. \quad (3.243)$$

Здесь $\mathbf{b}, \mathbf{D}$ — магнитная и электрическая индукция, а $\mathbf{h}, \mathbf{E}$ — соответственно напряженности переменного магнитного и электрического полей; $\rho_0, \mathbf{j}_0$ — плотности внешних зарядов и токов, которые будем считать равными нулю. Для того чтобы замкнуть систему уравнений (3.240) — (3.243), необходимо дописать так называемые материальные уравнения, связывающие $\mathbf{D}$ и $\mathbf{h}$ с $\mathbf{E}$ и $\mathbf{b}$:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad (3.244)$$

$$\mathbf{h} = \mathbf{b} - 4\pi\mathbf{M}. \quad (3.245)$$

Поляризация $\mathbf{P}$ есть индуцированный полем средний дипольный момент единицы объема:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \langle \sum_i e_i \mathbf{x}_i \rangle,$$

где суммирование ведется по всем частицам i с координатами $\mathbf{x}_i$ и зарядами e_i , угловые скобки означают усреднение по неравновесному распределению в поле. Величина $\mathbf{P}$ связана с плотностью индуцированного тока

$$\mathbf{j} = \frac{1}{V} \langle \sum_i e_i \frac{d\mathbf{x}_i}{dt} \rangle$$

соотношением

$$\partial \mathbf{P} / \partial t = \mathbf{j}. \quad (3.246)$$

Что касается намагниченности M , то она в нормальных металлах обычно очень мала вследствие малости восприимчивости χ . Несмотря на это, существует ряд высокочастотных явлений, где она играет определяющую роль (например, электронный парамагнитный резонанс). Мы здесь таких явлений рассматривать не будем и положим $b = h$.

Будем рассматривать монохроматическое электромагнитное поле частоты ω , когда $h, E \sim \exp(-i\omega t)$, $\partial/\partial t \rightarrow -i\omega$. С учетом сказанного выше, перепишем систему уравнений (3.240) – (3.243) в виде

$$\operatorname{div} h = 0, \quad (3.247)$$

$$\operatorname{div} D = 0, \quad (3.248)$$

$$\operatorname{rot} E = \frac{i\omega}{c} h, \quad (3.249)$$

$$\operatorname{rot} h = -\frac{i\omega}{c} D. \quad (3.250)$$

Уравнения (3.247) и (3.248) вытекают из (3.249) и (3.250) в силу тождества $\operatorname{div} \operatorname{rot} = 0$ и далее рассматриваться не будут.

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} E = \frac{i\omega}{c} \operatorname{rot} h = \frac{\omega^2}{c^2} D. \quad (3.251)$$

Согласно (3.244), (3.246),

$$D = E + \frac{4\pi i}{\omega} j. \quad (3.252)$$

Подставляя (3.252) в (3.251) и используя тождество $\operatorname{div} \operatorname{rot} = 0$, получим уравнение

$$\nabla \operatorname{div} E - \Delta E = \frac{\omega^2}{c^2} \left(E + \frac{4\pi i}{\omega} j \right). \quad (3.253)$$

Плотность тока j выражается через E из решения кинетического уравнения. Возникает вопрос: какие изменения надо сделать при этом по сравнению с § 3.6?

Прежде всего, неравновесная добавка к функции распределения будет явно зависеть от времени как $\exp(-i\omega t)$, если такова временная зависимость входящего в кинетическое уравнение внешнего поля E , и мы решаем это уравнение в линейном по E приближении. Тогда в (3.159) вместе со слагаемым $b_+ - b_- = -\bar{n}_1/\bar{\tau}$ можно сгруппировать член $\partial \bar{n}_1/\partial t = -i\omega \bar{n}_1$, что приведет к замене

$$\bar{\tau}^{-1} \rightarrow \bar{\tau}^{-1} - i\omega, \quad \bar{\tau} \rightarrow \bar{\tau} (1 - i\omega \bar{\tau})^{-1} \quad (3.254)$$

во всех формулах § 3.6. Далее, переменное электрическое поле E неизбежно сопровождается переменным магнитным полем h , и в уравнении, скажем, (3.175) надо, кроме замены (3.254), сделать замену $E \partial \bar{n}_0/\partial v \rightarrow (E + c^{-1} [vh]) \partial \bar{n}_0/\partial v$. Это, однако, ничего не меняет, так как

$$[vh] \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial v} = m^* [vh] v \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon} = 0.$$

Не следует путать поле волны h с внешним магнитным полем H , которое, согласно п. 3.6.5, входит в кинетическое уравнение очень существенным образом в виде членов $\sim H n_1$; учет членов $\sim h \bar{n}_1$ был бы превышением точности, так как $h \sim E$ и $\bar{n}_1 \sim E$. Итак, в этом пункте никаких изменений по сравнению с § 3.6 делать не надо. И, наконец, самое главное: переменное электрическое поле обязательно неоднородно в пространстве; значит, неоднородным будет и $\bar{n}_1$, и в кинетическом уравнении необходимо учитывать диффузионный член $(v \nabla_r) \bar{n}_1$, который не учитывался в § 3.6. Его учет

ведет к так называемым эффектам нелокальности (пространственной дисперсии), которые уместно рассмотреть в гл. 5 в связи с обсуждением плазменной модели металла. Здесь диффузионным членом мы пренебрежем. Он мал по сравнению с $\partial \bar{n}_1 / \partial t$ или $\hbar \tau - b_-$, если

$$v/\delta \ll \max(\omega, \bar{\tau}^{-1}), \quad (3.255)$$

где v — характерная скорость электронов (в металлах — фермиевская скорость), δ — характерная длина, на которой существенно меняется поле (и, следовательно, $\bar{n}_1$). Мы будем считать условие (3.255) выполненным (локальный режим), тогда ток j будет выражаться через поле E формулами п. 3.6.2 и 3.6.5 с заменой (3.254).

3.7.2. Скин-эффект

Рассмотрим сначала проникновение электромагнитного поля в металл в отсутствие постоянного магнитного поля. Тогда согласно (3.181), (3.254)

$$j = \frac{ne^2}{m} \bar{\tau} (1 - i\omega\bar{\tau})^{-1} E. \quad (3.256)$$

Подставляя (3.256) в (3.253), получим

$$\nabla \operatorname{div} E - \Delta E = \omega^2 c^2 \epsilon(\omega) E, \quad (3.257)$$

где введено обозначение

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi ne^2 \bar{\tau} / m\omega(1 - i\omega\bar{\tau}) = 1 + i\bar{\tau} \omega_p^2 / \omega(1 - i\omega\bar{\tau}), \quad (3.258)$$

$\epsilon(\omega)$ имеет смысл диэлектрической проницаемости металла на частоте ω . Величина

$$\omega_p = (4\pi ne^2 / m)^{1/2} \quad (3.259)$$

размерности c^{-1} называется *плазменной частотой*; ее физический смысл будет выяснен ниже. Для хороших металлов $\omega_p \sim 10^{16} c^{-1}$.

Пусть металл занимает полупространство $x > 0$, и на него нормально падает электромагнитная волна (обобщение на случай наклонного падения не представляет труда). Тогда E зависит только от x . Вектор электрического поля должен быть нормален направлению распространения, т.е. $E_x = 0$. Тогда

$$\operatorname{div} E = \partial E_y / \partial y + \partial E_z / \partial z = 0, \quad \Delta E = \partial^2 E / \partial x^2,$$

и (3.257) примет вид

$$\partial^2 E / \partial x^2 - (\omega^2 / c^2) \epsilon(\omega) E = 0. \quad (3.260)$$

Поведение решений уравнения (3.260) различно при разных ω . Рассмотрим сначала область низких частот

$$\omega\bar{\tau} \ll 1 \quad (3.261)$$

(для хороших металлов это означает $\omega \ll 10^9 c^{-1}$ при низких температурах и $\omega \ll 10^{12} \div 10^{13} c^{-1}$ при высоких). При этом можно пренебречь $\omega\bar{\tau}$ по сравнению с единицей в (3.258); кроме того, $\omega \ll \bar{\tau} \omega_p^2$ (это вытекает из (3.261), так как всегда $\omega_p \bar{\tau} \gg 1$). Тогда $\epsilon(\omega)$ примет вид

$$\epsilon(\omega) = i\bar{\tau} \omega_p^2 / \omega = 4\pi i \sigma / \omega, \quad (3.262)$$

где σ — статистическая проводимость металла. Подставим (3.262) в (3.260). Общее решение дифференциального уравнения (3.260) имеет вид

$$E(x) = A \exp[(4\pi i \sigma \omega / c^2)^{1/2} x] + B \exp[-(4\pi i \sigma \omega / c^2)^{1/2} x] = A \exp[(1 + i)x/\delta] + B \exp[-(1 + i)x/\delta], \quad (3.263)$$

где

$$\delta = (c^2 / 2\pi \omega \sigma)^{1/2}. \quad (3.264)$$

Первое слагаемое в (3.263) экспоненциально нарастает при углублении в толщу металла и должно быть отброшено. Тогда имеем

$$E(x) = E(0) \exp [-(1+i)x/\delta]. \quad (3.265)$$

Таким образом, поле практически исчезает в толще металла на расстояниях $\sim \delta$ от поверхности (и осциллирует с таким же характерным периодом). Для хороших металлов (типа меди) при частотах $\omega \sim 10^{10} \div 10^{11} \text{ с}^{-1}$ $\delta \sim 10^{-5} \text{ см}$. Явление, состоящее в непроникновении высокочастотного поля в металл, и называется *скин-эффектом* (от английского слова skin — кожа), а δ — *глубиной скин-слоя*. Проверим



Рис. 3.21. Эффективные электроны при аномальном скин-эффекте.

условие применимости локального приближения (3.255), которое с учетом (3.261) принимает вид

$$\bar{l} \ll \delta, \quad (3.266)$$

где $\bar{l} = v(\xi_0) \bar{\tau}$ — длина свободного пробега. При низких температурах в чистых образцах $\bar{l}$ достигает 0,1 см и условие (3.266) нарушается. Скин-эффект в нелокальном режиме ($\bar{l} \geq \delta$) называют *аномальным*. Глубина проникновения поля в металл δ^* при предельно аномальном скин-эффекте $\bar{l} \gg \delta$ может быть просто оценена из качественных соображений об эффективных электронах, предложенных Пиппардом. Если поле проникает в металл на глубину δ^* , малую по сравнению с длиной свободного пробега, то взаимодействовать с электромагнитным полем будут только те электроны, которые движутся под малыми углами к поверхности $\varphi \leq \delta^*/\bar{l}$ (рис. 3.21), так как все остальные только малую часть времени свободного пробега "чувствуют" поле и получают от него энергию. Число таких эффективных электронов $n_{\text{эф}} \sim \delta^* n / \bar{l}$ должно быть, по Пиппарду, подставлено в проводимость σ , которая заменится на $\sigma_{\text{эф}} = \delta^* \sigma / \bar{l}$. В выражении для δ^* должна входить $\sigma_{\text{эф}}$ вместо σ :

$$\delta^* \sim (c^2 / 2\pi\omega\sigma_{\text{эф}})^{1/2} \sim \delta (\bar{l}/\delta^*)^{1/2},$$

или

$$\delta^* \sim \delta (\bar{l}/\delta)^{1/3} \gg \delta. \quad (3.267)$$

δ зависит от частоты ω как $\omega^{-1/2}$, а δ^* — как $\omega^{-1/3}$. Построение детальной теории аномального скин-эффекта требует решения кинетического уравнения с учетом не только диффузионного члена, но и рассеяния электронов на поверхности образца¹.

Вычислим теперь коэффициент отражения электромагнитной волны от поверхности металла при нормальном скин-эффекте. Из оптики известно выражение для коэффициента отражения электромагнитной волны при нормальном падении²

$$R = |(\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1)/(\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1)|^2, \quad (3.268)$$

где ветвь корня выбирается так, что $\text{Im} \sqrt{\epsilon(\omega)} > 0$. Подставляя для $\epsilon(\omega)$ выражение (3.262), находим, с учетом неравенства $\omega \ll \omega_p^2 \sim \sigma$

$$R = \left| \frac{1+i - (\omega/2\pi\sigma)^{1/2}}{1+i + (\omega/2\pi\sigma)^{1/2}} \right|^2 \approx \frac{[1 - (\omega/2\pi\sigma)^{1/2}]^2 + 1}{[1 + (\omega/2\pi\sigma)^{1/2}]^2 + 1} \approx 1 - 2 \left(\frac{\omega}{2\pi\sigma} \right)^{1/2} \quad (3.269)$$

¹ См. Силин В.П., Рухадзе А.А. Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред. — М.: Госатомиздат, 1961.

² Борн М., Вольф Э. Основы оптики — М.: Наука, 1973, § 1.5.

– формула Хагена – Рубенса. Величина R близка к единице, следовательно, металл хорошо отражает электромагнитные волны.

Перейдем к рассмотрению высокочастотной области

$$\omega\bar{\tau} \gg 1. \quad (3.270)$$

При этом, согласно (3.258),

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left(1 - \frac{i}{\omega\bar{\tau}} \right). \quad (3.271)$$

При $\omega < \omega_p$ имеем $\text{Re}\epsilon(\omega) < 0$, и поле так же не проникает в толщу металла, а вместо (3.265) затухает по закону

$$E(x) = E(0) \exp[-\omega c^{-1} \sqrt{-\epsilon(\omega)} x] \approx E(0) \exp\left\{-[(\omega_p^2 - \omega^2)/c^2]^{1/2} x\right\}. \quad (3.272)$$

Глубина проникновения поля при этом порядка $c/\omega_p \sim 10^5 \div 10^6$ см (если $|\omega - \omega_p| \sim \omega_p$).

При $\omega > \omega_p$ имеем $\text{Re}\epsilon(\omega) > 0$, и поле проникает в металл практически без затухания¹ (в пренебрежении малым параметром $(\omega\bar{\tau})^{-1} < (\omega_p\bar{\tau})^{-1} \sim 10^{-3} \div 10^{-6}$).

3.7.3. Циклотронный резонанс

Перейдем теперь к рассмотрению высокочастотных свойств металлов в постоянном однородном магнитном поле H . Направим его по оси z и будем рассматривать электромагнитную волну такой поляризации, что $E_z = 0$. Формулы для плотности индуцированного тока можно получить аналогично (3.224), (3.225)

$$j_x = L_1 E_x - L_2 E_y, \quad (3.273)$$

$$j_y = L_2 E_x + L_1 E_y, \quad (3.274)$$

где, с учетом замены (3.254), в нулевом порядке по $k_B T/\xi_0$

$$L_1 = (ne^2\bar{\tau}/m) (1 - i\omega\bar{\tau})^{-1} \left\{ 1 + [\omega_H\bar{\tau}/(1 - i\omega\bar{\tau})]^2 \right\}^{-1}, \quad (3.275)$$

$$L_2 = \omega_H\bar{\tau} L_1 / (1 - i\omega\bar{\tau}). \quad (3.276)$$

Удобно перейти к так называемым циркулярным компонентам

$$j_{\pm} = j_x \pm ij_y, \quad E_{\pm} = E_x \pm iE_y. \quad (3.277)$$

Умножая (3.274) на $\pm i$ и складывая его с (3.273), получаем

$$\begin{aligned} j_{\pm} &= (L_1 \pm iL_2) E_{\pm} = (ne^2\bar{\tau}/m) (1 - i\omega\bar{\tau})^{-1} \times \\ &\times [1 \pm i\omega_H\bar{\tau}/(1 - i\omega\bar{\tau})] \left\{ 1 + [\bar{\tau}\omega_H/(1 - i\omega\bar{\tau})]^2 \right\}^{-1} E_{\pm} = \\ &= (ne^2\bar{\tau}/m) \left\{ [1 - i(\omega \mp \omega_H)\bar{\tau}]/[(1 - i\omega\bar{\tau})^2 + (\omega_H\bar{\tau})^2] \right\} E_{\pm} = \sigma_{\pm}(\omega) E_{\pm}, \end{aligned} \quad (3.278)$$

где

$$\sigma_{\pm}(\omega) = (ne^2\bar{\tau}/m) [1 - i(\omega \pm \omega_H)\bar{\tau}]^{-1}. \quad (3.279)$$

Для циркулярных компонент вектора индукции $D_{\pm}$ найдем

$$D_{\pm} = E_{\pm} + 4\pi i\omega^{-1} j_{\pm} = \epsilon_{\pm}(\omega) E_{\pm}, \quad (3.280)$$

где

$$\epsilon_{\pm}(\omega) = 1 + i\omega_p^2\bar{\tau}/\omega [1 - i(\omega \pm \omega_H)\bar{\tau}], \quad (3.281)$$

¹ Прозрачность тонких пленок натрия в ультрафиолетовом излучении на опыте открыл Р. Вуд (1933) и объяснил теоретически Крониг Р.

Будем считать, что поле E приближенно однородно, и вычислим среднюю компоненту мощности в единице объема Q . По закону Джоуля – Ленца с использованием комплексного представления для поля и тока

$$j \rightarrow \frac{1}{2} [j \exp(-i\omega t) + j^* \exp(i\omega t)], \quad E \rightarrow \frac{1}{2} [E \exp(-i\omega t) + E^* \exp(i\omega t)],$$

$$Q = jE \rightarrow \frac{1}{4} [j \exp(-i\omega t) + j^* \exp(i\omega t)] \times \\ \times [E \exp(-i\omega t) + E^* \exp(i\omega t)] \rightarrow \frac{1}{2} \operatorname{Re} jE^*;$$

здесь исключены быстро осциллирующие члены, пропорциональные $\exp(\pm 2i\omega t)$ (что соответствует вычислению средней поглощаемой мощности за время, много большее периода изменения поля). Итак

$$Q = \frac{1}{2} \operatorname{Re} jE^*. \quad (3.282)$$

Распишем (3.282) в циркулярных компонентах:

$$Q = \frac{1}{2} \operatorname{Re} (j_x E_x^* + j_y E_y^*) = \\ = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{2} (j_+ + j_-) \frac{1}{2} (E_+^* + E_-^*) + \frac{1}{2} (j_+ - j_-) i^{-1} \frac{1}{2} (E_-^* - E_+^*) i^{-1} \right] = \\ = \frac{1}{4} \operatorname{Re} (j_+ E_+^* + j_- E_-^*) = \frac{1}{4} \operatorname{Re} [\sigma_+(\omega) E_+ E_+^* + \sigma_-(\omega) E_- E_-^*] = \\ = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \sigma_+(\omega) |E_+|^2 + \frac{1}{2} \operatorname{Re} \sigma_-(\omega) |E_-|^2. \quad (3.283)$$

Для вещественной части $\sigma_{\pm}(\omega)$ имеем, согласно (3.279),

$$\operatorname{Re} \sigma_{\pm}(\omega) = (ne^2 \bar{\tau} / m) [1 + (\omega \pm \omega_H)^2 \bar{\tau}^2]^{-1} = (ne^2 / m \bar{\tau}) [(\omega \pm \omega_H)^2 + \bar{\tau}^{-2}]^{-1}. \quad (3.284)$$

При выполнении условия

$$|\omega_H| \bar{\tau} \gg 1 \quad (3.285)$$

для циркулярной положительной компоненты величина (3.284), а следовательно, и поглощаемая мощность (3.283) имеет как функция частоты (или поля) резкий максимум при

$$\omega = |\omega_H| = |e| H / mc \quad (3.286)$$

(напомним, что $e < 0$, и поэтому $\omega_H < 0$). Явление резонансного поглощения электромагнитной энергии при частоте поля, совпадающей с частотой вращения электронов в магнитном поле, называется *циклотронным резонансом*.

Однако здесь не учтено очень важное обстоятельство. При частотах, удовлетворяющих условиям (3.285) и (3.286), в металлах поле заведомо будет сосредоточено в узком скин-слое (рис. 3.22, а). При этом из (3.285) следует

$$r_H \ll \bar{l},$$

где $r_H = v_{\Phi} / |\omega_H|$ – радиус ларморовской орбиты, $\bar{l} = v_{\Phi} \bar{\tau}$ – длина свободного пробега. В полях $H \approx 10^4$ Э, $r_H \approx 10^{-3}$ см.

Для чистых металлов при низких температурах $\bar{l} \sim 0,1$ см. При этом глубина скин-слоя $\delta \sim 10^{-5}$ см, т.е. имеет место неравенство

$$\delta \ll r_H \ll \bar{l}, \quad (3.287)$$

и мы находимся в условиях аномального скин-эффекта. Двигаясь в магнитном поле по спирали, электрон быстро выйдет из скин-слоя и перестанет участвовать в поглощении электромагнитной энергии. Исключение составляет случай магнитного поля, направленного строго параллельно поверхности металла (рис. 3.22, б). Фактически требуется, чтобы угол наклона поля был мал по сравнению с δ / r_H . Только в этом случае в металлах будет действительно наблюдаться резонанс (М.Я. Азбель – Э.А. Канер, 1956). Его механизм полностью аналогичен механизму ускорения заряженных частиц в циклотроне (что и оправдывает само название эффекта). Электрон возвращается в скин-слой через время $2\pi / |\omega_H|$. Если выполняется условие

$$\omega = n |\omega_H| \quad (3.288)$$

($n = 1, 2, 3, \dots$), то фаза электрического поля в моменты возвращения электрона в скин-слой будет одинаковой, и получаемая от поля мощность eEv (v — скорость электрона) будет всегда положительной. Если же условие (3.288) нарушается, электрон будет возвращать полю полученную энергию, так как Ev будет хаотически менять знак. Затем вся приобретенная электроном энергия через время $\bar{\tau}$ отдается решетке и выделяется в виде тепла. Наше простое рассмотрение дает условие резонанса (3.288) только при $n = 1$, хотя, вообще говоря, он имеет место при любых n .

Экспериментально циклотронный резонанс удобнее наблюдать при фиксированной частоте, изменяя напряженность магнитного поля.

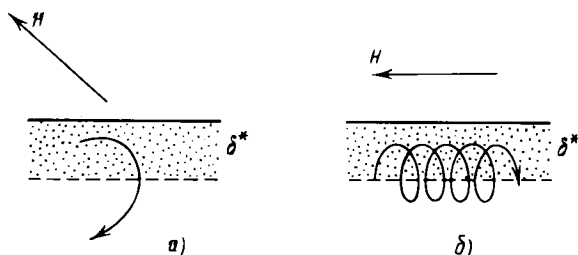


Рис. 3.22. К циклотронному резонансу в металлах: а) случай наклонной ориентации магнитного поля к поверхности образца; б) то же при параллельной ориентации.

В полупроводниках скин-эффект отсутствует, и резонанс наблюдается при произвольном направлении поля относительно поверхности (иногда он называется в отличие от металлов диамагнитным). Он был впервые теоретически предсказан Дорфманом Я.Г. и, независимо, Динглом Р.

Как мы увидим в гл. 4, модель свободных электронов плохо описывает циклотронный резонанс в металлах. В частности, резонансные частоты могут сильно отличаться от значения (3.286); знак ω_H (и, следовательно, поляризация поля, при которой наблюдается резонанс) тоже может быть противоположным предсказываемому моделью свободных электронов.

3.7.4. Электромагнитные волны в металлах

Как уже отмечалось в гл. 2, одной из основных задач квантовой теории твердого тела является изучение различных элементарных возбуждений, т.е. слабо взаимодействующих коллективных мод, которые можно выделить в системе сильно взаимодействующих частиц. К таким элементарным возбуждениям относятся и электромагнитные волны в металлах, представляющие собой связанные колебания электромагнитного поля и индуцированных этим полем плотностей тока и заряда электронной подсистемы. Фактически и существование обусловлено межэлектронным взаимодействием. Подробно этот вопрос будет рассмотрен в гл. 5, однако некоторые основные представления можно рассмотреть уже сейчас.

Будем полагать, что поле зависит от координат по закону

$$E(r) = E \exp ikr \quad (3.289)$$

(плоская волна). Аналогичная зависимость имеет место для плотности тока:

$$j = \hat{\sigma}(\omega) E(r), \quad (3.290)$$

где $\hat{\sigma}(\omega)$ — вообще говоря, тензорная величина (см., например, (3.273), (3.274)). Подставляя (3.289), (3.290) в (3.253), получим

$$\sum_j (k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{ij}(\omega)) E_j = 0, \quad (3.291)$$

где $i, j = x, y, z$,

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{ij}(\omega). \quad (3.292)$$

Учет пространственной дисперсии привел бы к тому, что ϵ_{ij} зависело бы не только от ω , но и от k , что привело бы к появлению большого числа новых типов волн и к существенному изменению некоторых свойств старых. Ограничимся здесь только рассмотрением волн простейшего типа в локальном режиме.

Будем рассматривать высокочастотную область (3.270). Тогда условие пренебрежения пространственной дисперсией (3.255) примет вид

$$kv_{\Phi} \ll \omega. \quad (3.293)$$

Рассмотрим сначала изотропную среду в отсутствии магнитного поля. Тогда

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon(\omega)\delta_{ij}, \quad (3.294)$$

где $\epsilon(\omega)$ в металле дается выражением (3.271) (мнимой частью далее будем пренебрегать).

Подставляя (3.294) в (3.291), получим

$$\left[k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \right] E = k(kE). \quad (3.295)$$

Если $kE = 0$ (поперечное поле), то находим

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega_f) \quad (3.296)$$

или, с учетом (3.271),

$$\omega_f^2 = \omega_p^2 + k^2 c^2. \quad (3.297)$$

Итак, ω_p есть предельная частота поперечных электромагнитных волн в металлах в отсутствие магнитного поля. При $\omega < \omega_p$, в согласии с результатами п. 3.7.1, такие волны в металлах не распространяются.

Пусть теперь $kE \neq 0$ (продольное поле). Умножая обе части (3.295) скалярно на k , получим

$$\epsilon(\omega_l) = 0, \quad (3.298)$$

т.е.

$$\omega_l = \omega_p. \quad (3.299)$$

Таким образом, ω_p есть также частота продольных электромагнитных волн в металлах. В пренебрежении пространственной дисперсией ω_l не зависит от k (как и в ионной решетке, см. гл. 2).

Продольные колебания (их называют *плазменными* или *ленгмюровскими* в честь Ленгмюра И., рассматривавшего аналогичные колебания в газовой плазме) сильно взаимодействуют с электрическим полем, создаваемым пучком быстрых электронов. Электроны теряют энергию на рождение *плазмонов* (квантов плазменных колебаний). Так же, как это рассматривалось в гл. 2 для нейтронов и фононов, из закона сохранения энергии может быть получена формула для соответствующих потерь энергии (их называют *характеристическими*):

$$\Delta\epsilon = -\hbar\omega_p. \quad (3.300)$$

Подробнее теория этих потерь будет рассмотрена в гл. 5.

В отсутствие магнитного поля в металлах существует еще один тип волн — поверхностные плазменные волны (поверхностные плазмоны).

Пусть металл занимает полупространство $x > 0$, а волна распространяется вдоль оси y :

$$E = E(x) \exp iky, \quad h = h(x) \exp iky. \quad (3.301)$$

Система уравнений Максвелла (3.247) – (3.250) для изотропной среды распадается на несвязанные между собой системы уравнений для E_x, E_y, h_z (так называемая p -поляризация) и E_z, h_x, h_y (s -поляризация). Интересующие нас волны p -поляризованы. Подставляя (3.301) в (3.247) – (3.250) и учитывая, что в изотропной среде

$D \parallel E$, получим

$$\frac{\partial D_x}{\partial x} + ikD_y = 0, \quad (3.302)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - ikE_x = \frac{i\omega}{c} h_z, \quad (3.303)$$

$$ikh_z = -\frac{i\omega}{c} D_x, \quad (3.304)$$

$$\frac{\partial h_z}{\partial x} = \frac{i\omega}{c} D_y. \quad (3.305)$$

Уравнение (3.305) вытекает из (3.302), (3.304) и дальше рассматриваться не будет. Подставляя (3.304) в (3.303), получаем

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - ikE_x = -\frac{i\omega^2}{kc^2} D_x. \quad (3.306)$$

Мы должны решить систему (3.302), (3.306) с добавлением материальных уравнений

$$D = (1 - \omega_p^2/\omega^2) E, \quad x > 0, \quad D = E, \quad x < 0 \quad (3.307)$$

и граничных условий

$$D_x(+0) = D_x(-0), \quad (3.308)$$

$$E_y(+0) = E_y(-0) \quad (3.309)$$

(непрерывность нормальной к поверхности D и тангенциальной составляющих E).

При $x > 0$ получаем, дифференцируя по x (3.306) и учитывая (3.302), (3.307),

$$\partial^2 E_y / \partial x^2 - [k^2 - c^{-2}(\omega^2 - \omega_p^2)] E_y = 0. \quad (3.310)$$

При

$$\omega^2 < c^2 k^2 + \omega_p^2 \quad (3.311)$$

$E_y(x)$ экспоненциально затухает:

$$E_y(x) = E_y(0) \exp[-(k^2 - c^{-2}(\omega^2 - \omega_p^2))^{1/2} x]. \quad (3.312)$$

Аналогично при $x > 0$ находим

$$\partial^2 E_y / \partial x^2 - (k^2 - \omega^2/c^2) E_y = 0. \quad (3.313)$$

При

$$\omega^2 < c^2 k^2, \quad (3.314)$$

$E_y(x)$ экспоненциально затухает и по другую сторону от поверхности:

$$E_y(x) = E_y(0) \exp[(k^2 - \omega^2/c^2)^{1/2} x]. \quad (3.315)$$

Именно такие волны, в которых вся энергия локализована вблизи поверхности $x = 0$, и называются *поверхностными*. Когда мы получим ответ, необходимо будет проверить (3.314) ((3.311) следует из (3.314)). Из (3.309) следует, что $E_y(+0) = E_y(-0) \equiv E_y(0)$. Из (3.306), (3.307) находим

$$\left. \frac{\partial E_y}{\partial x} \right|_{x=+0} = \left(\frac{ik}{1 - \omega_p^2/\omega^2} - \frac{i\omega^2}{kc^2} \right) D_x(+0) = -\frac{ik}{1 - \omega_p^2/\omega^2} \frac{k^2 c^2 - \omega^2 + \omega_p^2}{kc^2} D_x(+0),$$

$$\left. \frac{\partial E_y}{\partial x} \right|_{x=-0} = i \frac{k^2 c^2 - \omega^2}{kc^2} D_x(-0). \quad (3.316)$$

Из (3.316), (3.312), (3.315), (3.308) находим, наконец, уравнение для определения зависимости $\omega(k)$:

$$(\omega_p^2/\omega^2 - 1)(k^2 c^2 - \omega^2 + \omega_p^2)^{-1/2} = (k^2 c^2 - \omega^2)^{-1/2}. \quad (3.317)$$

Решая уравнение (3.317), найдем

$$\omega^4 - 2\omega^2(k^2 c^2 + \frac{1}{2}\omega_p^2) + \omega_p^2 k^2 c^2 = 0 \quad (3.318)$$

или

$$\omega^2 = k^2 c^2 + \frac{1}{2}\omega_p^2 - (\frac{1}{4}\omega_p^4 + k^4 c^4)^{1/2}, \quad (3.319)$$

где мы отобрали один из корней уравнения (3.318) в соответствии с условием (3.311). В предельных случаях малых и больших k получаем

$$\omega \approx \begin{cases} ck, & k \ll \omega_p/c, \\ \omega_p/\sqrt{2}, & k \gg \omega_p/c. \end{cases} \quad (3.320)$$

На примере поверхностного плазмона мы впервые увидели, что существование поверхности твердого тела приводит к появлению новых типов элементарных возбуждений. Их частоты (энергии) лежат в области, в которой нет частот (энергий) объемных возбуждений аналогичного типа. В этом отношении они напоминают примесные уровни, рассмотренные для случая фононов в гл. 2. Использование периодических граничных условий (см. гл. 2) приводит к потере таких поверхностных состояний. Это несущественно для расчета объемных величин массивных образцов, скажем, теплоемкости, поверхностный вклад в которую по порядку величины равен отношению характерной глубины проникновения соответствующих поверхностных волн (скажем, фононов) к размеру образца. Для тонких пленок, однако, поверхностными эффектами пренебрегать уже нельзя, а для таких величин, как коэффициент отражения, они всегда играют определяющую роль.

Наконец, кратко рассмотрим простейший тип волн, которые могут распространяться в металле в магнитном поле — *геликоны*. Ограничимся случаем распространения волн вдоль магнитного поля и положим $k \parallel H$, $E \perp H$. Вместо системы уравнений (3.291) проще непосредственно воспользоваться уравнениями (3.253) (для плоских волн 3.289) с $E \perp k$, $\text{div } E = 0$, $\Delta E = -k^2 E$ и (3.280)):

$$[k^2 - \omega^2 c^{-2} \epsilon_{\pm}(\omega)] E_{\pm} = 0. \quad (3.321)$$

Рассмотрим случай

$$\omega, \tau^{-1} \ll |\omega_H|. \quad (3.322)$$

При этом всегда $\omega_p^2/\omega |\omega_H| \gg 1$, и в формуле (3.281) можно пренебречь единицей по сравнению со вторым слагаемым. Тогда получаем

$$\epsilon_{\pm}(\omega) \approx \mp \omega_p^2/\omega_H \omega = \pm \omega_p^2/|\omega_H| \omega. \quad (3.323)$$

Положим $E_- = 0$, $E_+ \neq 0$, т.е.

$$E_x = iE_y. \quad (3.324)$$

При этом, согласно (3.321); (3.323),

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\omega_p^2}{|\omega_H| \omega} = \frac{\omega}{c^2 |e| H / mc} - \frac{4\pi n e^2}{m} = \frac{4\pi n |e|}{H c} \omega$$

или

$$\omega = c H k^2 / 4\pi n |e|. \quad (3.325)$$

Соответствующие низкочастотные волны, согласно (3.324), имеют круговую поляризацию и называются *геликонами* (англ. helical — спиральный). В противоположной поляризации таких волн нет. Условие существования геликонов при достаточно малых k совпадает с условием наблюдения циклотронного резонанса (3.285), а условие пренеб-

режения пространственной дисперсий в случае (3.322) должно иметь вид

$$k_{\nu\Phi} \ll \omega_H$$

или

$$kr_H \ll 1 \quad (3.326)$$

вместо (3.293). Интересно отметить, что свойства металла при малых k входят в закон дисперсии геликона (3.325) только через полную плотность электронов n .

На возможность существования геликонов в металлах впервые указали Константинов О. и Перель В. и, независимо, Эгрен П. (1960).

Заканчивая рассмотрение высокочастотных свойств металлов, отметим, что модель свободных электронов в общем успешно объясняет на качественном уровне многие из этих свойств, хотя в количественном отношении модель требует уточнения.

§ 3.8. Заключительные замечания

Подводя итоги рассмотренной теории электронного ферми-газа, видим, что основное ее достижение, как и френкелевской теории блуждающих электронов, в разрешении катастрофы с электронной теплоемкостью и тем самым реабилитации электронной теории металлов вообще. Кроме того, показано, что основную роль в проводимости и других электронных свойствах играют лишь термически активные электроны с энергией, близкой к энергии Ферми, число которых мало. Наряду с положительными выводами модели ферми-газа о величине теплоемкости и ее зависимости от T , о более точном понимании металлической связи и работы выхода, ее объяснение независимого от T парамагнетизма, диамагнетизма по Ландау и осцилляционных эффектов, объяснение малости термоэлектрических эффектов и т.д., были обнаружены и слабые стороны модели — невозможность объяснить температурный ход кинетических коэффициентов при низких температурах, катастрофу со знаком постоянной Холла, трудности с объяснением явления магнетосопротивления и т.п.

Самым большим затруднением модели ферми-газа (как и классической) является ее вывод о величине среднего времени пробега электрона проводимости, огромного по сравнению с типичными атомными временами ($\sim 10^{-16}$ с или, иными словами, об очень больших значениях средней длины свободного пробега, которая при комнатной температуре достигает величины, в сто раз превосходящей параметры решеток, а при низких температурах ($T \lesssim 10$ K) макроскопических величин ($\sim 0,01 - 0,1$ см).

Для разрешения этих трудностей следует построить последовательную квантовомеханическую теорию движения электронов в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки металла и попытаться понять, почему, несмотря на сильное взаимодействие между электронами и ионными остовами, электрон проводимости обладает такой большой свободой и не испытывает столкновений с каждым узлом решетки.

Такое построение теории должно позволить нам, наряду со множеством частных проблем, решить и одну из первостепенных задач о том, почему одни из твердых или жидких веществ являются металлами, а другие — полупроводниками или изоляторами.

Эти вопросы оказались под силу решить, хотя еще и не в полной количественной форме, следующему этапу теории твердых тел, именуемому *зонной моделью*, к рассмотрению которой мы и обращаемся в гл. 4.

§ 4.1. Предварительные замечания — одномерная модель

4.1.1. Электронные волны в кристалле

Основным результатом классической и квантовой модели электронного газа явился вывод об очень большом времени $\bar{\tau}$ и длине $\bar{l}$ свободного пробега у электронов проводимости. Френкель¹ первый указал, что это результат волновых свойств электронов. Импульсы термически возбужденных электронов у поверхности Ферми равны $p_F \sim \hbar n^{1/3}$ (см. (3.33)). Плотность n связана с параметром решетки d :

$$n \approx d^{-3}, \quad (4.1)$$

и, следовательно,

$$p_F \sim \hbar d^{-1}. \quad (4.2)$$

Используя выражение длины волны де Бройля

$$\lambda_B \sim \hbar / p, \quad (4.3)$$

в силу (4.2) находим, что электроны у поверхности Ферми имеют $\lambda_B \sim d$, т.е. меньше 10^{-7} см.

Пусть s_1 — интенсивность электронных волн, рассеянных отдельными атомами, а N_a — число атомов в малом объеме V ($V^{1/3} \ll \lambda_B$). Тогда все атомы объема V колеблются в фазе, и суммарная амплитуда волн, рассеянных в этом объеме, пропорциональна N_a , а полная интенсивность равна $s_1 N_a^2$. Ее часть от рассеяния на флуктуациях числа атомов, определяемых разностью между истинным числом N_a и его средним значением $\bar{N}_a$, равна

$$s_1 (\overline{n_a - \bar{n}_a})^2 V^2 = s_1 (\overline{\Delta n_a})^2 V^2,$$

где $n_a = N_a/V$ — плотность. Коэффициент рассеяния единицы объема равен

$$s = s_1 (\overline{\Delta n_a})^2 V. \quad (4.4)$$

Для очень коротких волн $\lambda_B \ll V^{1/3}$ рассеянные волны некогерентны, поэтому не их суммарная амплитуда, а интенсивность пропорциональна числу рассеивателей. Тогда вместо (4.4) получаем

$$s = s_1 \bar{n}_a. \quad (4.5)$$

Если рассеивающая среда — газ, то (4.4) и (4.5) просто совпадают, ибо из кинетической теории газов известно, что

$$(\overline{\Delta N_a})^2 = \bar{N}_a \text{ или } (\overline{\Delta n_a})^2 = \bar{n}_a / V.$$

В газе средняя длина свободного пробега равна

$$\bar{l} = (\pi a^2 \bar{n}_a)^{-1} = s^{-1},$$

где a — радиус поперечного сечения атома для электрона. Отсюда и из (4.4)

¹ Френкель Я.И. Волновая механика, т.1. — М. — Л.: ГТТИ, 1933, § 34.

видно, что коэффициент рассеяния s_1 равен эффективному сечению изолированного атома: πa^2 . Формулу (4.4) для произвольной среды можно представить внешне совпадающей с (4.5) для газа

$$s = \pi a_1^2 \bar{n}_a,$$

где a_1 — эффективный радиус атома, согласно (4.4) имеющий вид

$$a_1^2 = a^2 (\overline{\Delta n_a})^2 V / \bar{n}_a. \quad (4.6)$$

Таким образом, и в твердой фазе можно пользоваться характеристиками рассеяния в газе, если вместо истинного радиуса атома ввести эффективный по (4.6). Отсюда видно, что $a_1 < a$ и зависит от T через $(\overline{\Delta n_a})^2$ и $\bar{n}_a$. Эту зависимость легко определить. Рассмотрим не фиксированный объем V , а заданное число атомов N_a . При равновесии они заполняют равновесный объем V . Из-за теплового движения возникают флуктуации объема $V - \bar{V}$, вызывающие флуктуацию энергии газа, равную по (3.87)

$$K (V - \bar{V})^2 / 2V. \quad (4.7)$$

Поскольку вероятность отклонения $\Delta V = V - \bar{V}$ равна $\exp(-K(\Delta V)^2 / 2V k_B T)$, для средней квадратичной флуктуации имеем

$$\begin{aligned} (\overline{(\Delta V)^2}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta V (\Delta V)^2 \exp[-K(\Delta V)^2 / 2V k_B T] \times \\ &\times \left(\int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta V \exp[-K(\Delta V)^2 / 2V k_B T] \right)^{-1} = V k_B T K^{-1}. \end{aligned}$$

Из условия $N_a = \text{const}$ находим $\Delta V / V = -\Delta n_a / n_a$, и поэтому

$$(\overline{\Delta n_a})^2 \bar{V} = \bar{n}_a^2 k_B T K^{-1}. \quad (4.8)$$

Подставляя (4.8) в (4.6), находим

$$a_1^2 / a^2 = \bar{n}_a k_B T / K. \quad (4.9)$$

В случае Na при $T = 300$ К и $\bar{n}_a = 10^{22}$ см $^{-3}$, $K = 3 \cdot 10^{10}$ эрг/см ^{3} , и поэтому из (4.9) находим

$$a_1^2 / a^2 \sim 10^{-2},$$

т.е. эффективный радиус атома в десятки раз меньше истинного. Его можно отождествить со средней амплитудой тепловых колебаний атома кристалла. По определению модуля сжимаемости, изменение потенциальной энергии атома при его смещении a_1 из положения равновесия, согласно (4.7), равно $K a_1^2 / \bar{n}_a a^2$. Эта величина при температуре T будет порядка $k_B T$. Отсюда сразу получаем (4.9). Подставляя (4.8) в (4.4) и заменяя s через l^{-1} , находим для электронов в металле

$$\bar{l} = K / s_1 \bar{n}_a^2 k_B T. \quad (4.10)$$

Формулы (4.10) и (3.4) или (3.5) дают правильную зависимость $\sigma(T) \sim T^{-1}$ (при комнатных температурах) и правильное значение для $\bar{l} \sim 10^{-5}$ см.

Этот расчет $\bar{l}$ в общем правильно разрешает трудности газовой модели. Однако он несовершенен с количественной стороны, поскольку в нем не учтено влияние периодического поля кристалла, по-прежнему использован

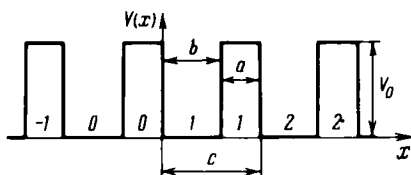
“свободный” электрон, описываемый плоской волной. Последовательную квантовую (зонную) теорию в таком поле впервые предложил Блох Ф. (1928) (см. ниже).

4.1.2. Цепочка прямоугольных потенциальных барьеров ¹

Прежде чем начать изложение зонной теории трехмерного кристалла, исследуем два примера одномерного периодического поля.

Сперва рассмотрим задачу о прямоугольных барьерах, расположенных вдоль оси x (рис. 4.1) (Р. Крониг, Дж. В. Пенни, 1931) с высотой V_0 и

Рис. 4.1. Цепочка прямоугольных потенциальных барьеров.



шириной a ; потенциальные ямы между ними имеют ширину b . Таким образом, период равен

$$c = a + b. \quad (4.11)$$

Выберем начало координат у правого края одного из барьеров. Барьер, правая сторона которого имеет координату $x = nc$ ($n = 0, \pm 1, \dots$), назовем n -м барьером, а яму с правой стороной в точке $x = nc - a$ — n -й ямой.

Уравнение Шредингера имеет вид

$$d^2 \psi / dx^2 + (2m/\hbar^2) [E - V(x)] \psi = 0. \quad (4.12)$$

Ищем решение в виде

$$\psi(x) = \exp(ikx) u(x), \quad (4.13)$$

где $u(x)$ — периодическая функция x с периодом c :

$$u(x + nc) = u(x). \quad (4.14)$$

Такой вид решения естествен из физических соображений. Что такие решения существуют, видно из дальнейшего, а что все решения (4.12) имеют вид (4.13), (4.14), покажем в п. 4.1.4. Предположим сначала, что энергия E заключена в интервале

$$0 < E < V_0. \quad (4.15)$$

Введем обозначения

$$\alpha^2 = 2mE/\hbar^2, \quad \beta^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2. \quad (4.16)$$

Подстановка (4.13), (4.16) в (4.12) дает внутри барьера ($-a \leq x < 0$)

$$d^2 u / dx^2 + 2ik du / dx + (\alpha^2 - k^2) u = 0,$$

внутри ямы ($0 \leq x \leq b$) —

$$d^2 u / dx^2 + 2ik du / dx - (\beta^2 + k^2) u = 0.$$

¹ См., например, *Kronig R. de L., Penney W. G.* — Proc. Roy. Soc., 1931, v. 180, p. 499, а также *Rojansky V.* Introductory Quantum Mechanics. — N. Y.: Acad. Press, 1938.

Решения (4.17) соответственно будут внутри n -й ямы:

$$u_n(x) = A_n \exp[i(\alpha - k)x] + B_n \exp[-i(\alpha + k)x],$$

внутри n -го барьера

(4.18)

$$u_n(x) = C_n \exp[(\beta - ik)x] + D_n \exp[-(\beta + ik)x],$$

где A_n, B_n, C_n и D_n — произвольные постоянные, и, следовательно, внутри n -й ямы

$$\psi(x) = \exp(i\alpha x) A_n + \exp(-i\alpha x) B_n,$$

внутри n -го барьера

$$\psi(x) = \exp(\beta x) C_n + \exp(-\beta x) D_n. \quad (4.19)$$

Используя условие (4.14), находим для ям ($0 \leq x \leq b$)

$$\begin{aligned} A_0 \exp[i(\alpha - k)x] + B_0 \exp[-i(\alpha + k)x] = \\ = A_n \exp[i(\alpha - k)(x - nc)] + B_n \exp[-i(\alpha + k)(x + nc)], \end{aligned} \quad (4.20)$$

а для барьеров ($0 \geq x \geq -a$)

$$\begin{aligned} C_0 \exp[\beta - ik)x] + D_0 \exp[-(\beta + ik)x] = \\ = C_n \exp[(\beta - ik)(x + nc)] + D_n \exp[-(\beta + ik)(x + nc)]. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Из (4.20) и (4.21) находим

$$\begin{aligned} A_n = A_0 \exp[-i(\alpha - k)nc], \quad B_n = B_0 \exp[i(\alpha + k)nc], \\ C_n = C_0 \exp[-(\beta - ik)nc], \quad D_n = D_0 \exp[(\beta + ik)nc]. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Таким образом, условия периодичности уменьшают число произвольных постоянных в (4.19) до четырех: A_0, B_0, C_0 и D_0 . Их надо подобрать так, чтобы волновая функция и ее производная были непрерывны на границах барьера (при $x = 0, b$). Это дает, в силу (4.19) и (4.22),

$$\begin{aligned} A_0 + B_0 = C_0 + D_0, \quad i(\alpha - k)A_0 - i(\alpha + k)B_0 = (\beta - ik)C_0 + (\beta + ik)D_0, \\ \exp[i(\alpha - k)b]A_0 + \exp[-i(\alpha + k)b]B_0 = \\ = \exp[-(\beta - ik)a]C_0 + \exp[(\beta + ik)a]D_0, \\ i(\alpha - k)\exp[i(\alpha - k)b]A_0 - i(\alpha + k)\exp[-i(\alpha + k)b]B_0 = \\ = (\beta - ik)\exp[-(\beta - ik)a]C_0 - (\beta + ik)\exp[(\beta + ik)a]D_0. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Система (4.23) имеет отличные от нуля решения, если ее определитель равен нулю, т.е.

$$\operatorname{ch} \beta a \cos \alpha b + [(\beta^2 - \alpha^2)/2\alpha\beta] \operatorname{sh} \beta a \sin \alpha b = \cos kc. \quad (4.24)$$

Отсюда, учитывая (4.16), находим энергию как функцию k . Поскольку k вещественно, то веществен и $\cos kc$, поэтому левая часть (4.24) заключена в пределах

$$-1 \leq \operatorname{ch} \beta a \cos \alpha b + [(\beta^2 - \alpha^2)/2\alpha\beta] \operatorname{sh} \beta a \sin \alpha b \leq 1. \quad (4.25)$$

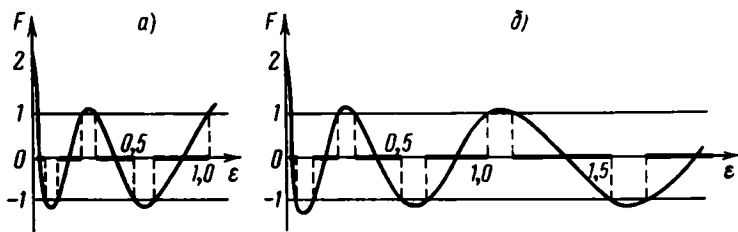


Рис. 4.2. Функция $F(\epsilon)$: случай $E < V_0$, $\epsilon < 1$ (по уравнению (4.26)) (а), случай $E > V_0$, $\epsilon > 1$ (по уравнению (4.30)) (б).

Неравенства (4.25) согласуются с (4.12). Рассмотрим численный пример: $2m V_0 b^2 / \hbar^2 = 144/a = b/24$, $\epsilon = E/V_0$. Тогда (4.25) примет вид

$$-1 \leq [\operatorname{ch}(\sqrt{1-\epsilon}/2) \cos 12\sqrt{\epsilon} + \\ + ((1-2\epsilon)/2\sqrt{\epsilon(1-\epsilon)}) \operatorname{sh}(\sqrt{1-\epsilon}/2) \sin 12\sqrt{\epsilon}] \leq 1. \quad (4.26)$$

Осциллирующая функция $F(\epsilon)$ в квадратных скобках дана на рис. 4,2 а, откуда видно, что для $\epsilon < 0,03$ ($E < 0,03 V_0$) кривая $F(\epsilon)$ лежит выше ординаты +1. Поэтому энергии $E < 0,03 V_0$ не удовлетворяют (4.26) и не дозволены. Для ϵ , лежащих в интервале $0,03 \leq \epsilon \leq 0,06$, показанном на оси абсцисс жирной чертой, все значения E ($0,03 V_0 \leq E \leq 0,06 V_0$) дозволены, ибо $|F(\epsilon)| \leq 1$. Для $\epsilon > 0,06$ функция $F(\epsilon) < -1$, поэтому энергии $E > 0,06 V_0$ недозволены и т.д. В исследуемом интервале энергий $0 \leq \epsilon \leq 1$ имеются четыре полосы дозволённых энергий:

$$\begin{aligned} 0,03 V_0 \leq E \leq 0,06 V_0 & \text{ — первая полоса,} \\ 0,13 V_0 \leq E \leq 0,25 V_0 & \text{ — вторая полоса,} \\ 0,33 V_0 \leq E \leq 0,57 V_0 & \text{ — третья полоса,} \\ 0,64 V_0 \leq E \leq 0,99 V_0 & \text{ — четвертая полоса.} \end{aligned} \quad (4.27)$$

Таким образом, энергетический спектр электрона в периодическом поле цепочки прямоугольных барьеров имеет вид разрешенных полос, разделенных запрещенными щелями. Это показано на оси абсцисс рис. 4.2 соответственно жирными и тонкими участками, а на рис. 4.3 — заштрихованными и пустыми полосами. Горизонтальные линии на рис. 4.3, а дают дискретный спектр электрона при $E < V_0$ в одной потенциальной яме (при $E > V_0$ — непрерывный спектр). Переход же от одной ямы к их периодической последовательности (с барьерами атомных размеров $\sim 10^{-8}$ см) расщепляет каждый дискретный уровень в полосу (рис. 4.3, б).

Рассмотрим далее случай $E > V_0$. Тогда по (4.16), $\beta = i\gamma$ — мнимая величина, где

$$\gamma = [2m\hbar^{-2} (E - V_0)]^{1/2} \quad (4.28)$$

— вещественная величина. Уравнения (4.17)–(4.24) остаются такими же, как и при $E < V_0$. Поэтому в (4.24) можно заменить β на $i\gamma$ и, используя соотношения $\operatorname{ch} ix = \cos x$, $\operatorname{sh} ix = i \sin x$, вместо (4.25) получим

$$-1 \leq \cos \gamma a \cos \alpha b - [(\alpha^2 + \gamma^2)/2\alpha\gamma] \sin \gamma a \sin \alpha b \leq 1. \quad (4.29)$$

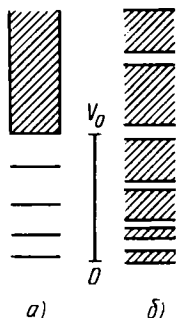


Рис. 4.3. Энергетический спектр в модели прямоугольных потенциальных барьеров высоты V_0 : случай одной потенциальной ямы (а); случай цепочки барьеров (б).

Для того же численного примера имеем

$$-1 \leq [\cos 12\sqrt{\epsilon} \cos(\sqrt{\epsilon-1}/2) + ((1+2\epsilon)/2\sqrt{\epsilon(\epsilon-1)}) \times \\ \times \sin 12\sqrt{\epsilon} \sin(\sqrt{\epsilon-1}/2)] \leq 1. \quad (4.30)$$

Здесь $\epsilon = E/V_0 > 1$, а функция $F(\epsilon)$ (квадратные скобки в (4.30)) изображена на рис. 4.2, б для $\epsilon > 1$. Поэтому спектр энергий для $E > V_0$ также имеет вид непрерывных полос, разделенных запрещенными щелями. Эта часть спектра показана на рис. 4.3, б в виде заштрихованных полос. Из сравнения с рис. 4.3, а видно, что периодичность (при $E > V_0$) расщепляет и непрерывный спектр одиночной ямы на полосы, разделенные щелями.

Определим положение и ширину щелей при $E \gg V_0$. Из (4.30) с точностью до величин $\sim V_0/E = \xi$ находим

$$-1 \leq [\cos \alpha c + \sin \alpha c (\alpha \xi/2)] \leq 1. \quad (4.31)$$

Из (4.31) видно, что выражение в квадратных скобках $F(\epsilon)$ равно $(-1)^n$ всякий раз, когда аргумент $\alpha c = (2mE/\hbar^2)^{1/2} c = n\pi$ ($n > 0$ — целое число). При значениях αc , несколько меньших $n\pi$, $\sin \alpha c$ и $\cos \alpha c$ имеют противоположные знаки и $|F(\epsilon)| < 1$; поэтому соответствующие значения энергии допустимы. Наоборот, при $\alpha c > n\pi$ знаки $\sin \alpha c$ и $\cos \alpha c$ одинаковы и $|F(\epsilon)| > 1$. Таким образом, к каждой точке $q c = n\pi$ справа (т.е. для $\alpha c > n\pi$) при- мыкает область недопустимых энергий.

Выясним физический смысл границы запрещенной области. Величина $\hbar \alpha$, как это следует из (4.16) и (4.19), подобна импульсу свободной частицы (только вместо постоянного фактора фазовый множитель $\exp(\pm i \alpha x)$ в волновой функции умножается на A_n или B_n , которые, в силу (4.22) и (4.23), зависят от энергии; ее называют квазиимпульсом (α — волновое число)). Тогда условие для границы щели будет $\alpha = n\pi/c$, т.е. знакомая по (1.34) формула Вульфа — Брегга. Введем длину волны электрона $\lambda = 2\pi/\alpha$, тогда это условие принимает стандартный вид (1.34)

$$2c = n\lambda, \quad (4.32)$$

поскольку для одномерной цепочки $\vartheta = \pi/2$ и $\sin \vartheta = 1$. Таким образом, энергетическая щель появляется, когда электронная волна испытывает вульф-брегговское полное внутреннее отражение, препятствующее прохождению тока электронов в цепочке.

Оценим ширину щелей. Введем в (4.31) обозначение $\alpha c \xi/2 = \text{tg } \varphi$. Легко сообразить, что $F(\epsilon)$ достигает значений $(-1)^n$ не только при $\alpha c = n\pi$, но и при $\cos(\alpha c - \varphi) = (-1)^n \cos \varphi$, когда $\alpha c = n\pi + 2\varphi$. Поэтому ширина щелей равна 2φ . При больших n (малых ξ) можно принять $\varphi = \arctg \alpha c \xi/2 \approx \alpha c \xi/2$ и $2\varphi \approx c (2m)^{1/2} V_0/\hbar E^{1/2}$. Следовательно, ширина щелей убывает пропорционально $E^{-1/2}$ или n^{-1} (ибо границы щелей определяются из условия $\alpha c = (2mE/\hbar^2)^{1/2} c = n\pi$). Можно показать, что с ростом высоты барьеров V_0 , характеризующей связь электрона с решеткой, ширина разрешенных

полос уменьшается. В пределе $V_0 \rightarrow \infty$ получаем дискретный спектр изолированной ямы. Наоборот, при $V_0 \rightarrow 0$ имеем случай свободного электрона с непрерывным спектром. Ниже покажем, что найденный полосатый спектр энергий характерен для электронов в любом периодическом поле.

4.1.3. Линейная цепочка атомов

Рассмотрим теперь движение электрона в одномерной цепочке N ионов. Чтобы избежать трудности с учетом условий на концах цепочки, замкнем ее в кольцо (см. п. 2.2.1 и рис. 4.4). Припишем ионам номера $j = 1, 2, \dots, N$, при этом $N + 1$ -номер будет совпадать с 1. Энергия $V(x)$ равна сумме потенциальных энергий ионов (это допущение возможно, если энергия первого возбужденного состояния E_1 достаточно далека от энергии основного состояния E_0 , так что разность $E_1 - E_0$ гораздо больше расщепления этих энергий в поле цепочки)

$$V(x) = \sum_{j=1}^N V(x - jd) \quad (4.33)$$

(d — расстояние между соседними ионами) и обладает свойством периодичности

$$V(x) = V(x + nd). \quad (4.34)$$

Фактически $V(x)$ не равна (4.33) в силу "искажения" потенциала в межатомных областях из-за взаимодействия атомов. Однако здесь мы пренебрежем этим дефектом. Волновая функция электрона $\psi(x)$ удовлетворяет уравнению Шредингера (4.12) с потенциалом (4.33). Ищем ее в виде суммы волновых функций $\varphi_j(x)$ основного состояния электрона изолированного атома:

$$\psi(x) = \sum_{j=1}^N a_j \varphi_j(x) = \sum_{j=1}^N a_j \varphi(x - jd). \quad (4.35)$$

Такой вид решения был бы точен, если бы $\varphi_j(x)$ образовывали полную систему ортонормированных функций. В действительности это не так, ибо даже в отдельном атоме имеется бесконечная совокупность таких функций. Несмотря на это (см. замечание выше), будем считать разложение (4.35) точным. Решение в виде (4.35) означает, что электрон имеет конечную вероятность находиться у любого узла цепочки. Коэффициенты a_j из (4.35) определяются его подстановкой в (4.13) с учетом того, что $\varphi_j(x)$ удовлетворяют уравнению Шредингера отдельного атома

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_j}{dx^2} + V_j \varphi_j = E_0 \varphi_j. \quad (4.36)$$

В итоге имеем

$$\sum_{j=1}^N a_j \{E - E_0 - [V(x) - V_j(x)]\} \varphi_j(x) = 0. \quad (4.37)$$

Условие нормировки функций

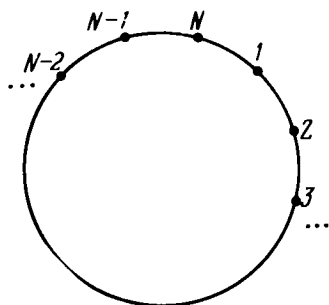
$$\int_0^{Nd} dx |\varphi_j(x)|^2 = 1 \quad (4.38)$$

Рис. 4.4. Замкнутая цепочка атомов.

и приближенное условие их ортогональности

$$\int_0^{Nd} dx \varphi_j(x) \varphi_{j'}^*(x) \approx 0 \quad (j' \neq j) \quad (4.39)$$

предполагаются выполненными. При этом приемлемость (4.39) видна из рис. 4.5, ибо там, где $\varphi_j(x)$ заметно отлична от нуля ($x \approx jd$), $\varphi_{j'}(x)$ ($j' \neq j$) близка к нулю



лю и наоборот, где $\varphi_{j'}(x)$ имеет максимум ($x \approx j'd$), $\varphi_j(x)$ близка к нулю. Поэтому во всем интервале от 0 до d произведение $\varphi_j(x) \varphi_{j'}^*(x)$ близко к нулю. Умножая (4.37) слева на $\varphi_{j'}^*(x)$ и интегрируя по всей цепочке, учитывая (4.38) и (4.39) и заменяя j' на j , а затем индекс суммирования — на i , получаем

$$(\epsilon - \alpha) a_j - \sum_{i=1}^{(N-1)/2} \beta_i (a_{j+i} + a_{j-i}) = 0, \quad (4.40)$$

$$\epsilon = E - E_0, \quad (4.41)$$

а интегралы α и β_i , имеющие размерность энергии, равны

$$\alpha = \int dx |\varphi_j(x)|^2 [V(x) - V_j(x)] \quad (4.42)$$

— энергия взаимодействия электрона с "чужими" ионами цепочки (здесь опущен индекс $i(j)$), ибо, как можно показать, α не зависит от номера атома);

$$\beta_i = \int dx \varphi_j^*(x) [V(x) - V_{j \pm i}(x)] \varphi_{j \pm i}(x) \quad (4.43)$$

— "интеграл переноса" — амплитуда вероятности перехода электрона от узла j и $j \pm i$ под влиянием потенциала $V(x) - V_{j \pm i}(x)$. В силу быстрого затухания $\varphi_j(x)$ при удалении x от узла j , в (4.43) достаточно ограничиться интегралом для $i = 1$, т.е. *приближением ближайших соседей*, тогда (4.40) примет вид

$$(\epsilon - \alpha) a_j - \beta_1 (a_{j+1} + a_{j-1}) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (4.44)$$

т.е. получаем систему N однородных уравнений первой степени в конечных разностях с $N + 1$ неизвестными ($a_1, a_2, \dots, a_N$ и ϵ). Ищем решение (4.44) в виде

$$a_j = a_0 \exp(ikjd), \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (4.45)$$

где a_0 определяется из условий нормировки функции (4.35), k — параметр

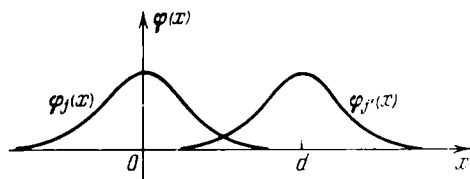


Рис. 4.5. Перекрывание волновых функций $\varphi(x)$ соседних атомов j и j' .

размерности см^{-1} . Таким образом, для (4.35) находим

$$\psi(x) = \sum_{j=1}^N a_0 \exp(ikjd) \varphi(x - jd) = \exp(ikx) u(x), \quad (4.46)$$

где

$$u(x) = a_0 \sum_{j=1}^N \exp[-ik(x - jd)] \varphi(x - jd) = u(x + nd) \quad (4.47)$$

периодична с периодом цепочки. Как и в предыдущей задаче, волновая функция — это плоская волна, модулированная с периодом цепочки. Подставляя (4.45) и (4.44), находим энергию

$$\epsilon = \alpha + 2\beta_1 \cos kd \text{ или } E = E_0 + \alpha + 2\beta_1 \cos kd. \quad (4.48)$$

Параметр k находим из краевых условий $a_j = a_{j+N}$, что дает $\exp(ikNd) = 1$, откуда $kNd = 2\pi\kappa$, и, следовательно,

$$k = 2\pi\kappa/Nd, \quad \kappa = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.49)$$

Из (4.48) видно, что ϵ — периодическая функция k ; N различных решений (4.45) и величины энергий $\epsilon(k)$ соответствуют интервалу значений

$$-\pi/d < k \leq \pi/d, \quad (4.50)$$

называемому зоной Бриллюэна (см. (2.15)), а по (4.49) соответственно для чисел κ имеем

$$-N/2 < \kappa \leq N/2. \quad (4.51)$$

По общему правилу квантовой механики величина $|a_j|^2$ определяет вероятность того, что электрон находится у j -го атома цепочки. По (4.45) она равна $|a_0|^2$ и не зависит от номера узла; электрон с равной вероятностью находится у любого узла и свободно движется по цепочке, несмотря на потенциальные барьеры между атомами. Из условий нормировки ψ и (4.38), (4.39)

находим $\sum_{j=1}^N |a_j|^2 = 1$ и, в силу (4.45),

$$|a_0|^2 = 1/N. \quad (4.52)$$

Из (4.48) видно, что соединение N атомов в цепочку приводит к расщеплению атомного уровня E_0 в полосу. Ширина ее определяется интегралом β_1 . Если, для определенности, считать, что α и β_1 отрицательны, (4.48) можно записать в виде

$$E(k) = E_0 - |\alpha| - 2|\beta_1| \cos kd. \quad (4.53)$$

Период функции $E(k)$ согласно (4.50) равен $2\pi/d$ (рис. 4.6). Минимум энергии лежит при $k = 0$: $E_{\min} = E_0 - |\alpha| - 2|\beta_1|$, а максимум при $k = \pm\pi/d$: $E_{\max} = E_0 - |\alpha| + 2|\beta_1|$. Их разность дает ширину энергетической полосы

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 4|\beta_1|. \quad (4.54)$$

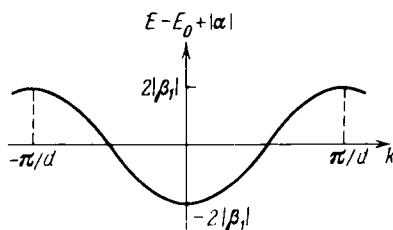


Рис. 4.6. Функция $E(k)$ из (4.53).

Из (4.53) следует, что генезис энергии электрона в цепочке таков: уровень изолированного атома E_0 понижается на величину $|\alpha|$, равную энергии связи электрона с чужими ионами, и затем этот смещенный уровень расщепляется в полосу шириной $\Delta E = 4|\beta_1|$ (рис. 4.7). Порядок величины интеграла β_1 определяется произведением $\varphi_j(x) \varphi_{j \pm 1}^*(x)$. Если атомы удалять друг от друга, то это произведение будет уменьшаться. Кроме того, оно зависит от того, какое состояние описывает φ_j . Для внешних орбит это произведение больше, чем для внутренних, ибо для первых $\varphi_j(x)$ и $\varphi_{j \pm 1}(x)$

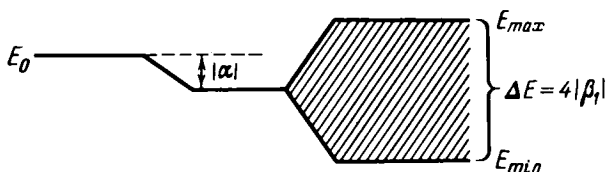


Рис. 4.7. Смещение и расщепление дискретного атомного уровня E_0 в цепочке атомов.

перекрываются в большем объеме. Оценка дает для внешних орбит (скажем, $3s$ в случае натрия)

$$\beta_1 \sim 10^{-12} \text{ эрг}, \quad (4.55)$$

а для внутренних (скажем, $1s$) —

$$\beta_1 \sim 10^{-20} \text{ эрг}, \quad (4.56)$$

т.е. ширина полос валентных электронов на много порядков больше, чем внутренних. Косвенным указанием на относительное сохранение квазидискретности глубинных уровней являются характеристические рентгеновские спектры, практически сохраняющие линейчатый характер во всех агрегатных состояниях. Можно сказать, что модель цепочки атомов ближе к реальному кристаллу в случае узких полос.

Величина $\hbar/|\beta_1|$, имеющая размерность времени, характеризует время τ перехода электрона от узла к узлу. Из (4.55) следует, что для внешних электронов $\tau \sim \hbar/|\beta_1| \sim 10^{-15}$ с, т.е. порядка времен внутриатомных процессов (см. 3.3). Для внутренних электронов из (4.56) имеем $\tau \sim 10^{-7}$ с, что по атомным масштабам очень большое время: электрон успеет много раз "обернуться" вокруг ядра, прежде чем перейдет к соседнему.

Выясним зависимость энергии E от k в энергетической полосе (рис. 4.6). Для уяснения физического смысла k рассмотрим среднее значение оператора тока в цепочке. Из квантовой механики для среднего тока имеем

$$\langle J \rangle = \frac{e\hbar}{2im} \int dx \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right). \quad (4.57)$$

Подставляя ψ^* и ψ из (4.46) и (4.52), находим

$$\langle J \rangle = - (2e\hbar/m) \gamma \sin kd, \quad (4.58)$$

где

$$\gamma = \pm \int_0^{Nd} \varphi(x) \frac{\partial \varphi(x \mp d)}{\partial x} dx. \quad (4.59)$$

Следовательно, для средней скорости электрона имеем

$$\langle v \rangle = e^{-1} \langle J \rangle = (2\hbar/m) \gamma \sin kd. \quad (4.60)$$

Величина γ , так же, как β_1 , зависит от расстояния между узлами и от того, каким электронам (валентным или глубинным) соответствует функция $\varphi(x)$. Именно, γ исчезающе мало для глубинных электронов, а для валентных оценка дает $\gamma \sim 10^8 \text{ см}^{-1}$, и из (4.60) при $|\sin kd| \sim 1$ находим $\langle v \rangle \sim 10^8 \text{ см/с}$, т.е. в состояниях, не очень близких к "дну" полосы ($|\sin kd| \sim 1$), у валентных электронов средняя скорость близка скорости Ферми свободных электронов. Но есть и существенное различие: именно, энергия электрона в цепочке и его средняя скорость связаны друг с другом не так, как у свободного электрона: $\epsilon = m^* \langle v \rangle^2 / 2$. Это видно из сравнения зависимостей $E(k)$ и $\langle v \rangle(k)$ (рис. 4.6), из которого следует, что в состояниях нижней части полосы с ростом E растет и $\langle v \rangle$. В состояниях же верхней половины полосы средняя скорость уменьшается с ростом энергии, что совершенно непонятно с точки зрения теории свободного газа. Эта особенность поведения электрона в цепочке является результатом его взаимодействия с ее периодическим полем. Под $E(k)$ следует понимать не энергию изолированного электрона, а энергию *цепочки в целом*, для которой необязательно сохранение соотношения, справедливого для свободного электрона. Только для состояний у дна полосы (малые энергии) или у ее потолка (наибольшие энергии) энергии электрона в цепочке можно придать классическую форму. Из (4.53) имеем

$$E - E_{\min} = 2|\beta_1|(1 - \cos kd).$$

Минимальному уровню полосы соответствует $k = 0$, разлагая $\cos kd$ вблизи $k = 0$ до членов второго порядка по kd , получим

$$\epsilon' = E - E_{\min} \approx |\beta_1| k^2 d^2. \quad (4.61)$$

Точно так же, согласно (4.53), имеем

$$E - E_{\max} = -2|\beta_1|(1 + \cos kd). \quad (4.62)$$

Максимальному уровню полосы отвечает $k = \pm\pi/d$; проводя разложение в том же приближении, находим

$$\epsilon'' = E - E_{\max} = -|\beta_1| k'^2 d^2, \quad k' = k - \pi/d. \quad (4.63)$$

Введем величины, называемые квазиимпульсами $p = \hbar k$ и $p' = \hbar k'$ и имеющие размерность импульса; тогда

$$\epsilon' = |\beta_1| d^2 \hbar^2 p^2, \quad \epsilon'' = -|\beta_1| d^2 \hbar^2 p'^2. \quad (4.64)$$

Между (4.64) и соответствующей формулой для свободного электрона можно установить соответствие, если величину $\hbar^2/2|\beta_1|d^2$, размерности массы, назвать *эффективной массой* $|m^*|$ электрона в цепочке

$$|m^*| = \hbar^2/2|\beta_1|d^2. \quad (4.65)$$

Из (4.63) следует, что для уровней у дна полосы $m^* > 0$, а у потолка $m^* < 0$. Последнее и выражает необычную связь энергии и средней скорости электрона в цепочке. Ниже будет показано, что существование $m^* < 0$ приводит к тому, что внешнее поле не ускоряет, а замедляет электрон в решет-

ке, что может приводить, в известных условиях, к кажущемуся появлению положительных зарядов, участвующих в токе в металле (см. обсуждение "катастрофы" с эффектом Холла в п. 3.7.5).

4.1.4. Точная теория движения электрона в одномерной цепочке

В отличие от задач п. 4.1.2 и 4.1.3, не будем делать предположений о виде потенциала $V(x)$, кроме учета периодичности (4.34) и других допущений общего характера. Тем самым установим свойства электрона в цепочке, непосредственно вытекающие из ее периодичности. Будем исходить из уравнения (4.12); оно относится к дифференциальным уравнениям типа Хилла. Не решая его явно, проведем анализ, который позволит выяснить основное в поведении электрона в одномерной цепочке с периодом d .

Из периодичности потенциала (4.34) следует, что если $\psi(x)$ есть какое-то решение (4.12) при энергии E , то $\psi(x+d)$ — также решение (4.12) с той же энергией. Этот вывод — *центральный пункт теории* — является математическим выражением того, что электрон в периодической цепочке не имеет стационарных состояний с локализацией вблизи одного атома. Если допустить, что существует какое-нибудь одно стационарное состояние такого типа, то, согласно сказанному, при том же E должно существовать бесчисленное множество других стационарных состояний с локализацией у других атомов. Но это математически невозможно, ибо (4.12) при данном E имеет самое большее два линейно независимых решения. Таким образом, волновая природа электрона исключает его локализацию у узлов цепочки, и свобода его передвижения не является свойством специальных (см. п. 4.1.2 и 4.1.3) потенциалов, а есть общее следствие их периодичности. Поскольку (4.12) — линейное дифференциальное уравнение второго порядка в полных производных, то любое его решение можно представить *линейной комбинацией* двух базисных решений $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ при данном E . Они линейно независимы, т.е. между ними не существует соотношения типа $\gamma_1 \psi_1(x) + \gamma_2 \psi_2(x) \equiv 0$, где γ_1 и γ_2 — отличные от нуля постоянные. Это одномерная задача двукратно вырождена.

Сопоставим эту общую теорему с основным свойством решений уравнения (4.12), что $\psi_1(x+d)$ и $\psi_2(x+d)$ — также его решения при том же E , т.е. их можно представить в виде

$$\psi_1(x+d) = \alpha_{11} \psi_1(x) + \alpha_{12} \psi_2(x) \quad (4.66)$$

$$\psi_2(x+d) = \alpha_{21} \psi_1(x) + \alpha_{22} \psi_2(x).$$

Значения коэффициентов α_{ik} , вообще говоря, зависят от выбора базиса $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$. Его всегда можно выбрать так, чтобы матрица α_{ik} была диагональной. Тогда при замене x на $x+d$ функции базиса умножаются на некоторый множитель

$$\psi(x+d) = \lambda \psi(x), \quad (4.67)$$

где λ — одно из двух собственных значений матрицы α_{ik} (она должна быть унитарной, т.е. сохраняющей нормировку $\psi(x)$, а следовательно,

диагонализуемой). По указанному основному свойству можно написать

$$\psi(x) = \beta \psi_1(x) + \gamma \psi_2(x) \quad (4.68)$$

и свести этим поиски ψ к поискам соответствующих ему β и γ . Подставляя (4.68) в (4.67) и пользуясь (4.66), получаем для β и γ систему двух линейных однородных уравнений

$$(\alpha_{11} - \lambda) \beta + \alpha_{12} \gamma = 0, \quad \alpha_{21} \beta + (\alpha_{22} - \lambda) \gamma = 0. \quad (4.69)$$

Они имеют ненулевые решения, если определитель системы равен нулю:

$$\lambda^2 - (\alpha_{11} + \alpha_{22}) \lambda + \alpha_{11} \alpha_{22} - \alpha_{12} \alpha_{21} = 0. \quad (4.70)$$

Поскольку все коэффициенты (4.12) вещественны, то функции ψ_1, ψ_2 и числа α_{ik} в (4.66) можно выбрать вещественными. Так как след матрицы α_{ik} и ее определитель не меняются при переходе к новому (вообще говоря, комплексному) базису, то $\alpha_{11} + \alpha_{22}$ и $\alpha_{11} \alpha_{22} - \alpha_{12} \alpha_{21}$ должны быть вещественными. Тогда (4.70) — квадратное уравнение с вещественными коэффициентами для λ . Рассмотрим три случая: уравнение (4.70) имеет два вещественных *различных* корня λ_1 и λ_2 . Подставляя последовательно их в (4.69), находим две системы коэффициентов β и γ и две вещественные функции ψ , удовлетворяющие условию (4.67). При $\lambda_1 \neq \lambda_2$ эти функции линейно независимы, поэтому они могут быть базисом уравнения (4.12).

Уравнение (4.70) имеет два комплексно сопряженных корня

$$\lambda_1^* = \lambda_2. \quad (4.71)$$

Соответствующие функции тоже комплексно сопряженные

$$\psi_1^*(x) = \psi_2(x). \quad (4.72)$$

Относительно них можно повторить то же, что и в первом случае.

Уравнение (4.70) имеет *один* вещественный корень λ . В этом случае существует одно вещественное решение, удовлетворяющее (4.67). Поэтому, если (4.70) имеет кратный корень, то свойства всех решений (4.12), как правило, не могут быть описаны функциями (4.67), хотя одна такая функция среди этих решений наверняка есть.

Описанные свойства решений (4.12) целиком определяются значением параметра E . Определим вид корней (4.70). Продифференцируем (4.66) по x :

$$\begin{aligned} \psi_1'(x+d) &= \alpha_{11} \psi_1'(x) + \alpha_{12} \psi_2'(x), \\ \psi_2'(x+d) &= \alpha_{21} \psi_1'(x) + \alpha_{22} \psi_2'(x). \end{aligned} \quad (4.73)$$

Из (4.66) и (4.73) получаем

$$\begin{vmatrix} \psi_1(x+d) & \psi_2(x+d) \\ \psi_1'(x+d) & \psi_2'(x+d) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_1(x) & \psi_2(x) \\ \psi_1'(x) & \psi_2'(x) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{vmatrix}.$$

Производная вронскиана $\begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1' & \psi_2' \end{vmatrix}$ по x , в силу (4.12), равна $\psi_1 \psi_2'' - \psi_2 \psi_1'' = 0$, откуда следует

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{vmatrix} = \alpha_{11} \alpha_{22} - \alpha_{12} \alpha_{21} = 0 \quad (4.74)$$

(постоянство вронскиана). Из (4.74) и (4.70) находим, что произведение корней равно

$$\lambda_1 \lambda_2 = 1. \quad (4.75)$$

Если корни комплексно сопряженные, то из (4.75) следует $|\lambda_1|^2 = |\lambda_2|^2 = 1$, и можно положить

$$\lambda_1 = e^{i\xi}, \quad \lambda_2 = e^{-i\xi}, \quad (4.76)$$

где ξ — вещественно. Без ограничения общности можно считать, что $0 \leq \xi \leq \pi$. Формула (4.67) в этом случае дает

$$\psi_1(x+d) = e^{i\xi} \psi_1(x), \quad \psi_2(x+d) = e^{-i\xi} \psi_2(x). \quad (4.77)$$

Введем функции $u_{1,2}(x) = \psi_{1,2}(x) \exp(\mp i\xi x/d)$, тогда $u(x)$ периодична с периодом d и

$$\psi_{1,2}(x) = \exp(\pm i\xi x) u_{1,2}(x), \quad (4.78)$$

где

$$u_{1,2}(x+nd) = u_{1,2}(x), \quad u_2(x) = u_1(-x) = u_1^*(x). \quad (4.79)$$

Итак, если энергии E соответствуют комплексно сопряженные λ_1, λ_2 , то решения (4.78) физически допустимы: это плоские волны, модулированные в "такт" периода цепочки. Если же λ_1, λ_2 вещественны, то (4.12) не имеет дозволённых решений, ибо, как легко показать, они расходятся при $x \rightarrow \pm\infty$; действительно,

$$\lambda_{1,2} = \pm e^{\pm \xi}, \quad \psi_{1,2}(x) = \pm e^{\pm \xi x} u_{1,2}(x), \quad u_{1,2}(x+nd) = u_{1,2}(x). \quad (4.80)$$

В случае кратных корней $\lambda_1 = \lambda_2$ из (4.75) имеем

$$\lambda = \lambda^{-1}, \quad \lambda = \pm 1, \quad (4.81)$$

и каждому E соответствует одно решение типа (4.67) (с $\lambda = +1$, либо -1), удовлетворяющее условию

$$\psi(x) = \pm \psi(-x). \quad (4.82)$$

Для большей наглядности введем вспомогательную величину

$$f(E) = \lambda_1 + \lambda_2. \quad (4.83)$$

Из (4.76) для *первого* типа решений находим

$$f(E) = 2 \cos \xi, \quad (4.84)$$

т.е. $|f(E)| \leq 2$. Для *второго* типа

$$f(E) = \pm 2 \operatorname{ch} \xi, \quad (4.85)$$

так что $|f(E)| > 2$. Наконец, третий тип решений получается из второго при $\xi = 0, \pi$, т.е. соответствует $|f(E)| = 2$. Поэтому, если E такова, что $|f(E)| < 2$, то существует два линейно независимых комплексно сопряженных решения (4.12), даваемые формулами (4.76) — (4.79). Всякое третье решение можно представить их линейной комбинацией. Если энергия E такова, что $|f(E)| > 2$, то существуют два линейно независимых вещественных решения (4.12), определяемые из (4.80), которые, однако, надо отбросить как ненормируемые. Наконец, если $|f(E)| = 2$, то имеется одно решение со свойствами (4.82).

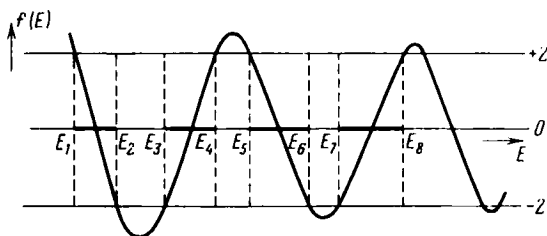


Рис. 4.8. Функция $f(E)$ из (4.83).

Итак, структура спектра энергий цепочки полностью определяется видом функции $f(E)$; ее график дан на рис. 4.8 (см. также рис. 4.2, а, б). Будем называть область между прямыми, параллельными оси абсцисс при $f(E) = \pm 2$, внутренней областью, а остальную часть — внешней. Всякое E , для которого $f(E)$ лежит во внешней области, является запрещенным, а E , для которого $f(E)$ лежит во внутренней (интервалы $E_2 - E_1$, $E_4 - E_3$, $E_6 - E_5$ и $E_8 - E_7$), является разрешенным и двукратно вырожденным значением энергии; наконец, E , для которого $f(E)$ лежит на границе областей (при $f(E) = \pm 2$), соответствует особому случаю (см. ниже). Из рис. 4.8 видно, что он осуществляется для дискретных значений E .

Для нахождения спектра энергий рассмотрим два предельных случая. Случай очень больших по абсолютной величине и отрицательных энергий, когда (4.12) при конечных $V(x)$ примет вид

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - k^2 \psi = 0, \quad k^2 = -2mE/\hbar^2. \quad (4.86)$$

Решениями (4.86) будут $\psi_{1,2}(x) = e^{\pm kx}$. Сравнивая их с (4.81), видим, что большие отрицательные E с некоторого момента наверняка делаются недозволенными. Из (4.85) видно, что при этом $f(E) = 2 \operatorname{ch} kd \rightarrow +\infty$, ибо $k \rightarrow \infty$ при $E \rightarrow -\infty$. Таким образом, крайняя левая ветвь $f(E)$ имеет вид, изображенный на рис. 4.8.

Если $E > 0$ и очень велика, то $2mE/\hbar^2 = k^2$ и $k \rightarrow \infty$, а волновые функции имеют вид плоских волн: $\psi_1(x) = e^{ikx}$, $\psi_2(x) = e^{-ikx}$. Поэтому при $E \rightarrow +\infty$ рано или поздно наверняка попадаем в область дозволенных решений, в пределе обращающихся в плоские волны свободного электрона. Это понятно, ибо при $E \gg |V(x)|$ неоднородности $V(x)$ перестают влиять на движение электрона. Таким образом, переходя к правому краю рис. 4.8, кривая $f(E) = 2 \cos kd$ становится периодической, находясь целиком во внутренней области, лишь в экстремальных точках касаясь граничных прямых. В промежуточной области конечных E $f(E)$ всегда конечна, ибо из (4.85) видно, что при $f(E) \rightarrow \infty$ и $\xi \rightarrow \infty$ и обе функции (4.80) обращались бы в бесконечность во всем полупространстве, чего не может быть. Следовательно, повсюду, кроме случая $E \rightarrow -\infty$, кривая $f(E)$ нигде не уходит в бесконечность и регулярна. Рис. 4.8 передает схематически осциллирующий ход кривой $f(E)$ (см. также рис. 4.2), из него следует, что спектр электрона в одномерной цепочке состоит из непрерывных полос дозволенных энергий (жирные участки оси E на рис. 4.8), разделен-

ных запрещенными энергетическими щелями (тонкие участки оси E), что аналогично результату модельных задач 4.1.2 и 4.1.3.

Установим нумерацию волновых функций (4.78), пользуясь кривой $f(E)$. Разобьем ее во внутренней области на ветви между соседними максимумами и минимумами; если эти экстремумы лежат во внешней области, то под ветвями будем понимать участки $f(E)$ между точкой ее "входа" во внутреннюю область и ближайшей к ней точкой "выхода". Каждой ветви соответствует определенная совокупность волновых функций, называемая *зоной*. Итак, стационарные состояния электрона в одномерной решетке распределяются на классы, образующие дискретную последовательность зон.

Каждой точке $f(E)$ внутренней области отвечает пара функций (4.78), и ее можно определить номером зоны ζ и значением функции $f(E)$. Для характеристики каждой из функций будем использовать величину ξ из (4.76) или (4.86): $\xi = -i \ln \lambda_1 = i \ln \lambda_2 = \arccos \frac{1}{2} f(E)$. Например, первой из функций (4.78) можно приписать значение $\xi = -i \ln \lambda_1$, а второй $-\xi = -i \ln \lambda_2$, различающиеся знаком. Тогда каждая волновая функция определяется номером зоны ζ и величиной ξ . Однако, как видно из (4.76), ξ неоднозначно и определено с точностью до $2\pi n$ (n — любое целое число). Для снятия неоднозначности в дальнейшем рассматривается ξ , удовлетворяющее неравенству

$$-\pi < \xi \leq \pi. \quad (4.87)$$

Такой выбор ξ (приведенная зона, см. ниже) не является единственно возможным. Существенно лишь, что ни один физический результат не должен меняться при замене ξ на $\xi + 2\pi n$. Исключение представляет значение $\xi = -\pi$ в (4.87), связанное с особыми условиями на границах зон (см. ниже). Иногда вместо ξ будем пользоваться, как и в 4.1.2 или 4.1.3 и в гл. 2, величиной $k = \xi/d$.

Итак, полная система волновых функций электрона в бесконечной одномерной решетке с постоянной d имеет вид

$$\psi(k\zeta; x) = \exp(ikx) \text{ и } (k\zeta; x), \quad (4.88)$$

$$u(k\zeta; x + nd) = u(k\zeta; x). \quad (4.89)$$

Кроме того, имеют место соотношения

$$u(-k\zeta; x) = u^*(k\zeta; x) = u(k\zeta; -x). \quad (4.90)$$

Номер зоны пробегает бесконечный дискретный ряд целых чисел. Переменная k при каждом ζ пробегает непрерывный ряд значений, например, лежащих в области (4.87). Когда $k = 0, \pi/d$, то функции (4.78) становятся вещественными и вместо (4.90) будем иметь

$$\psi(k\zeta; x) = \psi^*(k\zeta; x) = \pm \psi(k\zeta; -x), \quad k = 0, \pi/d. \quad (4.91)$$

Физическое содержание формул (4.88) и (4.89) такое же, как и (4.78) и (4.79). В каждом стационарном состоянии электрон "размазан" по цепочке — плотность вероятности его местонахождения равна

$$\rho(k\zeta; x) = |\psi(k\zeta; x)|^2 = |u(k\zeta; x)|^2, \quad (4.92)$$

она имеет период d и по (4.90) является четной функцией x .

Волновые функции (4.88) комплексны, кроме случая (4.91). Поэтому можно ожидать, что и среднее значение скорости электрона и связанная с ней плотность тока в цепочке отличны от нуля (см. ниже). Из периодичности (4.89) следует, что обе эти величины одинаковы во всех ячейках цепочки. Поэтому можно сказать, что *электрон распространяется через всю идеальную цепочку без рассеяния*. Исключения из этого правила можно ожидать для состояний (4.91) с $k = 0, \pi/d$, когда функция вещественна и средний ток равен нулю. В остальных случаях зонный электрон весьма напоминает свободный. Так, изменение знака k меняет знак скорости и тока. Поэтому смысл вырождения в цепочке, как и в случае свободной частицы, заключается в том, что электрон, движущийся в одном направлении, обладает той же энергией, что и движущийся с той же скоростью в обратном направлении.

Найдем теперь связь между средней скоростью и энергией электрона. Для этого надо вычислить матричный элемент оператора координаты. Установим сперва условия ортогональности и нормировки функций (4.88). С этой целью подставим их в интеграл

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* (k' \zeta'; x) \psi (k'' \zeta''; x).$$

Используя условия (4.89), получим

$$S = \lim_{G \rightarrow \infty} \sum_{l=-G}^G \exp i (\xi'' - \xi') l \int_0^d dx \times \\ \times \exp [i (\xi'' - \xi') x/d] u^* (\xi' \zeta'; x) u (\xi'' \zeta''; x).$$

Здесь интеграл по цепочке разбит на сумму по ее ячейкам. В силу (4.89) эти интегралы зависят от l только через $\exp i (\xi'' - \xi') l$. Суммирование по l сводится к геометрической прогрессии, что дает

$$\sum_{l=-G}^G \exp i (\xi'' - \xi') l = -2i \{ \sin (\xi' - \xi'') G / [\exp i (\xi'' - \xi') - 1] \} \equiv \\ \equiv 2 [\sin (\xi' - \xi'') G / (\xi' - \xi'')] \cdot \{ i (\xi'' - \xi') / [\exp i (\xi'' - \xi') - 1] \}.$$

Используя тождество

$$\lim_{G \rightarrow \infty} (\sin G\xi/\xi) = \pi\delta(\xi), \quad (4.93)$$

в итоге получаем

$$S = 2\pi\delta (\xi' - \xi'') \int_0^d dx u^* (\xi' \zeta'; x) u (\xi'' \zeta''; x). \quad (4.94)$$

Из условия ортогональности для непрерывного ряда собственных значений видно, что фактор $\delta (\xi' - \xi'')$ гарантирует их удовлетворение при всех $\xi' \neq \xi''$. Остается исследовать случай $\xi' = \xi''$ и $\zeta' \neq \zeta''$. Тогда из рис. 4.8 видно, что первое и второе состояния наверняка отвечают различным энергиям, и, исходя из общих положений квантовой механики, можно утверждать, что при $\zeta' \neq \zeta''$ обратится в нуль и второй множитель в (4.94)

$$\int_0^d dx u^* (\xi \zeta'; x) u (\xi \zeta''; x) = \delta_{\zeta' \zeta''} / 2\pi, \quad (4.95)$$

где $\delta_{\xi' \xi''} = 1$ при $\xi' = \xi''$ и $\delta_{\xi' \xi''} = 0$ при $\xi' \neq \xi''$. Тогда (4.94) примет вид

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(\xi' \xi'; x) \psi(\xi'' \xi''; x) = \delta(\xi' - \xi'') \delta_{\xi' \xi''}. \quad (4.96)$$

Общее выражение матричного элемента оператора координаты равно

$$(\xi' \xi' | x | \xi'' \xi'') = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(\xi' \xi'; x) x \psi(\xi'' \xi''; x).$$

Согласно (4.88), можно написать

$$\begin{aligned} x \psi(\xi'' \xi''; x) &= -id \frac{\partial}{\partial \xi''} \psi(\xi'' \xi''; x) + \\ &+ id \exp(i\xi'' x/d) \frac{\partial}{\partial \xi''} u(\xi'' \xi''; x) \equiv (\hat{x}_1 + \hat{x}_2) \psi(\xi'' \xi''; x). \end{aligned} \quad (4.97)$$

Ниже показано, что при умножении (4.97) на $\psi^*(\xi' \xi'; x)$ и интегрировании по dx оба члена в правой части дают выражения, отличные от нуля в двух различных случаях, поэтому их удобно рассматривать отдельно. Для первого члена имеем

$$(\xi' \xi' | \hat{x}_1 | \xi'' \xi'') = id \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(\xi' \xi'; x) \frac{\partial}{\partial \xi''} \psi(\xi'' \xi''; x).$$

Дифференцируя (4.96) по ξ'' , это выражение можно привести к виду

$$(\xi' \xi' | \hat{x}_1 | \xi'' \xi'') = id \delta'(\xi' - \xi'') \delta_{\xi' \xi''}, \quad (4.98)$$

где $\delta'(\xi)$ — производная $\delta(\xi)$. Поэтому (4.98) отлично от нуля, лишь когда оба состояния лежат в одной зоне; если, кроме того, они бесконечно близки друг другу (т.е. ξ' бесконечно близко к ξ''), то (4.98) имеет сингулярность порядка производной δ -функции.

Вычислим вклад в матричный элемент $\hat{x}_2$ от второго члена (4.97). Поскольку функция $(\partial/\partial \xi'')(\xi'' \xi''; x)$ периодична по x с периодом d , то можно использовать все преобразования, проведенные при выводе (4.96). Это дает

$$\begin{aligned} (\xi' \xi' | \hat{x}_2 | \xi'' \xi'') &= 2\pi i \delta(\xi' - \xi'') \times \\ &\times \int_0^d dx u^*(\xi' \xi'; x) \frac{\partial}{\partial \xi'} u(\xi' \xi''; x). \end{aligned} \quad (4.99)$$

Выражение (4.99) отлично от нуля только при $\xi' = \xi''$, т.е. для состояний с одинаковым ξ . Покажем, что если $V(x)$ четно, то даже при этом условии (4.99) отлично от нуля только при $\xi' \neq \xi''$, т.е. для состояний разных зон. Для этого продифференцируем (4.95) по ξ :

$$\begin{aligned} \int_0^d dx \left\{ u^*(\xi \xi'; x) \frac{\partial}{\partial \xi} u(\xi \xi''; x) + \right. \\ \left. + u(\xi \xi''; x) \frac{\partial}{\partial \xi} u^*(\xi \xi'; x) \right\} = 0. \end{aligned}$$

Преобразуем второй интеграл, используя (4.90). Тогда получим

$$\int_0^d dx u(\xi\xi''; x) \frac{\partial}{\partial \xi} u^*(\xi\xi'; x) = \int_0^d dx u^*(\xi\xi''; x) \frac{\partial}{\partial \xi} u(\xi\xi'; x).$$

Подставив это в исходное равенство, находим

$$\begin{aligned} & \int_0^d dx [u^*(\xi\xi''; x) \frac{\partial}{\partial \xi} u(\xi\xi'; x) + \\ & + u^*(\xi\xi'; x) \frac{\partial}{\partial \xi} u(\xi\xi''; x)] = 0. \end{aligned} \quad (4.100)$$

В частном случае, при $\xi' = \xi''$ (4.100) примет вид

$$\int_0^d u^*(\xi\xi; x) \frac{\partial}{\partial \xi} u(\xi\xi; x) dx = 0. \quad (4.101)$$

Такое выражение и стоит в (4.99) при $\xi' = \xi''$.

Итак, для матричного элемента x между двумя состояниями в цепочке существуют жесткие *правила отбора*. Можно указать два случая, когда этот матричный элемент не равен нулю. В *первом* имеем два состояния с разными квазиимпульсами $\xi' \neq \xi''$, но в одной зоне ξ . В этом случае имеем явную формулу (4.98), независимо от конкретного вида потенциала $V(x)$. Во *втором* случае речь идет об элементах между состояниями с одинаковыми квазиимпульсами. При четной потенциальной энергии $V(x)$ они отличны от нуля, если состояния принадлежат разным зонам (см. (4.99)). В противоположность предыдущему случаю явный вид элементов (4.99) зависит от функции $u(\xi\xi; x)$, т.е. от вида потенциала $V(x)$.

Полученный результат имеет значение для задачи влияния постоянного или низкочастотного электрического поля на электрон в решетке, ибо матричный элемент координаты связан с вероятностью перехода электрона из состояния ξ'' , ξ' в состояние ξ' , ξ' , вызванное полем (см. ниже).

Найдем теперь *среднюю скорость* электрона в состояниях (4.88). Воспользуемся общим уравнением движения для операторов:

$$\hat{\dot{x}} = -\frac{i}{\hbar}(\hat{x}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{x}). \quad (4.102)$$

Его можно переписать в матричной форме в представлении собственных функций $\hat{\mathcal{H}}$. Обозначим бегущий номер этих состояний через k . Пользуясь правилами умножения матриц, представим (4.102) в виде

$$\begin{aligned} (k' | \dot{x} | k'') &= -\frac{i}{\hbar} \int dk''' [(k' | x | k''') \times \\ & \times (k''' | \mathcal{H} | k'') - (k' | \mathcal{H} | k''') (k''' | x | k'')]. \end{aligned} \quad (4.103)$$

В принятом для $\hat{\mathcal{H}}$ диагональном представлении находим

$$(k' | \dot{x} | k'') = \frac{i}{\hbar} (k' | x | k'') [E(k'') - E(k')]. \quad (4.104)$$

Здесь $E(k)$ — собственные значения (энергии) оператора $\hat{\mathcal{H}}$ (гамильто-

ниана). Из (4.104) видно, что для оператора скорости существуют те же правила отбора, что и оператор координаты. Диагональный матричный элемент скорости, определяющий ее среднее значение, отличен от нуля, когда матричный элемент $(\kappa' | x | \kappa'')$ обращается в бесконечность. Для определения средней скорости подставим в (4.104) точно известный матричный элемент координаты (4.98). Это дает

$$(\xi' \zeta | \dot{x} | \xi'' \zeta) = -\frac{d}{\hbar} \delta'(\xi' - \xi'') [E(\xi' \zeta) - E(\xi'' \zeta)]. \quad (4.105)$$

Квадратную скобку в (4.105) можно записать в виде

$$E(\xi' \zeta) - E(\xi'' \zeta) = (\xi' - \xi'') \frac{\partial E(\xi' \zeta)}{\partial \xi'} + \\ + \frac{1}{2} (\xi' - \xi'')^2 \frac{\partial^2 E(\xi' \zeta)}{\partial \xi'^2} + \dots$$

Используя известные свойства δ -функции $x\delta'(x) = -\delta(x)$, $x^2\delta'(x)=0, \dots$, получаем

$$(\xi' \zeta | \dot{x} | \xi'' \zeta) = \frac{d}{\hbar} \frac{\partial E(\xi' \zeta)}{\partial \xi'} \delta(\xi' - \xi'').$$

Фактор $\delta(\xi' - \xi'')$ показывает, что в пределах одной зоны матрица оператора скорости диагональна, а искомое среднее значение скорости равно

$$\dot{x}(\xi, \zeta) = \frac{d}{\hbar} \frac{\partial E(\xi, \zeta)}{\partial \xi} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k, \zeta)}{\partial k}. \quad (4.106)$$

Выражение (4.106) дает общую связь средней скорости электрона в цепочке с его энергией и представляет собой *обобщение формулы де Бройля* (4.3) для свободного электрона.

Вернемся теперь к рассмотрению спектра энергий. С помощью (4.106) можно доказать, что экстремумы $f(E)$, т.е. точки, где $\partial f(E)/\partial E = 0$, никогда не лежат во внутренней области на рис. 4.8. Но по (4.85) в области дозволённых решений

$$\frac{\partial f(E)}{\partial E} = -\frac{2 \sin \xi}{\partial E / \partial \xi}. \quad (4.107)$$

Выражение (4.107) равно нулю только в двух случаях:

Если $\sin \xi = 0$ и $\partial E / \partial \xi \neq 0$, экстремум будет при $\xi = 0, \pi$, т.е. будет лежать на одной из граничных прямых на рис. 4.8. Это случай свободной частицы, для электрона в цепочке он может осуществляться лишь при особом виде потенциала $V(x)$. Ниже для трехмерного случая (см. § 4.2) будет показано, что эта возможность практически не реализуется.

Если $\sin \xi \neq 0$ и $\partial E / \partial \xi = \infty$, то это единственный случай, при котором экстремум функции $f(E)$ мог бы лежать во внутренней области рис. 4.8. Но это невыполнимо, ибо, по (4.106), $\partial E / \partial \xi$ пропорциональна средней скорости электрона, которая всегда конечна. Поскольку (4.107) не дает никаких других возможностей, то утверждение о нахождении экстремумов

$f(E)$ во внешней области рис. 4.8 доказано. Из этой теоремы снова строго вытекает, что спектр энергий электрона в цепочке имеет вид непрерывных полос, разделенных запрещенными полосами (щелями). Каждая полоса дозволённых энергий соответствует зоне состояний. Внутри каждой зоны энергия и другие динамические характеристики электрона меняются непрерывно, а на границах зон испытывают конечный разрыв.

Поскольку реальный кристалл конечен, то имеет смысл найти число состояний в зоне. Удобно поступить так же, как и в п. 4.1.3 (см. 4.49)), наложив на волновые функции электрона в цепочке условия периодичности

$$\psi(x) = \psi(x + Nd). \quad (4.108)$$

Тогда, в силу (4.88), приходим к условию

$$\xi = 2\pi\kappa/N, \quad \kappa = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.109)$$

Поскольку внутри зоны ξ удовлетворяет (4.87), то возможные значения κ ограничены неравенствами

$$-N/2 < \kappa \leq N/2, \quad (4.110)$$

т.е. число состояний в зоне равно полному числу атомов N (см. (4.51)).

Можно выяснить, как меняется $E(\xi)$ внутри зоны. Так как энергия $E(\xi)$ есть четная функция ξ , т.е.

$$E(\xi) = E(-\xi), \quad (4.111)$$

то достаточно выяснить вопрос о зависимости E от ξ , например, для интервала $0 \leq \xi \leq \pi$, внутри которого E должна изменяться *монотонно*, ибо $f(E)$ — однозначная функция E . (Формула (4.111) вытекает просто из того, что $\psi(\xi\xi; x)$ и $\psi(-\xi\xi; x)$ — комплексно сопряжены, независимо от условия $V(x) = V(-x)$.) Очевидно, что в первой зоне, соответствующей наименьшим энергиям, E с ростом ξ растет, а в следующей зоне — убывает и т.д., по очереди. На границах зон производная $\partial E/\partial \xi$ равна нулю. Это видно из (4.107), ибо при $\xi = 0$ или π величина $\partial f(E)/\partial E \neq 0$, и тогда

$$\partial E/\partial \xi = 0 \quad \text{при} \quad \xi = 0 \quad \text{или} \quad \xi = \pi. \quad (4.112)$$

Кроме того, значениям $\xi = 0, \pi$ соответствует всего лишь одна волновая функция. Покажем это, исходя из (4.12). Дифференцируя (4.12) по ξ , получаем

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{\partial E}{\partial \xi} \psi.$$

Отсюда видно, что если $\partial E/\partial \xi = 0$, то $\partial \psi/\partial \xi$, наряду с ψ , тоже есть решение (4.12). Формула (4.88) показывает, что

$$\partial \psi/\partial \xi = ix d^{-1} \psi + \exp(i\xi x/d) \partial u/\partial \xi, \quad (4.113)$$

следовательно, $\partial \psi/\partial \xi$ и ψ линейно независимы. Таким образом, при $f(E) = \pm 2$ функции ψ и $\partial \psi/\partial \xi$ образуют базис решений уравнения (4.12). Как видно из (4.113), при $x \rightarrow \pm \infty$ функция $\partial \psi/\partial \xi$ безгранично растет и поэтому не является дозволённой. Следовательно, при $\xi = 0$ или $\xi = \pi$ функция ψ из (4.88) является единственным дозволённым решением (4.12).

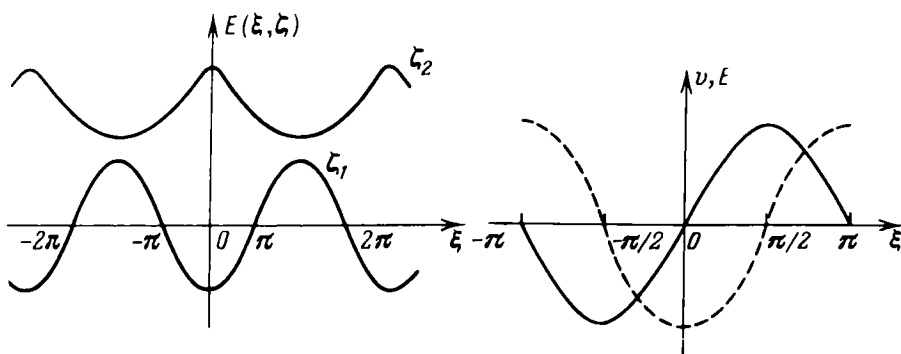


Рис. 4.9. Общий вид зонного энергетического спектра в одномерной модели в случае двух зон (ξ_1 и ξ_2).

Рис. 4.10. Зависимость энергии E (штриховая кривая) и средней скорости зонного электрона v (сплошная кривая) от квазиимпульса ξ (волнового числа) в одномерном случае для первой зоны.

Выясним общий вид спектра энергии электрона в идеальной одномерной цепочке. Будем откладывать по оси абсцисс квазиимпульс ξ (отметив точки $0, \pm\pi, \pm 2\pi, \dots$), а по оси ординат — энергию $E(\xi, \zeta)$ (рис. 4.9). Рассмотрим сначала область значений ξ из (4.108) и (4.109), т.е. ограничимся одним периодом функции $E(\xi, \zeta)$. Тогда из рис. 4.9 видно, что для различных зон (в данном случае двух: ζ_1 и ζ_2) энергетический спектр состоит из ряда расположенных друг над другом отрезков кривых при условии, что изменение ξ ограничено условиями $-\pi < \xi \leq \pi$. Такой способ изображения энергетического спектра, как уже отмечалось, называется методом *приведенных зон*. Можно, однако, продолжить кривую периодической функции $E(\xi)$ вдоль всей оси абсцисс, отказавшись от этого условия. Это будет метод *расширенных зон*.

Итак, из рис. 4.9 видно, что энергия E является монотонной четной периодической функцией ξ . В методе приведенных зон первая полоса энергии (при $\zeta = 1$) при $\xi = 0$ (или в методе расширенных зон, при $\xi = 2\pi n$, где $n = \pm 1, \pm 2, \dots$) имеем минимум E , вторая полоса (при $\zeta = 2$) — максимум и т. д., по очереди. Наконец, при $\xi = 0, \pm\pi, \pm 2\pi, \dots$ кривые имеют касательные, параллельные оси абсцисс ($\partial E / \partial \xi = 0$).

Сравним график рис. 4.9 с графиком зависимости энергии от импульса свободного электрона. В методе расширенных зон считается, что в первой зоне $|\xi| = (1/\hbar)|p|d$ меняется от 0 до π , во второй — от π до 2π и т. д. Из сравнения параболы на рис. 4.17 и 4.24, изображающей спектр энергий свободного электрона, с кривыми энергии электрона в цепочке для разных полос (т.е. разных значений ζ) в разных зонах видно, что наличие поля цепочки разрывает параболу и отгибает разорванные концы так, чтобы они подходили к границам зон с касательной, параллельной оси абсцисс.

Формула (4.106) позволяет из вида спектра энергий получить представление о средней скорости электрона в состояниях (4.88). Средняя скорость электрона в цепочке, как правило, отлична от нуля. Это следует из (4.107), ибо, если внутри зоны $\partial E / \partial \xi = 0$, то $\partial f(E) / \partial E = \infty$, что при ре-

гулярности потенциала $V(x)$ недопустимо. Таким образом, в каждом из состояний (4.88), лежащих внутри зоны, с электроном связан отличный от нуля ток. Ток обращается в нуль лишь на краях зоны, где $\partial E/\partial \xi = 0$. Скорость — *нечетная* функция ξ , поэтому состояния с $+\xi$ и $-\xi$, с одной и той же энергией (см. (4.111)), обладают противоположно направленными скоростями. На рис. 4.10 приведены графики средней скорости и энергии для первой зоны. В правой половине зоны ($0 \leq \xi \leq \pi$) скорость положительна, а в левой ($-\pi \leq \xi \leq 0$) — отрицательна. Начиная с $\xi = 0$, скорость в обеих половинах зоны возрастает по абсолютной величине, при $\xi = \pm \pi/2$ достигает наибольшего значения и затем убывает, достигая нуля на краях зоны. Используя теорию групп, можно доказать, что кривая $x(\xi)$ может иметь всего один максимум внутри зоны¹.

Наиболее важным результатом зонной теории (помимо "свободного размазывания" электрона по цепочке) является то, что при приближении к краям зоны абсолютная величина тока стремится к нулю. Из сравнения рис. 4.9 и рис. 4.10, видно, что при $\partial^2 E/\partial \xi^2 > 0$ связь энергии со средней скоростью качественно аналогична случаю свободного электрона — возрастанию энергии отвечает рост скорости. Иначе обстоит дело при $\partial^2 E/\partial \xi^2 < 0$. Здесь при росте E скорость убывает. Эту аномалию, как отмечалось выше, можно формально описать введением отрицательной эффективной массы электронов. Сравним этот результат с модельной задачей п. 4.1.3 для узких полос, для которых отрезок кривой $f(E)$ между граничными прямыми в дозированной области можно аппроксимировать прямой (рис. 4.8)

$$E = |\alpha| - 2|\beta| \cos \xi. \quad (4.114)$$

При нашем способе нумерации состояний в полосах знак β должен меняться на обратный от полосы к полосе. Выражение (4.114) совпадает с (4.53) модельной задачи. Из (4.114) для средней скорости (4.106) имеем

$$\langle \dot{x} \rangle = 2\beta \frac{d}{\hbar} \sin \xi, \quad (4.115)$$

что аналогично формуле (4.60) модельной задачи.

Полученные нами выводы практически исчерпывают общие свойства электрона в одномерной цепочке атомов². К сожалению, их нельзя целиком распространить на реальный трехмерный случай. Однако эти результаты можно получить с помощью методов теории групп, несколько иными способами³, которые допускают простое обобщение на случай трех измерений.

Сделаем в заключение еще одно замечание. Уравнение Шредингера с периодическим потенциалом формально эквивалентно уравнению классического гармонического осциллятора с периодически зависящей от времени частотой, например⁴

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \omega_0^2 (1 + h \cos \Omega t) x(t) = 0.$$

¹ См., например, Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристалле: Пер. с англ./Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир, 1968.

² См., например, статью *Kramers H.A.* — *Physica*, 1935, в. 2, р. 483.

³ См., например, цитированную выше монографию *Джонса Г.*, § 8–11, гл. 1.

⁴ См., *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. — М.: Наука, 1973.

Здесь роль $x(t)$ играют $\psi(x)$, а роль ω_0^2 — величина $k^2 = 2mE/\hbar^2$, Ω соответствует $2\pi/d$. Из механики известно, что вблизи точек $\omega_0 = n\Omega/2$ ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$), т.е. при $k = \pm n\pi/d$, $x(t)$ экспоненциально растет, т.е. $|\psi(x)| \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow \infty$. Это явление известно в механике как *параметрический резонанс*. В механике $x(t)$ реально остается конечным за счет нелинейных членов (ангармонизм), уравнение Шредингера строго линейно, и такие решения приходится отбрасывать, что и приводит к появлению запрещенных полос вблизи $k = \pm n\pi/d$.

§ 4.2. Общая теория движения электрона в трехмерном кристалле

4.2.1. Теорема Блоха

Потенциальная энергия электрона трехмерной бесконечной идеальной решетки обладает следующим главным свойством периодичности (см. 4.34):

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{r}), \quad (4.116)$$

где $\mathbf{R}_m$ — векторы трансляции (1.13). Свойство (4.116) не охватывает все свойства симметрии (например, точечную, см. п. 4.2.4), однако другие свойства будут привлекаться по мере надобности. В силу (4.116) $V(\mathbf{r})$ можно разложить в ряд Фурье

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3)} V_{\mathbf{g}}^* \exp(i\mathbf{b}_{\mathbf{g}}^* \cdot \mathbf{r}), \quad (4.117)$$

где $\mathbf{b}_{\mathbf{g}}^*$ — векторы обратной решетки. Из вещественности $V(\mathbf{r})$ следует

$$V_{\mathbf{b}_{\mathbf{g}}^*} = V_{\mathbf{b}_{\mathbf{g}}^*}^*. \quad (4.118)$$

Уравнение (4.12) в трехмерном случае примет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} \psi(\mathbf{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (4.119)$$

Это дифференциальное уравнение в частных производных, и поэтому нельзя провести такой же анализ, как в одномерной задаче. Можно, однако, показать, используя теорию групп, что основные результаты п. 4.1.4 справедливы и здесь.

Покажем прежде всего, что волновые функции электрона и в трехмерном кристалле — плоские волны, модулированные в "ритм" решетки. Введем операторы трансляции $T(\mathbf{R}_m)$, определяемые равенствами

$$T(\mathbf{R}_m) F(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m), \quad (4.120)$$

где $F(\mathbf{r})$ — произвольная функция координат. Эти операторы образуют абелеву группу трансляций Γ , ибо они коммутируют друг с другом: $T(\mathbf{R}_n)T(\mathbf{R}_m) = T(\mathbf{R}_m)T(\mathbf{R}_n)$. Из (4.116) и вида гамильтониана (4.119) следует, что операторы трансляции коммутируют с ним:

$$[T(\mathbf{R}_n), \hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}]_- = 0. \quad (4.121)$$

Из (4.121) видно, что $\psi(\mathbf{r})$ — собственная функция $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}$ — может (хотя и не должна) быть одновременно собственной функцией всех операторов

группы Γ , т.е. (ср. (4.67))

$$T(R_m) \psi(r) = \psi(r + R_m) = \lambda(R_m) \psi(r), \quad (4.122)$$

где $\lambda(R_m)$ — собственные значения оператора $T(R_m)$. В силу свойства

$$T(R_m) T(R_n) = T(R_m + R_n) \quad (4.123)$$

имеем

$$\lambda(R_m) \lambda(R_n) = \lambda(R_m + R_n), \quad (4.124)$$

или

$$\ln \lambda(R_m) + \ln \lambda(R_n) = \ln \lambda(R_m + R_n).$$

Единственным решением уравнения (4.124) является

$$\ln \lambda(R_m) = ikR_m,$$

где k — произвольный (вообще говоря, комплексный) вектор, не зависящий от m . Поэтому второе равенство (4.122) можно записать в виде

$$\psi(r + R_m) = \exp(ikR_m) \psi(r). \quad (4.125)$$

Так как $|\psi(r + R_m)|^2$ должно быть ограничено при $|R_m| \rightarrow \infty$, то компоненты вектора k чисто вещественны. Равенство (4.125) выражает теорему Блоха (1928), определяющую самые общие свойства состояний электрона в кристалле.

Аналогично переходу от (4.77) к (4.78) можно, в силу (4.125), записать волновую функцию электрона в виде

$$\psi_k(r) = \exp(ikr) u_k(r). \quad (4.126)$$

По теореме Блоха (4.125) имеем

$$\begin{aligned} \psi_k(r + R_m) &= \exp[ik(r + R_m)] u_k(r + R_m) = \\ &= \exp(ikR_m) \exp(ikr) u_k(r), \end{aligned}$$

т.е. функция $u_k(r)$ удовлетворяет условиям периодичности

$$u_k(r + R_m) = u_k(r), \quad (4.127)$$

как и потенциала в (4.126). Из (4.126) видно, что, как и в п. 4.1.4, волновая функция электрона — плоская волна, модулированная в "такт" решетки. Из (4.126) также следует невозможность локализовать электроны у узлов решетки, что является общим выводом, не связанным ни с какими частными предположениями.

Рассмотрим еще одно представление функции $\psi_k(r)$. Используя векторы b_g^* , разложим в ряд Фурье модулирующую функцию $u_k(r)$ по (1.21). Тогда для $\psi_k(r)$ по (4.126) имеем

$$\psi_k(r) = \sum_g a_k b_g^* \exp i(k + b_g^*)r. \quad (4.128)$$

Выберем систему координат так, чтобы ее ортами были векторы обратной решетки (1.18), т.е.

$$k = k_1 b_1 + k_2 b_2 + k_3 b_3 \text{ и } k_i = ka_i. \quad (4.129)$$

Если слагающие вектора k удовлетворяют неравенствам

$$-\pi \leq k_i d_i < \pi, \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.130)$$

то любой другой вектор k можно представить в форме $k + b_g^*$, так как, когда k_i пробегает все значения интервала (4.130), а g_i — все целые числа, компоненты вектора $(k + b_g^*)_i = k_i + 2\pi g_i/d_i$ пробегают все возможные значения.

Для полного решения задачи необходимо определить коэффициенты $a_k b_g^*$ в (4.128) так, чтобы удовлетворить (4.119). Конкретные методы их вычисления рассмотрим ниже. Подставляя (4.128) и (4.117) в (4.119), умножая его слева на $\exp(-ikr)$, интегрируя по dr от $-\infty$ до $+\infty$ и используя свойства δ -функций, находим, что $a_k b_g^*$ удовлетворяют системе линейных однородных уравнений

$$[E - (\hbar^2/2m)(k + b_g^*)^2] a_k b_g^* = \sum_{g'} V_{b_g^*} a_k b_{g-g'}^*. \quad (4.131)$$

Подставляя (4.126) в (4.119), находим уравнение для модулирующей функции $u_k(r)$:

$$\Delta u_k(r) + 2ik\nabla u_k(r) + (2m/\hbar^2)[E - (\hbar^2 k^2/2m) - V(r)] u_k(r) = 0. \quad (4.132)$$

Уравнения (4.119), (4.131) и (4.132) эквивалентны. В дальнейшем будут использоваться все три способа записи. В силу однородности системы (4.131) значение одного из коэффициентов, например a_{k_0} , можно задать произвольно. Тогда значения остальных $a_k b_g^*$ (при данных E и k) определяются однозначно. Иначе говоря, для тех k , которые лежат в интервале (4.130), a_{k_0} можно задать независимо друг от друга; коэффициенты же вида $a_k b_g^*$ (с $b_g^* \neq 0$) однозначно определяются через a_{k_0} и E . Система (4.131) имеет не нулевые решения, если ее определитель Δ равен нулю; он зависит от E, k и всех $V_{b_g^*}$.

Секулярное уравнение $\Delta(E, k, V_{b_g^*}) = 0$ имеет, вообще говоря, бесконечное число корней, которые являются функциями вектора k . Поэтому спектр энергий электрона в периодическом поле есть совокупность отдельных полос дозволенных энергий

$$E = E_\zeta(k), \quad \zeta = 1, 2, 3, \dots \quad (4.133)$$

Таким образом, задания квазиимпульса k недостаточно для однозначного определения энергии. Необходимо задать еще номер полосы ζ . При этом совокупность чисел ζ характеризуется тем, что спектр энергий $E_\zeta(k)$ (при данном k) уравнения (4.131) является дискретным; можно определить наименьшее значение E_ζ (при данном k), т.е. спектр (4.133) ограничен снизу и среди значений $E_\zeta(k)$ нет кратных. Первые два утверждения являются совершенно строгими и введены как предположения, чтобы не вдаваться в сложные математические доказательства. Наименее очевидно последнее утверждение. Для того чтобы система $\Delta = 0$ имела кратные корни, нужно чтобы определяющие ее коэффициенты $V_{b_g^*}$ удовлетворяли каким-то добавочным условиям симметрии. При любых $V_{b_g^*}$ вырождения, конечно, не будет. Иначе говоря, тот факт, что одному и тому же квазиимпульсу k и одной и той же энергии E соответствует несколько волновых

функций, не вытекает непосредственно из условия (4.116), а может явиться следствием какой-то добавочной симметрии (точечной). Строгая теория показывает, что такое "сверхвырождение" осуществляется достаточно редко и для относительно ничтожной доли значений k .

Внутри каждой полосы номера ξ энергия является *периодической функцией* волнового вектора k с периодом обратной решетки. Это можно доказать по виду системы (4.131) и ее определителя. (Из (4.131) видно, что замена k на $k + b_g^*$ просто означает иной порядок написания уравнений системы, т.е. она остается инвариантной; поэтому и корни уравнения $\Delta = 0$ останутся неизменными, так что

$$E_\xi(k + b_g^*) = E_\xi(k), \quad (4.134)$$

т.е. энергия периодична с периодом обратной решетки. Тогда имеем

$$E_\xi(k) = \sum_m E_{R_m \xi} \exp(ikR_m). \quad (4.135)$$

Установим нумерацию энергетических уровней в (4.133), т.е. перенумеруем все возможные состояния электрона с заданным k . Рассмотрим перенумерованную последовательность волновых функций для данного значения k , бесконечно близкого к первоначально выбранному. Тогда ясно, что каждая из функций этой последовательности бесконечно близка к соответствующей по номеру ξ функции первой. Так можно охватить всю область возможных значений k , определяемую по (4.130), ибо система (4.131) имеет решение при любом k . Теперь можно классифицировать функции $\psi_{k\xi}(r)$ из (4.126) или (4.128), объединяя в один класс все функции одного номера ξ . Внутри этого класса $\psi_{k\xi}(r)$ меняется непрерывно и однозначно с k в области (4.130), а две функции для бесконечно близких k и k' , но разных $\xi \neq \xi'$, согласно вышесказанному, не бесконечно близки. Эти классы функций и называют *зонами*, и тогда основной вывод зонной теории гласит: *каждое стационарное состояние электрона в идеальной решетке однозначно определяется заданным квазиимпульсом k и номером зоны ξ (полосы энергий) $\psi_{k\xi}(r)$ и $E_\xi(k)$* . Подсчет состояний в зоне делается так же, как и в одномерном случае (см. (4.108) — (4.110)). Вводим условия периодичности, по которым $\psi_{k\xi}(r)$ повторяются при перенесении любой элементарной ячейки решетки на любой из векторов вида $G_1 a_1, G_2 a_2, G_3 a_3$, где G_1, G_2 и G_3 — большие целые числа. Произведение $G_1 G_2 G_3 = N$ дает полное число элементарных ячеек в кристалле. Это требование периодичности в применении к функциям (4.126) и (4.127) дает

$$k_i = 2\pi\kappa_i/d_i G_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.136)$$

где κ_1, κ_2 и κ_3 — целые числа. Поскольку внутри зоны возможные значения k_i ограничены, помимо этого требования, неравенствами (4.130), то каждое κ_i меняется там в пределах

$$-G_i/2 \leq \kappa_i \leq G_i/2 \quad (4.137)$$

и, следовательно, принимает внутри зоны G_i значений. Поэтому полное число функций в зоне равно N . Если N велико, то спектр значений k_i является практически непрерывным. Нарушение этого условия возможно лишь для очень мелких частиц.

4.2.2. Зоны Бриллюэна

Наряду с рассмотренным построением зон, Л. Бриллюэн (1928) предложил другой метод. Из (4.134) следует, что область возможных значений k должна удовлетворять единственному требованию: их должно быть вполне достаточно, чтобы любой вектор k' в обратном пространстве можно было представить в виде

$$k' = k + b_g^*, \quad (4.138)$$

где b_g^* — любой вектор обратной решетки (1.39). По Бриллюэну эту область строим так: берем определенный b_g^* и строим две плоскости, нормальные к b_g^* и расположенные по разные стороны от начала координат на расстояниях $\frac{1}{2} |b_g^*|$, их уравнения будут

$$k b_g^* = \pm \frac{1}{2} |b_g^*|^2. \quad (4.139)$$

Точки k — пространства внутри слоя между плоскостями (4.139) назовем внутренними, а остальные — внешними; при этом точки, лежащие на одной плоскости, отнесем к внутренним, а на другой — к внешним (рис. 4.11). Ни одну внутреннюю точку нельзя перевести по (4.138) в другую внутреннюю. Напротив — любую внешнюю точку можно получить из какой-то внутренней путем последовательного применения преобразования (4.138). Проводя из начала координат векторы b_g^* ко всем остальным узлам и строя для них плоскости (4.139), получим пересечением этих плоскостей ряд замкнутых объемов, границы которых и будут бриллюэновскими. Самый внутренний объем будет каким-то сложным многогранником. Его внутренние точки не связаны между собой преобразованием (4.138), которое связывает их только с внешними. Этот многогранник и есть первая зона Бриллюэна. Она не совпадает с зоной, построенной прежним способом (кроме решеток, у которых примитивные векторы a_1, a_2, a_3 и b_1, b_2, b_3 образуют прямоугольные параллелепипеды), и ее границы нельзя выразить неравенствами типа (4.130). Но совокупность волновых функций (число состояний) в зоне или ее объем при обоих построениях те же, они лишь расположены в различном порядке. Выше неоднократно упоминались зоны Бриллюэна. Легко сообразить, что уравнения их границ (4.139) точно совпадают с формулой Вульфа — Брегга (1.40).

В качестве примера рассмотрим плоскую квадратную решетку с параметром a . В этом случае вектор обратной решетки равен $b_g^* = \frac{2\pi}{a} (g_1 e_1 + g_2 e_2)$ и (4.139) примет вид

$$k_x g_1 + k_y g_2 = \frac{\pi}{2} (g_1^2 + g_2^2). \quad (4.140)$$

Перебирая все возможные комбинации целых чисел g_1 и g_2 , находим урав-

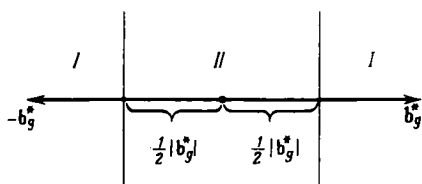


Рис. 4.11. Построение границ зон Бриллюэна: I — область внешних точек k -пространства, II — область внутренних точек k -пространства.

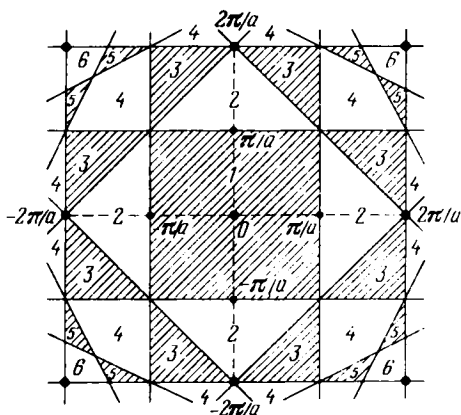


Рис. 4.12. Построение зон Бриллюэна для простой квадратной решетки атомов.

нения линий — границ зон (рис. 4.12) $g_1 = \pm 1, g_2 = 0; k_x = \pm \pi/a; g_1 = 0, g_2 = \pm 1; k_y = \pm \pi/a$ — эти четыре прямые ограничивают квадрат (1 на рис. 4.12) со стороной $2\pi/a$ и с центром в $k_x = k_y = 0$, который и является первой зоной Бриллюэна плоской квадратной решетки. Стороны квадрата являются также частью границ второй зоны. Следующие находим из условий $g_1 = 1, g_2 = \pm 1; k_x \pm k_y = 2\pi/a; g_1 = -1, g_2 = \pm 1; -k_x \pm k_y = 2\pi/a$. Эти четыре прямые вместе с четырьмя сторонами квадрата ограничивают вторую зону. Она, как и в одномерном случае, состоит уже не из одной области k -пространства, а из четырех одинаковых прямоугольных равнобедренных треугольников, гипотенузами которых служат стороны квадрата первой зоны. Восемь катетов этих четырех треугольников опять служат частью границ третьей зоны. Остальные шестнадцать ее сторон находим из уравнений $g_1 = \pm 2, g_2 = 0; \pm 2k_x = 4\pi/a; g_1 = 0, g_2 = \pm 2; \pm 2k_y = 4\pi/a$, а также из уравнений прямых, которые при пересечении дали квадрат первой зоны.

Из рис. 4.12 видно, что третья зона состоит уже из восьми отдельных прямоугольных треугольников, примыкающих своими гипотенузами к восьми катетам треугольников второй зоны. Используя эту процедуру, можно легко построить следующие зоны (рис. 4.12). Из этого построения можно сделать два важных вывода: во-первых, суммарная площадь каждой зоны одинакова и равна площади квадрата первой зоны; во-вторых, путем трансляции на вектор обратной решетки параллельно осям k_x, k_y можно перевести куски второй, третьей и т. д. зон и целиком заполнить всю площадь квадрата первой зоны (см. рис. 4.12). Как было сказано выше, изображение всех зон по всему k -пространству — это представление распространенных зон, а проектирование на первую зону — представление приведенных.

Обобщение на трехмерный случай очевидно. Для ПК решетки (4.139) примет вид

$$k_x g_1 + k_y g_2 + k_z g_3 = \frac{\pi}{a} (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2). \quad (4.141)$$

Границы первой зоны получим из условий $g_i = \pm 1; g_j + g_k = 0$ ($i, j, k =$

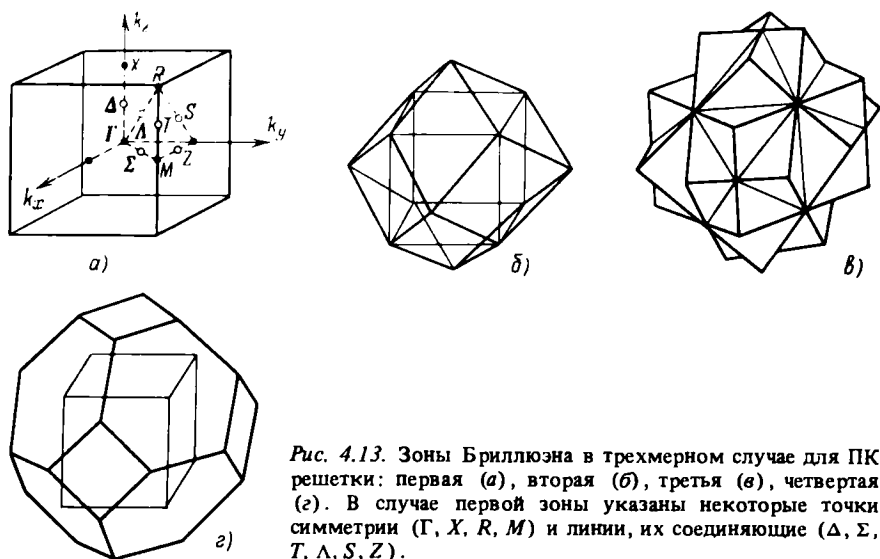


Рис. 4.13. Зоны Бриллюэна в трехмерном случае для ПК решетки: первая (а), вторая (б), третья (в), четвертая (г). В случае первой зоны указаны некоторые точки симметрии (Γ , X , R , M) и линии, их соединяющие (Δ , Σ , T , Λ , S , Z).

$= 1, 2, 3$) и $k_x = k_y = k_z = \pm \pi/a$. В итоге для первой зоны в ПК решетке получаем куб с центром в $k = 0$ и с ребрами длиной $2\pi/a$, параллельными осям координат (рис. 4.13, а, на этом же рисунке указаны некоторые точки, имеющие симметрию). Вторая зона состоит из четырех прямых пирамид с квадратными основаниями — гранями куба первой зоны с высотой, равной π/a (рис. 4.13, б). Боковые треугольные грани этих пирамид получаем сечениями плоскостей: $k_x \pm k_y = \pm 2\pi/a$; $k_x \pm k_z = \pm 2\pi/a$; $k_y \pm k_z = \pm 2\pi/a$. Здесь опять суммарный объем шести пирамид второй зоны равен объему куба первой зоны. По своей наружной поверхности вторая зона имеет вид додекаэдра. На рис. 4.13, в изображены также третья зона, облепляющая своими кусками поверхность второй зоны, и четвертая зона изображена на рис. 4.13, г.

Найдем первую зону ОЦК решетки. Используем матрицу $A_{\text{ОЦК}}$ и правила нахождения векторов обратной решетки b_g^* по (1.23) и (1.39), найдем

$$b_1 = \frac{1}{a}(e_1 + e_2), \quad b_2 = \frac{1}{a}(-e_1 + e_2), \quad b_3 = \frac{1}{a}(-e_2 + e_3).$$

Отсюда видно, что обратная решетка для ОЦК является ГЦК решеткой. Для векторов b_g^* имеем

$$\begin{aligned} b_g^* &= 2\pi(g_1 b_1 + g_2 b_2 + g_3 b_3) = \\ &= \frac{2\pi}{a}[(g_1 - g_2)e_1 + (g_2 - g_3)e_2 + (g_1 + g_3)e_3]. \end{aligned}$$

Легко сообразить, что имеется двенадцать отличных от нуля наименьших по длине векторов b_g^* :

$$\frac{2\pi}{a}(\pm e_1 \pm e_2), \quad \frac{2\pi}{a}(\pm e_2 \pm e_3), \quad \frac{2\pi}{a}(\pm e_1 \pm e_3).$$

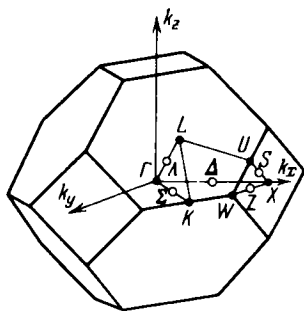
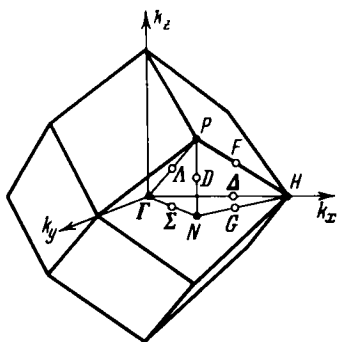


Рис. 4.14. Первая зона Бриллюэна в трехмерном случае для ОЦК решетки, с указанием некоторых точек симметрии (Γ , H , P , N) и соединяющих их линий (Δ , Σ , Λ , F , D , G).

Рис. 4.15. Первая зона Бриллюэна в трехмерном случае для ГЦК решетки с указанием некоторых точек симметрии (Γ , X , K , L , U , W) и линий, их соединяющих (Δ , Σ , Λ , S , Z).

В системе координат k_x , k_y , k_z эти векторы суть диагонали, выходящие из начала координат, по четыре линии на каждой из координатных плоскостей. Таким образом, границы первой зоны Бриллюэна ОЦК решетки образуются двенадцатью плоскостями, перпендикулярными к этим диагоналям и пересекающими их на расстоянии π/a от начала координат. В результате получаем первую зону ОЦК решетки в виде ромбического додекаэдра, изображенного на рис. 4.14.

В случае ГЦК решетки используя матрицу $A_{\text{ГЦК}}$ и векторы обратной решетки, так же, как в предыдущем случае, находим, что обратная решетка здесь будет ОЦК. Для нее находим четырнадцать кратчайших векторов $\frac{2\pi}{a} (\pm e_1 \pm e_2 \pm e_3)$ и $\pm \frac{2\pi}{a} 2e_i$ ($i = 1, 2, 3$), которые по (4.141) определяют октаэдр с усеченными вершинами, изображенный на рис. 4.15.

Для ПГУ решетки, используя матрицу $A_{\text{ПГУ}}$ и векторы обратной решетки $b_1 = \frac{1}{a} e_1 + \frac{1}{\sqrt{3}a} e_2$; $b_2 = -\frac{1}{a} e_1 + \frac{1}{\sqrt{3}a} e_2$; $b_3 = \frac{1}{c} e_3$. В этом случае оси прямой и обратной решеток совпадают. Для векторов b_g^* имеем

$$b_g^* = 2\pi \left[\frac{1}{a} (g_1 - g_2) e_1 + \frac{1}{\sqrt{3}a} (g_1 + g_2) e_2 + \frac{1}{c} g_3 e_3 \right].$$

Отсюда следует, что имеется восемь кратчайших векторов b_g^* . Первая зона в силу (4.141) для ПГУ решетки имеет вид, изображенный на рис. 4.16, а. Здесь дело осложняется тем, что на шестигранных нижней и верхней поверхностях нет разрывов энергии. Это можно показать, если рассмотреть для этого случая структурный фактор рассеяния S из (1.52), который, как это представляется доказать читателю, исчезает для указанных двух плоскостей. Поэтому для ПГУ решетки, имеющей два атома в элементарной ячейке с координатами в прямоугольных осях $(0, 0, 0; 1/2, 1/6, 1/2)$, надо рассмотреть вторую зону, которая изображена на рис. 4.16, б. В итоге получим вместо первой зоны так называемую состав-

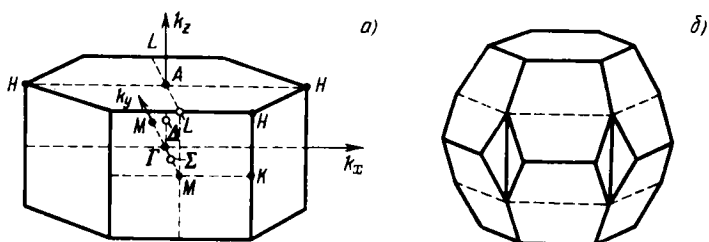


Рис. 4.16. Первая и вторая зоны Бриллюэна в трехмерном случае для ПГУ решетки (по Джонсу): первая зона, указаны некоторые точки симметрии (A, H, L, M, Γ, K) и линии, их соединяющие (Δ, Σ) (а); вторая зона (б).

ную зону или первую зону Джонса (1934). Она ограничена боковыми гранями первой зоны Бриллюэна (рис. 4.16, а) и включает все поверхности второй зоны (рис. 4.16, б), расположенные выше и ниже пересечения первой и второй зон¹.

Приведенные примеры показывают, как производится построение зон Бриллюэна. Ниже рассмотрим, как можно использовать эти зоны для расчета зонной структуры конкретных тел.

4.2.3. Энергетический спектр электрона

Перейдем теперь к рассмотрению спектра энергий. Всем состояниям зоны соответствует квазинепрерывная (для конечного кристалла) полоса энергий конечной ширины, поскольку все параметры, определяющие состояние внутри зоны, непрерывны. В отличие от одномерного случая этим исчерпывается все, что дает точная теория. В одномерном случае разделение состояний на зоны соответствует однозначному разделению и уровней энергии. Между двумя полосами соседних зон обязательно лежит щель. В трехмерном случае это возможно, но не обязательно.

Возьмем кривые энергии $E(k)$ для значений k вдоль трех прямых, проходящих через начало координат в k -пространстве в трех каких-то направлениях a, b и c для двух соседних зон ξ_1 и ξ_2 . Пусть эти линии пересекаются с границами зон соответственно в точках k_a, k_b и k_c . На этих границах для каждого направления a, b и c всегда имеются энергетические щели: $E(\xi_1, k_a) < E(\xi_2, k_a)$ и т. д. Для разных же направлений a и b или b и c имеют место иные соотношения для энергий: так, высшая точка 1(б) энергии $E(\xi_1, k_b)$ первой зоны расположена выше, чем низшая точка 2(а) энергии $E(\xi_2, k_a)$, относящейся ко второй зоне. Точно так же для точек k_c первой зоны 1(с) и второй зоны 2(б) и т. д. Это энергетический спектр металла с перекрывающимися полосами соседних зон (рис. 4.17, а).

Возможны, конечно, и случаи, когда энергетические щели имеются для всех направлений в k -пространстве. На рис. 4.17, б изображена именно

¹ Зона Джонса является наименьшей областью k -пространства, ограниченной плоскостями, на которых энергия терпит разрыв. Эта зона, в отличие от зон Бриллюэна, содержит дробное число электронных состояний на атом:
$$n = 2 - \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right].$$

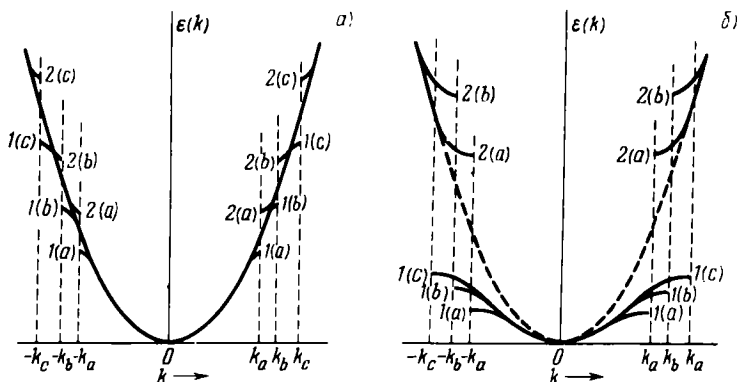


Рис. 4.17. Относительное расположение перекрывающихся энергетических полос в трехмерном кристалле металла (а); то же для изолятора или полупроводника с энергетическими щелями (б).

такая картина, когда для всех трех выбранных направлений a , b и c (и остальных) перекрытий соседних энергетических полос нет. Это случай полупроводника или изолятора.

В литературе зоной часто называют совокупность не электронных состояний, а соответствующих им уровней энергии. Поэтому говорят не о перекрытии полос энергий разных зон, а просто о "перекрытии зон". Такое употребление термина зона может привести к тому, что он приобретает некоторую расплывчатость. Фактически классификацию состояний по зонам всегда можно провести точно и однозначно. Правда, когда энергия E принадлежит двум состояниям различных зон — ψ_1 и ψ_2 , то и любую их линейную комбинацию $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ можно рассматривать как волновую функцию электрона и тем нарушить классификацию состояний по зонам. Но это нерационально, ибо происходящие под влиянием внешних полей переходы электронов подчиняются различным правилам в зависимости от того, принадлежит ли начальное и конечное состояние одной или разным зонам. Это различие сохраняется независимо от того, перекрываются или нет соответствующие полосы энергии. Именно поэтому следует состояния электрона классифицировать по зонам.

В однородной цепочке в зоне Бриллюэна энергия всегда монотонно зависит от $|k|$. Это следствие двукратного вырождения каждого E . Ниже будет показано, что вид функции $E(k)$ может быть весьма разнообразным и не обязательно монотонным. Каждому E в пределах даже одной зоны соответствует целый континуум волновых функций. О его характере, т.е. о виде энергетических поверхностей $E(k) = \text{const}$, нельзя судить в рамках точной теории, не прибегая к помощи теории групп. Без этого можно лишь утверждать, что если ψ есть одно из решений, соответствующее данному E , то ψ^* — тоже его решение. Отсюда следует, что если поверхность $E(k) = \text{const}$ проходит через точку k , то, в силу (4.126), она обязательно проходит и через точку $-k$. Другие утверждения такого типа можно сделать, если учесть добавочные свойства симметрии.

Для выяснения особенностей состояний электрона на границах зон следует сперва обобщить формулу для тока в трехмерной решетке. За-

пишем (4.126), учтя зависимость волновой функции электрона от номера зоны:

$$\psi_{k\xi}(r) = \exp(ikr) u_{k\xi}(r). \quad (4.142)$$

Установим условия нормировки функции (4.142), введя систему координат с ортами — основными векторами решетки, тогда

$$r = x^{(1)}a_1 + x^{(2)}a_2 + x^{(3)}a_3, \quad x^{(i)} = rb_j. \quad (4.143)$$

Здесь $x^{(i)}$ — числа, изменяющиеся на целое число при переходе от одного узла решетки к другому. Условия нормировки по аналогии с п. 4.1.4 имеют вид

$$\begin{aligned} \int dr \psi_{k'\xi'}^*(r) \psi_{k''\xi''}(r) = \\ = C \lim_{G \rightarrow \infty} \sum_{l_1, l_2, l_3 = -G}^{+G} \int_{l_1}^{l_1+1} dx^{(1)} \int_{l_2}^{l_2+1} dx^{(2)} \int_{l_3}^{l_3+1} dx^{(3)} \exp[i(k_1'' - k_1')x^{(1)} + \\ + (k_2'' - k_2')x^{(2)} + (k_3'' - k_3')x^{(3)}] u_{k'\xi'}^*(r) u_{k''\xi''}(r) = \\ = (2\pi)^3 \delta(k_1' - k_1'') \delta(k_2' - k_2'') \delta(k_3' - k_3'') \int_{V_0} dr u_{k'\xi'}^*(r) u_{k''\xi''}(r), \end{aligned}$$

где C — якобиан преобразования от обычных прямоугольных координат x, y, z к $x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}$, а V_0 — объем элементарного параллелепипеда. Из полученного выражения следует

$$\int_{V_0} dr u_{k'\xi'}^*(r) u_{k\xi}(r) = (2\pi)^3 \delta_{k'\xi', k\xi}. \quad (4.144)$$

$$\int dr \psi_{k'\xi'}^*(r) \psi_{k''\xi''}(r) = \delta(k_1' - k_1'') \delta(k_2' - k_2'') \delta(k_3' - k_3''). \quad (4.145)$$

Определим теперь матричные элементы $\hat{r}$, переписав (4.142) для $x^{(j)}$ $\psi_{k\xi}(r) = \exp[i(k_1 x^{(1)} + k_2 x^{(2)} + k_3 x^{(3)})] u_{k\xi}(r)$,

и поэтому

$$x^{(i)} \psi_{k\xi}(r) = -i \frac{\partial \psi}{\partial k_i} + i \exp(ikr) \frac{\partial u}{\partial k_i}. \quad (4.146)$$

Так же, как в одномерном случае, разбиваем оператор $\hat{r}$ на слагаемые $\hat{r}_1$ и $\hat{r}_2$ и аналогично (4.97) — (4.99) получаем

$$\begin{aligned} (k'\xi' | x_1^{(j)} | k''\xi'') = i \delta'(k_j' - k_j'') \times \\ \times \delta(k_1' - k_1'') \delta(k_m' - k_m'') \delta_{\xi'\xi''}, \quad j \neq l \neq m = 1, 2, 3, \end{aligned} \quad (4.147)$$

$$\begin{aligned} (k'\xi' | x_2^{(j)} | k''\xi'') = i \int dr \exp[i(k'' - k')r] \times \\ \times u_{k'\xi'}^*(r) \frac{\partial}{\partial k_j''} u_{k''\xi''}(r). \end{aligned} \quad (4.148)$$

Применяя к правой части (4.148) тот же прием, что и при выводе (4.145), находим

$$\begin{aligned} (k'\xi' | x_2^{(j)} | k''\xi'') = (2\pi)^3 \delta(k_1' - k_1'') \delta(k_2' - k_2'') \delta(k_3' - k_3'') \times \\ \times \int_{V_0} dr u_{k'\xi'}^*(r) \frac{\partial}{\partial k_j''} u_{k''\xi''}(r). \end{aligned} \quad (4.149)$$

В отличие от одномерного случая, (4.149), как правило, не обращается в нуль при $\zeta' = \zeta''$, если только $u_{k\zeta}(r)$ не обладает особыми свойствами симметрии. Заметим, что диагональные матричные элементы координат при $\zeta' = \zeta''$, т.е. средние значения координат электрона в стационарном состоянии $k\zeta$, не играют никакой роли в физически интересных явлениях. Матричные же элементы при $\zeta' \neq \zeta''$ указывают на межзонные переходы под влиянием постоянного и медленно меняющегося электрического поля и поэтому физически интересны. Формула (4.149) показывает, что для трехмерного случая здесь имеют место такие же жесткие правила отбора, как и в одномерной задаче, а именно, переходы возможны, когда в конечном и начальном состояниях квазимульсы одинаковы. Это имеет существенное значение для оптических свойств кристаллов.

Для вычисления тока электрона важен оператор $\hat{r}_1$. Его матричный элемент (4.147) имеет общий вид независимо от вида $u_{k\zeta}(r)$. В векторной форме

$$\hat{r}_1 = r \nabla_k, \quad (4.150)$$

а (4.148) в векторной форме можно придать вид

$$(k'\zeta' | \hat{r}_2 | k''\zeta'') = (2\pi)^3 i \delta(k'_1 - k''_1) \times \\ \times \delta(k'_2 - k''_2) \delta(k'_3 - k''_3) \int dr u_{k'\zeta'}^*(r) \nabla_k u_{k''\zeta''}(r). \quad (4.151)$$

Среднее значение скорости электрона можно найти из уравнения движения

$$\hat{r} = -\frac{i}{\hbar} (\hat{r} \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{r}) = -\frac{i}{\hbar} [(\hat{r}_1 \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{r}_1) + (\hat{r}_2 \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{r}_2)]. \quad (4.152)$$

Из предыдущего видно, что второе слагаемое правой части (4.152) ничего не дает для среднего значения оператора $\hat{r}$, ибо диагональные матричные элементы $\hat{r}_2$ конечны, и поэтому

$$(k\zeta | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{r}_2]_- | k\zeta) = [E(k, \zeta) - E(k, \zeta)] (k\zeta | r_2 | k\zeta) = 0.$$

Таким образом, для него достаточно учитывать первый член в (4.152). В силу (4.150) находим

$$\langle v(k, \zeta) \rangle \equiv \langle \dot{r} \rangle(k, \zeta) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k, \zeta). \quad (4.153)$$

Формула (4.153), как и (4.106), — обобщение формулы де Бройля. Из (4.153) видно, что в стационарных состояниях электрон в кристалле имеет, как правило, отличную от нуля среднюю скорость, т.е. он может свободно двигаться по кристаллу, как свободный электрон. Величина и направление $\langle v(k, \zeta) \rangle$ определяются видом изоэнергетических поверхностей $E(k, \zeta) = \text{const}$.

Для оператора скорости в кристалле имеем такие же жесткие правила отбора, как и в цепочке. Матричные элементы этого оператора отличны от нуля только для $k' = k''$. Диагональные элементы определяются по (4.153), а недиагональные, соответствующие межзонным переходам ($\zeta' \neq \zeta''$), связаны с недиагональными элементами оператора $\hat{r}_2$. Из

(4.151) нетрудно получить формулу

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{k}'\zeta' | \dot{\mathbf{r}} | \mathbf{k}''\zeta'') &= - \frac{(2\pi)^3}{\hbar} [E(\mathbf{k}'\zeta') - E(\mathbf{k}''\zeta'')] \times \\
 &\times \delta(k'_1 - k''_1) \delta(k'_2 - k''_2) \delta(k'_3 - k''_3) \times \\
 &\times \int_{V_0} d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}'\zeta'}^*(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}''\zeta''}(\mathbf{r}), \quad \zeta' \neq \zeta''.
 \end{aligned}
 \quad (4.154)$$

Выясним, наконец, вопрос о токе электронов на границах зоны. Волновые функции внутри зоны можно расставить по-разному, и в зависимости от способа расстановки состояния, приписываемые границе зоны будут различными. Не имея возможности подробно останавливаться на анализе этого вопроса, выскажем без доказательства следующее утверждение: для ряда реальных кристаллов, в силу их специфической симметрии, в стационарных состояниях на некоторых плоскостях k -пространства проекция вектора тока на нормаль к этим плоскостям равна нулю. Обычно эта плоскость при том или ином способе построения зон оказывается граничной.

4.2.4. Свойства изознергетических поверхностей

До сих пор использовалась лишь трансляционная симметрия кристалла. Однако (см. гл. 1) имеются еще элементы симметрии — собственные и несобственные вращения и отражения, образующие точечную группу кристалла Q . Тогда, как и в случае (4.116), имеем

$$QV(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}). \quad (4.155)$$

Каждой такой операции можно сопоставить преобразование координат

$$x_i = \sum_j a_{ij} x_j, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (4.156)$$

где элементы 3×3 матрицы преобразования $\|a_{ij}\|$ удовлетворяют условиям

$$\sum_i a_{ij} a_{ik} = \delta_{jk}. \quad (4.157)$$

При этом уравнение Шредингера (4.132) не будет инвариантно относительно преобразования (4.156) из-за слагаемого $2i(\mathbf{k}\nabla)u_{\mathbf{k}\zeta}(\mathbf{r})$. Для инвариантности необходимо одновременно преобразовать и волновой вектор $\mathbf{k}$. (Предоставим это доказать читателю в качестве упражнения; см. цитированную на стр. 201 монографию Джонса)

$$k'_i = \sum_j a_{ij} k_j. \quad (4.158)$$

Тогда из инвариантности (4.132) следует, что в каждой зоне ζ $E(\mathbf{k}, \zeta) = E(\mathbf{k}', \zeta)$ или

$$QE(\mathbf{k}, \zeta) = E(\mathbf{k}, \zeta), \quad (4.159)$$

т.е. в каждой зоне энергия $E(\mathbf{k}, \zeta)$ как функция $\mathbf{k}$ обладает полной точечной симметрией кристалла.

Выясним некоторые общие свойства изоэнергетических поверхностей (в том числе и фермиевских), связанные с симметрией кристалла. В частности, как функция $E(\mathbf{k}, \xi)$, все поверхности $E(\mathbf{k}, \xi) = \text{const}$ должны обладать полной симметрией точечной группы кристалла. Заметим также, что между преобразованиями в r -пространстве (прямая решетка) и в k -пространстве (обратная решетка) имеется прямое соответствие. Именно, если прямая решетка обладает осями и плоскостями симметрии, то можно говорить о соответствующих им параллельных осях и плоскостях в обратной. Это можно доказать, используя определение обратной решетки как совокупности таких векторов $\mathbf{b}_g$, для которых число $\mathbf{b}_g \mathbf{R}_n$ — целое для любого вектора прямой решетки $\mathbf{R}_n$. Но если $\mathbf{R}'_n$, связанный с $\mathbf{R}_n$ преобразованием (4.156), тоже принадлежит прямой решетке, а $\mathbf{b}'_g$ связан с $\mathbf{b}_g$ таким же преобразованием, то, в силу условия (4.157), $\mathbf{b}'_g \mathbf{R}_n = \mathbf{b}_g \mathbf{R}_n$ и, следовательно, $\mathbf{b}'_g$ принадлежит обратной решетке, что и доказывает наше утверждение.

Если в прямой решетке есть плоскость симметрии $y = z$, то в k -пространстве имеем плоскость $k_y = k_z$. Поэтому непрерывная функция $E(\mathbf{k}, \xi)$ симметрична относительно любой плоскости симметрии в k -пространстве. Отсюда следует, что на всей такой плоскости

$$\mathbf{n} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}, \xi) = 0, \quad (4.160)$$

где $\mathbf{n}$ — орт нормали к плоскости симметрии. Если условие (4.160) не выполняется, то по условиям симметрии $\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}, \xi)$ испытывал бы разрыв внутри зоны Бриллюэна, чего не может быть по условиям непрерывности $E(\mathbf{k}, \xi)$ внутри зоны. Вектор $\nabla_{\mathbf{k}} E$ нормален к изоэнергетической поверхности, по (4.160) он нормален и к нормали к плоскости симметрии, поэтому поверхности $E(\mathbf{k}, \xi) = \text{const}$ должны пересекать плоскость симметрии под прямыми углами. Это дает возможность сделать общие высказывания о топологии изоэнергетических (в том числе и фермиевских) поверхностей внутри зоны Бриллюэна. Можно также выяснить общие закономерности поведения этих поверхностей у границ зон. Здесь следует еще раз указать на понятия соприкасающихся и пересекающихся полос энергии. На рис. 4.18, а показан ход функций $E(\mathbf{k}, \xi)$ вдоль какой-то линии в k -пространстве, в точке k_0 имеет место вырождение, т.е. соприкосновение полос. На рис. 4.18, б изображен случай перекрывающихся полос. Здесь в некоторых областях зоны $E(\mathbf{k}', \xi_1) > E(\mathbf{k}'', \xi_2)$, но при каждом данном k всегда имеет место неравенство $E(k, \xi_2) > E(k, \xi_1)$. Возможны случаи, когда полосы и соприкасаются и пересекаются одновременно.

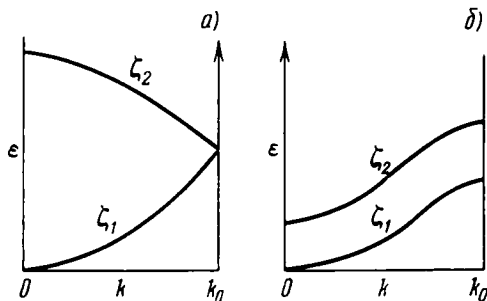


Рис. 4.18. Энергетические полосы в трехмерном кристалле для двух соседних зон Бриллюэна ξ_1 и ξ_2 : соприкосновение (а) и пересечение (б).

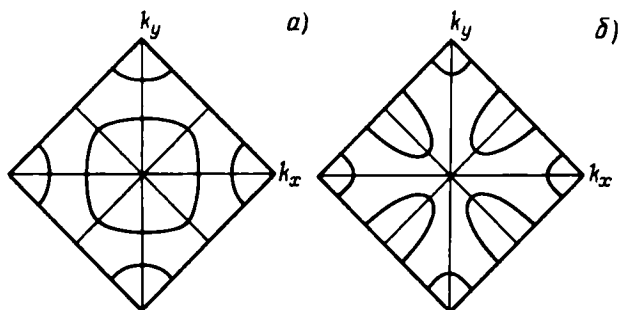


Рис. 4.19. Пересечение изоэнергетических поверхностей с границами зон и плоскостями симметрии в них.

В качестве примера использования точечной симметрии рассмотрим вид изоэнергетических поверхностей при их пересечении с границами зон Бриллюэна, а также с плоскостями симметрии внутри зон. Рассмотрим две противоположные граничные поверхности зоны, нормальные к векторам $\mathbf{IB}$ и $-\mathbf{IB}$ и делящие их пополам. Если в точечной группе кристалла имеется плоскость симметрии (l_1, l_2, l_3), то и в зоне Бриллюэна есть таковая, проходящая через начало координат и нормальная к векторам $\pm \mathbf{IB}$. Поэтому, в силу симметрии, имеем

$$(\nabla E \cdot \mathbf{IB})_a = -(\nabla E \cdot \mathbf{IB})_b, \quad (4.161)$$

где a и b (рис. 4.19) — эквивалентные точки на противоположных гранях зоны, а они (см. выше) представляют одно и то же состояние электрона, поэтому $(\nabla E)_a = (\nabla E)_b$. Тогда из (4.161) следует, что нормальная производная от энергий на обеих гранях — нуль, т.е. изоэнергетическая поверхность пересекает эти грани под прямым углом. На рис. 4.19, $a, б$ показаны изоэнергетические линии на плоскости $k_z = 0$ в зоне Бриллюэна ОЦК решетки. Все эти линии пересекаются с прямыми линиями рис. 4.19, $a, б$ (внутренними, являющимися пересечениями плоскостей симметрии внутри зоны с плоскостью $k_z = 0$ и внешними — сторонами квадратов, являющимися пересечениями границ зоны с плоскостью $k_z = 0$) под прямым углом, т.е. в точках пересечения $\nabla E = 0$. Однако в ГЦК решетке не на всех гранях зоны Бриллюэна $\nabla E = 0$. За подробностями отсылаем читателя к цитированной монографии Джонса (см. стр. 201 этой книги).

4.2.5. Приближение почти свободных электронов

Для конкретизации общей теории рассмотрим предельный случай почти свободных электронов. Выше уже указывалось, что многое в металле можно качественно понять на основе модели совершенно свободных электронов. Может оказаться, что и в реальном кристалле взаимодействия электрона с ионами и другими коллективизированными электронами хорошо компенсируются и суммарный потенциал $V(\mathbf{r})$ мал. Тогда справедлива теория возмущений, где за нулевое приближение принимается свободный электрон, а за малый параметр отношение $V(\mathbf{r})/E$. Здесь возможна трудность из-за того, что в нулевом приближении спектр непре-

рывен. Но с помощью вспомогательного приема можно свести эту задачу к задаче с дискретным спектром. Электрон в произвольном периодическом поле имеет волновую функцию (4.128), коэффициенты разложения которой удовлетворяют (4.131). Систем (4.131) существует бесчисленное множество, ибо каждому k соответствует своя система, а составляющие k принимают целый континуум значений (см. (4.137)). Каждую из этих систем уравнений можно рассматривать независимо от других и каждому k выделить совокупность состояний, образующих бесконечную, но дискретную последовательность, и к ней можно применять обычную теорию возмущений. Система с $V = \text{const}$ или $V = 0$ играет роль невозмущенной. В этом случае система (4.131) примет вид

$$\left[E - \frac{\hbar^2}{2m} (k + b_g^*)^2 \right] a_k b_g^* = 0.$$

а ее решения —

$$a_k b_g^* = \alpha \delta b_g^* q, \quad (4.162)$$

где q — для каждого решения какой-то один из векторов b_g^* ; энергия при этом равна

$$E(k + q) = \frac{\hbar^2}{2m} (k + q)^2. \quad (4.163)$$

Модель пустой решетки. Сначала сформулируем задачу свободного электрона как частный случай его движения в периодическом поле. Каждому из решений (4.162) соответствует плоская волна

$$\psi(r) = \alpha e^{i\vec{\xi} \cdot r} \quad (4.164)$$

с волновым вектором

$$\vec{\xi} = k + q. \quad (4.165)$$

Здесь эти векторы различаются на векторы обратной решетки. По п. 4.2.4 система (4.131), а следовательно, и решения (4.164) удовлетворяют трем условиям: спектр (4.163) всегда дискретен, ибо вектор q определяется тремя целыми числами (q_1, q_2, q_3) и поэтому должен испытывать только конечный прирост; среди уровней (4.163) есть наименьший; как правило, при произвольном k среди этих энергий нет равных. Поэтому, отвлекаясь от возможности появления кратных корней, можно и для свободного электрона применить классификацию состояний по зонам: вместо определения функции (4.164) волновым вектором ξ ей можно приписать квазиимпульс $\hbar k$ и номер зоны ζ . Для распределения состояний свободного электрона, следуя п. 4.2.4, расставим все энергии (4.163) для данного k в возрастающем порядке, перенумеровав их числами ζ . Когда это проделано для всех k , то состояния с одним и тем же номером ζ объединяются в зону. При этом одной зоне соответствует не один вектор q . Это становится ясным, если написать разность между двумя энергиями для одного k и разных q :

$$E(k + q') - E(k + q'') = \frac{\hbar^2}{2m} [2k(q' - q'') + q'^2 - q''^2]. \quad (4.166)$$

Знак (4.166) дает порядок расстановки состояний k, q' и k, q'' по зонам;

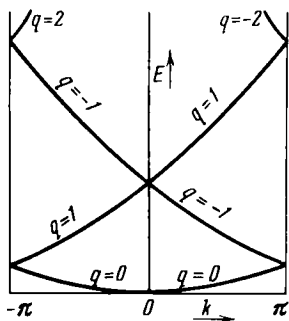


Рис. 4.20. Энергетические полосы в одномерном случае в модели пустой решетки.

если он положителен, то состояния с q' принадлежат зоне с большим номером ζ , чем с q'' , в противном случае — наоборот. Из (4.166) видно, что при одних и тех же q' и q'' , но разных k знак (4.166) может быть различным. Отсюда, конечно, не следует, что при классификации состояний свободного электрона по зонам возможна путаница, ибо, пока (4.166) отлично от нуля, все ясно. Только но-

мера зон нельзя однозначно связать с каким-то q из (4.163) (см. ниже).

Особый случай имеет место, когда

$$2k(q' - q'') + q'^2 - q''^2 = 0. \quad (4.167)$$

При этом система (4.131) при заданном k имеет кратные энергии. Из (4.167) видно, что те k , для которых реализуется особый случай, лежат на участках плоскостей в k -пространстве (т.е. их число относительно мало). Если k принадлежит какой-нибудь из этих плоскостей, то энергии

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k + q')^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k + q'')^2$$

соответствуют два состояния, которые уже нельзя однозначно распределить по зонам. Здесь имеет место соприкосновение зон по какой-то из плоскостей (4.167). Состояния, бесконечно близкие к тем, для которых имеет место это "сверхвырождение", расставляются однозначно по зонам ζ и $\zeta + 1$. Сами же "сверхвырожденные" состояния можно произвольно приписать обоим зонам. Не исключено одновременное соприкосновение трех или четырех зон; но это будет происходить лишь на прямых или в точках k -пространства.

Для наглядности рассмотрим сперва случай одномерной цепочки с периодом d и с обратной решеткой с периодом $2\pi/d$; роль вектора q примет величина $2\pi\tilde{q}/d$ ($\tilde{q}$ — целые числа), а k — отношение $\tilde{k}/d$, где $\tilde{k}$ удовлетворяет условиям (4.87). Тогда (4.163) примет вид

$$E(\tilde{k} + 2\pi\tilde{q}) = (\hbar^2/2md^2) (\tilde{k} + 2\pi\tilde{q})^2, \tilde{q} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.168)$$

Наиниžшая зона по значениям E соответствует $\tilde{q} = 0$. Вторая зона, по (4.168), состоит из состояний с $-\pi < \tilde{k} \leq 0$ и $\tilde{q} = 1$, $0 < \tilde{k} \leq \pi$ и $\tilde{q} = -1$ и т.д. (рис. 4.20). Соответствующие этим зонам энергетические полосы представляют собой отрезки параболы. Этот метод называют моделью "пустой решетки" (Шубин С., 1935; В. Шокли, 1937). На графике ясно видно особое значение точек с $\tilde{k} = 0$ (исключая наиниžшую) и с $\tilde{k} = \pi$ (точки с $\tilde{k} = -\pi$, как уже указывалось, не надо учитывать, а весь чертеж надо представить накрутым на цилиндр единичного радиуса). При $\tilde{k} = 0$ каждая четная зона соприкасается со следующей нечетной, а при $\tilde{k} = \pi$ наоборот — нечетная с четной. К этому же результату приводит и уравнение (4.167),

которое в данном случае имеет вид $\tilde{k} = -\pi(\tilde{q}' + \tilde{q}'')$. В силу неравенств (4.87) из этих $\tilde{k}$ надо принимать во внимание только те, для которых $\tilde{q}' + \tilde{q}'' = 0$ или $\tilde{q}' + \tilde{q}''' = -1$, что и видно из рис. 4.20.

Обобщим это на случай трехмерного кристалла, используя для этого зоны Бриллюэна. В случае ПК решетки роль вектора q играет величина $(2\pi/d)(q_1, q_2, q_3)$, где q_i — целые числа, а роль k играет величина $(2\pi/d)(\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z)$, где κ_j ($j = x, y, z$), в силу (4.137) ограничены условиями

$$-1/2 < \kappa_j \leq 1/2. \quad (4.169)$$

Введем обозначения

$$\epsilon = md^2 E / 2\pi^2 \hbar^2; \quad (4.170)$$

тогда вместо (4.168) имеем

$$\epsilon_{kq} = (\kappa_x + q_1)^2 + (\kappa_y + q_2)^2 + (\kappa_z + q_3)^2 \quad (4.171)$$

и для волновой функции

$$\psi_{kq}(r) = \exp \left[\frac{2\pi i}{d} [(\kappa_x + q_1)x + (\kappa_y + q_2)y + (\kappa_z + q_3)z] \right]. \quad (4.172)$$

Рассмотрим изменение ϵ , когда k изменяется вдоль оси $\Delta[0, 0, 1]$ (рис. 4.13, а) между точками симметрии $\Gamma(0, 0, 0)$ и $X(0, 0, 1/2)$ и текущей точкой $\Delta(0, 0, \kappa_z)$. Следовательно, на этой оси имеем $\epsilon_\Gamma = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2$, $\epsilon_\Delta = q_1^2 + q_2^2 + (\kappa_z + q_3)^2$ ($0 \leq \kappa_z < 1/2$), $\epsilon_X = q_1^2 + q_2^2 + (1/2 + q_3)^2$. Подобные выражения можно легко получить для любых других точек и осей. $\epsilon_{\min}$ соответствует точке Γ с $q = (0, 0, 0)$. Кривая энергии при изменении

κ_z вдоль оси Δ имеет вид $\epsilon_\Delta^{(1)} = \kappa_z^2$ и $\psi_{\kappa_z, 0} = \exp \left(\frac{2\pi i}{d} \kappa_z z \right)$; предельные

значения энергии $\epsilon_\Gamma^{(1)} = 0$ и $\epsilon_X^{(1)} = 1/4$. Таким образом, наинизшая полоса в ПК решетке ширины $\Delta\epsilon^{(1)} = 1/4$ имеет вид отрезка параболы (рис. 4.21). При $\epsilon_X^{(1)} = 1/4$ вектор q может принять и второе значение $q = (0, 0, -1)$. Поэтому в точке $\epsilon_X = 1/4$, $\kappa_z = 1/2$ начинается вторая полоса $\epsilon_\Delta^{(2)} = (1 - \kappa_z)^2$ с $\psi_{\kappa_z, -1} = \exp \left[\frac{2\pi i}{d} (\kappa_z - 1) z \right]$. Она имеет вид следующего отрезка

параболы между точками $\epsilon_X^{(2)} = 1/4$, $\kappa_z = 1/2$ и $\epsilon_\Gamma^{(2)} = 1$, $\kappa_z = 0$ с шириной полосы $\Delta\epsilon^{(2)} = 3/4$ (рис. 4.21). Верхнему концу этой параболы соответствуют еще пять значений векторов q : $(0, 0, 1)$, $(0, \pm 1, 0)$ и $(\pm 1, 0, 0)$. Это дает еще пять энергетических полос (отрезков параболы):

$$\epsilon_\Delta^{(3)} = (1 + \kappa_z)^2 \text{ и } \psi_{\kappa_z, q_3=1} = \exp [(2\pi i/d)(\kappa_z + 1)z]$$

$$\text{и } \epsilon_\Delta^{(4+7)} = 1 + \kappa_z^2 \text{ и } \psi_{\kappa_z, q_1=\pm 1} = \exp [(2\pi i/d)(\pm x + \kappa_z z)],$$

$$\psi_{\kappa_z, q_2=\pm 1} = \exp [(2\pi i/d)(\pm y + \kappa_z z)].$$

Фактически имеем не пять, а две полосы, одна $\epsilon_\Delta^{(3)}$ (так же, как и $\epsilon_\Delta^{(1)}$ и $\epsilon_\Delta^{(2)}$) невырожденная ($q_3 = 1$), а вторая $\epsilon_\Delta^{(4+7)}$ четырехкратно вырожденная ($q_1, q_2 = \pm 1$) (рис. 4.21). Верхняя точка полосы $\epsilon_\Delta^{(3)}$ имеет при $\kappa_z =$

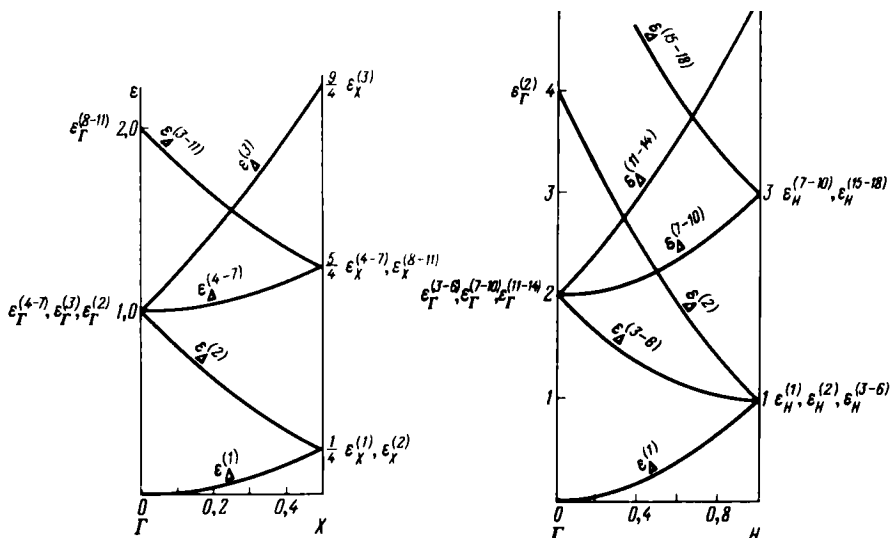


Рис. 4.21. Энергетические полосы в трехмерном случае в ПК решетке в модели пустой решетки для направления в k -пространстве вдоль оси Δ от точки Γ к точке X (см. также рис. 4.13, а); индекс сверху справа в скобках у ϵ_{Δ} означает номер полосы и одновременно ее вырождение.

Рис. 4.22. Энергетические полосы в трехмерном случае в ОЦК решетке в модели пустой решетки для направления в k -пространстве вдоль оси Δ — от точки Γ к точке H (см. рис. 4.14) (индекс сверху справа в скобках у ϵ_{Δ} — номер полосы с учетом ее вырождения).

$= 1/2$ энергию $\epsilon_X^{(3)} = 9/4$, поэтому ее ширина $\Delta\epsilon_{\Delta}^{(3)} = \epsilon_X^{(3)} - \epsilon_{\Gamma}^{(3)} = 5/4$. Для полосы $\epsilon_{\Delta}^{(4 \div 7)}$ имеем соответственно при $\kappa_z = 1/2$ $\epsilon_X^{(4 \div 7)} = 5/4$ и $\Delta\epsilon_{\Delta}^{(4 \div 7)} = \epsilon_X^{(4 \div 7)} - \epsilon_{\Gamma}^{(4 \div 7)} = 1/4$. В точке $\epsilon_X^{(4 \div 7)}$ $\kappa_z = 1/2$ возможны еще четыре значения q : $(\pm 1, 0, -1)$ и $(0, \pm 1, -1)$. Соответствующая четырехкратно вырожденная полоса будет $\epsilon_{\Delta}^{(8 \div 11)} = 1 + (1 - \kappa_z)^2$ (рис. 4.21), и

$$\psi_{\kappa_z, q_1 = \pm 1} = \exp [(2\pi i/d) [\pm x + (\kappa_z - 1) z]],$$

$$\psi_{\kappa_z, q_2 = \pm 1} = \exp [(2\pi i/d) [\pm y + (\kappa_z - 1) z]].$$

Этот процесс построения полос в спектре свободных электронов можно продолжать, перебирая последовательно все возможные значения q_i . В отличие от одномерного случая из рис. 4.21 видно, что только две первые полосы не перекрываются, далее имеем перекрытие, которое усложняется, если учесть другие направления изменения k .

Подобные построения можно провести и для других типов решеток, например на рис. 4.22 для ОЦК решетки для направления Δ между точками симметрии Γ и H . Следует также отметить, что, используя точечную симметрию, можно произвести классификацию волновых функций в некоторых точках зоны Бриллюэна (см. цитированную монографию Джонса, стр. 201).

Полученные результаты позволяют сделать выводы о свойствах тех из электронов, которые качественно похожи на свободные. Прежде всего это касается ширины их энергетических полос. Согласно (4.170), порядок величины определяется универсальным отношением $\hbar^2/md^2$, т.е. $\sim 10^{-12}$ эрг или $\sim 1 \div 10$ эВ, если m считать массой свободного электрона ($\sim 10^{-28}$ г). Поскольку в решетке m заменяется на эффективную массу m^* , которая может быть на порядок величины больше или меньше m , то и $\Delta\epsilon$ могут отличаться от 10^{-12} эрг на порядок в обе стороны.

Вернемся еще раз к вопросу о зависимости энергии свободного электрона от слагающих квазиимпульса внутри зоны для трехмерного случая. Пока речь идет о первой зоне, где по (4.163) $q = 0$ и векторы $\mathbf{k}$ и ξ совпадают, энергия — монотонная функция $|\mathbf{k}|$. В следующих зонах, как это видно из примеров рис. 4.21 и 4.22, дело усложняется. Разумеется, изоэнергетические поверхности, в силу квадратичного закона дисперсии (4.163), и там составлены из кусков сферических поверхностей, но для разных $\mathbf{k}$ приходится брать поверхности с разными центрами, что приводит к сложной картине.

В качестве примера приведем плоскую квадратную решетку. На рис. 4.23 показаны изоэнергетические кривые для первых трех зон в приведенной схеме. В первой зоне это окружность. Во второй (рис. 4.23, б) — это более сложные кривые — подушкообразного вида. Здесь нельзя считать, что энергия электрона однозначно определяется модулем вектора $\mathbf{k}$, ибо она зависит и от его направления. Правда, здесь еще можно говорить о монотонности $E(\mathbf{k})$ для состояний с одинаковым направлением $\mathbf{k}$, энергия всегда убывает с ростом $|\mathbf{k}|$. В третьей зоне (рис. 4.23, в) теряется и это: для некоторых направлений $\mathbf{k}$ энергия увеличивается с ростом $|\mathbf{k}|$, а для других убывает, и, наконец, есть направления $\mathbf{k}$, для которых энергия изменяется немонотонно (например, для попадающих в участок рис. 4.23, в между линиями с номером 4).

Этот пример показывает, с какой осторожностью следует относиться ко всяким предположениям о виде функции $E(\mathbf{k}, \xi)$. Все эти выводы могут быть сделаны лишь на основе строгих соображений симметрии. К этому вопросу мы вернемся в § 4.5.

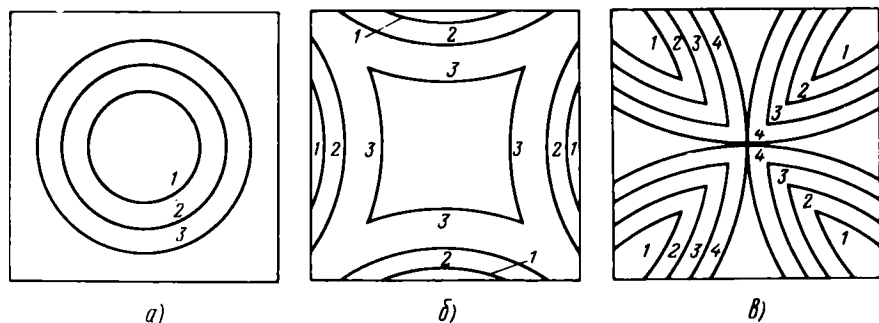


Рис. 4.23. Изоэнергетические линии в квадратной плоскости решетки для первых трех приведенных зон Бриллюэна первая (а); вторая (б) и третья (в) зоны (цифрами указан номер изоэнергетической поверхности в порядке возрастания энергии).

Учет слабого периодического поля. Перепишем основное уравнение (4.131) в несколько ином виде:

$$\left[E - \frac{\hbar^2}{2m} (k + b_g^*)^2 \right] a_{kb_g^*} = \sum_{g'} V_{b_g^* - b_g^*} a_{kb_g^{*'}}, \quad (4.173)$$

считая $V_{b_g^*} \neq 0$, но малыми. Рассмотрим два случая, когда соответственно векторы $\xi = k + b_g^*$ не близки к плоскостям Бриллюэна или близки к ним. В первом случае (4.173) в нулевом приближении не имеет кратных собственных значений. Можно считать, что и энергия (4.163) не лежит близко к другому значению. При этом ищем решение (4.173) в виде

$$a_{kb_g^*} = \alpha \delta_{b_g^* q} + \alpha' b_g^* + \alpha'' b_g^{*'} + \dots, \quad (4.174)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k + q)^2 + \epsilon' + \epsilon'' + \dots,$$

где $\alpha', \alpha'', \epsilon', \epsilon''$ и т.д. малы. Подставляя (4.174) в (4.173), в первом приближении имеем

$$\frac{\hbar^2}{2m} [(k + q)^2 - (k + b_g^*)^2] \alpha' b_g^* = (V_{b_g^* - q} - \epsilon' \delta_{b_g^* q}) \alpha.$$

Уравнение с $b_g^* = q$ дает

$$\epsilon' = V_{000}. \quad (4.175)$$

Из уравнений с $b_g^* \neq q$ определяются все $\alpha' b_g^*$:

$$\alpha' b_g^* = (2m/\hbar^2) V_{b_g^* - q} \alpha / [(k + q)^2 - (k + b_g^*)^2]. \quad (4.176)$$

Неопределенную величину α находим из условий нормировки. Сравнение формул (4.128) и (4.146) показывает, что для нормировки по k_1, k_2, k_3 надо положить

$$\sum_{g_1, g_2, g_3} |a_{kb_g^*}|^2 = (2\pi)^{-3} V_0^{-1}. \quad (4.177)$$

Отсюда в нулевом приближении (4.162) имеем

$$\alpha = (2\pi)^{-3/2} V_0^{-1/2}. \quad (4.178)$$

Эта нормировка сохраняется и в первом приближении. Как и в общей теории, по (4.174) имеем

$$\alpha'_q = 0. \quad (4.179)$$

Итак, в первом приближении решение найдено; (4.176) и (4.130) дают

$$\begin{aligned} \psi_k(r) = & (2\pi)^{-3/2} V_0^{-1/2} \exp[i(k + q)r] \times \\ & \times [1 + (2m/\hbar^2) \sum_g^* V_{b_g^*} \exp(ib_g^* r) / [(k + q)^2 - (k + q + b_g^*)^2]], \end{aligned} \quad (4.180)$$

где звездочка означает, что из суммы исключен член 0, 0, 0.

Формула (4.175), где $V_{000} = \text{const}$ или 0, показывает, что слабое периодическое поле в первом приближении не влияет на энергию, если k не близко к границе зоны. Для (4.180) уже в первом приближении появляется мо-

дулирующий фактор. Отсюда устанавливаем точный смысл понятия почти свободный электрон. Оно применимо, пока для фурье-образов потенциала при всех b_g^* имеем

$$|V_{b_g^*}| \leq |E(\vec{\xi} + \vec{b}_g^*) - E(\vec{\xi})|. \quad (4.181)$$

Из (4.181) видно, что оно не удовлетворяется даже при малых $V_{b_g^*}$, если хотя бы для одного b_g^* , $E(\vec{\xi} + \vec{b}_g^*)$ лежит близко к $E(\vec{\xi})$, т.е. конец вектора $\vec{\xi}$ лежит близко к границе зоны. Если этого нет, то правая часть (4.181), как указано выше, $\sim \hbar^2/md^2$, т.е. $\sim 1 \div 10$ эВ. Поэтому, если при этом $|V_{b_g^*}|$ не превышает $0,1 \div 0,01$ эВ, то электрон ведет себя почти как свободный. Такая оценка $|V_{b_g^*}|$ на первый взгляд неправдоподобна. $V(r)$ — потенциал ионов с глубоким и узким провалом у узлов решетки. Поэтому фурье-образы $V(r)$ для многих b_g^* (т.е. намного превышающих размеры первой зоны Бриллюэна) будут не малы. Это сводило бы на нет значение всего приближения. Практически же оно хорошо себя оправдывает, ибо фактически на электрон действует не потенциал ионов, а малый *псевдопотенциал* (см. § 4.5).

Перейдем к рассмотрению второго случая, когда конец вектора k близок к плоскости Бриллюэна, т.е.

$$k(q' - q'') + \frac{1}{2}(q'^2 - q''^2) \approx 0 \quad (4.182)$$

при заданных значениях q' и q'' . Тогда невозмущенные энергии $E(k + q')$ и $E(k + q'')$ близки, а если конец k точно лежит на границе зоны, то равны. Учтем возмущение этих "почти вырожденных" состояний (k, q') и (k, q'') .

Ищем решение (4.173) в виде

$$a_k b_g^* = \alpha \delta b_g^* q' + \beta \delta b_g^* q'' + \alpha' b_g^* + \alpha'' b_g^* + \dots; \quad (4.183)$$

поправки α' , α'' , ... можно считать малыми по сравнению с α и β , которые одного порядка. Подставим (4.183) в (4.173) и обратим внимание на те уравнения, где $b_g^* = q'$ и $b_g^* = q''$. Если отбросить все члены второго и высших порядков малости, то получаем

$$[E - E(k + q')] \alpha - V_{q' - q''} \beta = 0, \quad V_{q'' - q'} \alpha - [E - E(k + q'')] \beta = 0 \quad (4.184)$$

(здесь $V_{000} = 0$). Решения однородной системы (4.184) отличны от нуля, если их определитель равен нулю. Учитывая (4.118), находим для энергии электрона в кристалле

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E(k + q') + E(k + q'')) \pm [\frac{1}{4}(E(k + q') - E(k + q''))^2 + |V_{q' - q''}|^2]^{1/2}. \quad (4.185)$$

Итак, разность между двумя возмущенными уровнями энергии, соответствующими невозмущенным $E(k + q')$ и $E(k + q'')$, остается конечной, как бы мала ни была разность последних. Даже если конец вектора k лежит на границе зоны и невозмущенный уровень вырожден: $E(k + q') = E(k + q'') = E_0$, то (4.185) дает два возмущенных уровня

$$E_{\pm} = E_0 \pm |V_{q' - q''}|, \quad (4.186)$$

которые при $|V_{q' - q''}| \neq 0$ всегда отличны друг от друга. Поэтому сколь

удовно слабый периодический потенциал снимает "сверхвырождение" при соприкосновении зон (см. выше), и в первом приближении мы имеем энергетическую щель (4.186).

Рассмотрим (4.185) и (4.184), когда конец k не лежит точно на плоскости границы-зоны (4.182). Представим себе, что из конца k опущен перпендикуляр на эту плоскость. Обозначим новый вектор (малый по условиям задачи) через $\vec{\eta}$. Проведем далее вектор K_0 от начала координат к концу $\vec{\eta}$ и обозначим соответствующую энергию $E(k + q') = E(k + q'') = E_0$. Ясно, что

$$k = K_0 - \vec{\eta}. \quad (4.187)$$

Отсюда

$$E(k + q') = E_0 - \frac{\hbar^2}{2m} (K_0 + q') \vec{\eta} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\eta}^2, \quad (4.188a)$$

$$E(k + q'') = E_0 - \frac{\hbar^2}{2m} (K_0 + q'') \vec{\eta} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\eta}^2 \quad (4.188b)$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{2} [E(k + q') + E(k + q'')] = E_0 - \frac{\hbar^2}{2m} (2K_0 + q' + q'') \vec{\eta} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\eta}^2,$$

$$E(k + q') - E(k + q'') = - \frac{\hbar^2}{m} (q' - q'') \vec{\eta}.$$

Вектор $\vec{\eta}$ нормален к плоскости (4.182) и параллелен вектору $q' - q''$, и вектор $2K_0 + q' + q''$ нормален к $q' - q''$ (ибо (4.182), которому K_0 должен удовлетворять, может быть записано так: $(2K_0 + q' + q'') (q' - q'') = 0$). Тогда получим

$$\frac{1}{2} [E(k + q') + E(k + q'')] = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\eta}^2, \quad (4.189)$$

$$E(k + q') - E(k + q'') = \pm \frac{\hbar^2}{m} |q' - q''| |\vec{\eta}|. \quad (4.190)$$

Подставляя это в (4.185), получаем окончательно

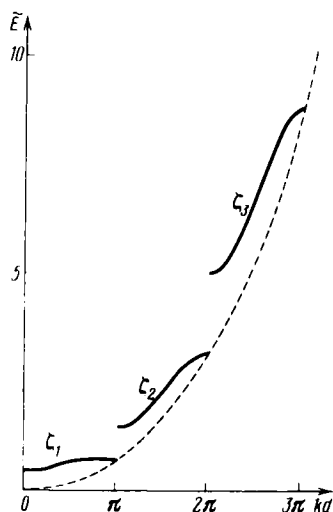
$$E_{\pm} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\eta}^2 \pm \left[\frac{\hbar^4}{4m^2} |q' - q''|^2 \vec{\eta}^2 + |V_{q' - q''}|^2 \right]^{1/2}. \quad (4.191)$$

Эта зависимость схематически изображена на рис. 4.24. При $\vec{\eta} = 0$ (4.189) переходит в (4.186). Но в (4.191) ярко проявляется существенный факт, не видный сразу из (4.185). Вектор K_0 и энергия E_0 , по определению, не меняются, если перемещать конец k по нормали к границе зоны, т.е. величина E_0 определяется только проекцией k на граничную плоскость. От нормальной слагающей k к этой плоскости возмущенная энергия E зависит только через $\vec{\eta}$. Однако в (4.191) $\vec{\eta}$ входит квадратично (в этом принципиальное отличие (4.191) от (4.188a) и (4.188b) для невозмущенной задачи). Поэтому нормальная слагающая градиента энергии, согласно (4.191), равна

$$\begin{aligned} \hbar \nabla_k E_{\pm} &= \frac{\partial E_{\pm}}{\partial |\vec{\eta}|} = \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \left[1 \pm \frac{\hbar^2}{m} |q' - q''|^2 \times \left(\frac{\hbar^2}{m^2} |q' - q''|^2 \vec{\eta}^2 + 4 |V_{q' - q''}|^2 \right)^{-1/2} \right] |\vec{\eta}| \end{aligned} \quad (4.192)$$

и при $\eta = 0$ и $\hbar \nabla_k E = 0$, т.е. на границе (4.182) $\nabla_k E$ лежит в ее плоскости; а изоэнергетическая поверхность $E = \text{const}$, построенная по (4.190), нормальна к (4.182). Этот вывод наглядно показывает влияние периодического поля на спектр энергий. Вдалеке от плоскостей (4.182) изоэнергетические поверхности в первом приближении не

Рис. 4.24. Схематическая зависимость энергии $\tilde{E} = E(8md^2/\hbar^2)$ от квазиимпульса k (волнового вектора) зонного электрона вблизи границы зоны Бриллюэна. Указаны первые три зоны $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ и положительные значения квазиимпульса.



меняются. На плоскостях (4.182) до включения поля изоэнергетические поверхности одной зоны смыкаются с соответствующими поверхностями соседней. При включении поля между этими поверхностями равной энергии образуется конечный разрыв, причем они отгибаются так, что подходят с нормальной касательной к той плоскости, на которой они ранее смыкались (см. выше).

Особенно наглядно это проявляется в одномерном случае, как это хорошо демонстрируется пунктирными участками кривой рис. 4.24, которые при значении k , где ранее происходило соприкосновение зон, отгибаются и подходят к этой границе с касательной параллельной оси абсцисс.

Согласно (4.159), выражение (4.192) определяет собой слагающую средней скорости электрона по нормали к плоскости границы зоны: $\langle v(k, \zeta) \rangle_n$. Итак, на этих плоскостях она обращается в нуль. Это связано с "теоремой об исчезновении тока" точной теории (см. конец 4.2.3). Для одномерного случая это не связь, а точное совпадение (см. (4.112)). В трехмерной задаче условие $\langle v(k, \zeta) \rangle_n = 0$ на всех плоскостях (4.182) является более сильным утверждением, чем то, о котором говорилось в конце 4.2.3. Но в такой резкой форме оно справедливо лишь в первом приближении, ибо сами плоскости (4.182) появляются в теории, если за нулевое приближение взять свободный электрон. Конечно, эти плоскости всегда можно провести, но нет оснований утверждать, что и в точной теории $\langle v(k, \zeta) \rangle_n = 0$ на них всегда. Исчезновение $\langle v(k, \zeta) \rangle_n$ обусловлено тем, что вблизи плоскостей (4.182) волновая функция в потенциальном поле испытывает существенные изменения, которые можно проследить с помощью (4.184). Положим, для определенности, что $E(k + q') > E(k + q'')$, поэтому в (4.190) должен стоять знак плюс и из (4.184) в соответствии с (4.185), (4.189) и (4.190) находим

$$\beta = V_{q''-q'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |q' - q''| |\vec{\eta}| \pm \left(\frac{\hbar^4}{4m^2} (q' - q'')^2 \vec{\eta}^2 + |V_{q'-q''}|^2 \right)^{-1/2} \right]^{-1} \alpha. \quad (4.193)$$

Отсюда видно, что пока

$$|E(k + q') - E(k + q'')| = \frac{\hbar^2}{m} |q' - q''| |\vec{\eta}| > 2 |V_{q'-q''}|, \quad (4.194)$$

либо $|\beta/\alpha| \gg 1$, либо $|\beta/\alpha| \ll 1$, т.е. линейная комбинация $\alpha \delta b_{gq'}^* + \beta \delta b_{gq''}^*$ близка соответственно к одному из невозмущенных значений $\alpha \delta b_{gq'}^*$ или $\beta \delta b_{gq''}^*$ и волновая функция несущественно отличается от невозмущенной. Это и соответствует предположению об отсутствии вырождения (ср. (4.181) и (4.194)); здесь и (4.185) дает для энергии невозмущенные значения. В противоположном случае

$$\frac{\hbar^2}{m} |q' - q''| |\vec{\eta}| \ll 2 |V_{q'-q''}|, \quad (4.195)$$

амплитуды α и β по (4.193) имеют одинаковый порядок величины, т.е. волновая функция оказывается существенно отличной от волновой функции бегущей волны

(4.164) и представляет собой суперпозицию двух бегущих волн с амплитудами одного порядка. Особенно ясно это видно при $\eta = 0$, когда (4.193) имеет вид

$$\beta = \pm \alpha V_{q''-q'} / |V_{q''-q'}|, \quad (4.196)$$

т.е. $|\alpha| = |\beta|$. Введем обозначение

$$V_{bg}^* = |V_{bg}^*| \exp i\varphi_{bg}^*. \quad (4.197)$$

Тогда в нулевом приближении, согласно (4.183) (если отбросить все малые поправки α' , α'' и т.д.), имеем

$$a_{kb_g^*} = \alpha [\delta b_{g^*q'}^* \pm \exp(-i\varphi_{q'-q''}) \delta b_{g^*q''}^*], \quad (4.198)$$

или, переходя по (4.130) к обычному выражению для волновой функции,

$$\psi_k(r) = \alpha [\exp(i(K_0 + q')r) \pm \exp(-i\varphi_{q'-q''} + i(K_0 + q'')r)]. \quad (4.199)$$

Здесь у K_0 индекс 0 подчеркивает, что (4.199) справедливо при точном равенстве $E(K_0 + q') = E(K_0 + q'')$. В (4.199) векторы $K_0 + q'$ и $K_0 + q''$ равны по модулю, а вектор их разности $q' - q''$ нормален к (4.182). Поэтому орты $(K_0 + q')/|K_0 + q'|$ и $(K_0 + q'')/|K_0 + q''|$ связаны между собой как орты луча падающего и луча отраженного от плоскости (4.182). Таким образом, состояние, описываемое какой-либо из функций (4.199), можно трактовать как результат отражения бегущей волны от этой плоскости с определенной разностью фаз падающей и отраженной волны. В известной мере этот результат можно рассматривать как оправдание классического "волнового" рассмотрения в 4.1.1. Необходимо только помнить, что вид ψ (4.199) получен в первом приближении задачи почти свободного электрона, и он вовсе не обязателен в такой чисто волновой форме для точной теории.

Можно было бы пойти дальше и найти следующие приближения для ψ и E . Однако это не столь интересно, ибо ничего качественно нового мы при этом не получим.

Было бы интересно рассмотреть теперь противоположный предельный случай сильно связанных электронов, но это мы отложим до 4.5.3.

§ 4.3. Действие электрического поля на электронные состояния

4.3.1. Ускорение и эффективная масса электрона

Для вычисления различных характеристик твердых тел надо знать, как внешние электрическое и магнитное поля действуют на электрон. Рассмотрение ускорения в электрическом поле нужно, в частности, для объяснения существования металлов и неметаллов и точной формулировки понятия электрон проводимости. Предположим, что при $t < 0$ электрон находился в стационарном зонном состоянии

$$\psi_{k\xi}(r, t) = \psi_{k\xi}(r) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E(k, \xi) t \right], \quad (4.200)$$

затем включается постоянное однородное электрическое поле напряженности F со скалярным потенциалом $\varphi = -Fr$. Изменение состояния электрона описывается нестационарным уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = (\hat{\mathcal{H}}_0 - eFr) \psi(r, t), \quad (4.201)$$

¹ Из (4.199) следует, что в состоянии, описываемом этой функцией, составляющая скорости, нормальная к плоскости (4.182), равна нулю. Кроме того, в качестве упражнения из (4.199) можно получить ряд выводов точной одномерной задачи п. 4.1.4.

где $\hat{\mathcal{H}}_0$ определен по (4.119). Ищем $\psi(r, t)$ в виде разложения по стационарным состояниям невозмущенной задачи (4.200)

$$\psi(r, t) = \sum_{k', \zeta'} \psi_{k', \zeta'}(r, t) \alpha_{k', \zeta'}(t). \quad (4.202)$$

Подставляя (4.202) в (4.201), получим

$$\begin{aligned} \sum_{k', \zeta'} \psi_{k', \zeta'}(r) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E(k', \zeta') t \right] \left[E(k', \zeta') + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \alpha_{k', \zeta'}(t) = \\ = \sum_{k', \zeta'} \alpha_{k', \zeta'}(t) \cdot [E(k', \zeta') - eFr] \times \\ \times \psi_{k', \zeta'}(r) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E(k', \zeta') t \right]. \end{aligned} \quad (4.203)$$

Умножая (4.203) на $\psi_{k\zeta}^*(r)$ и интегрируя по dr , получим, с учетом свойства ортогональности (4.145),

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_{k\zeta}(t)}{\partial t} = -\frac{ieF}{\hbar} \sum_{k', \zeta'} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E(k, \zeta) - E(k', \zeta')) t \right] \times \\ \times (k\zeta | r | k'\zeta') \alpha_{k', \zeta'}(t). \end{aligned} \quad (4.204)$$

Подставляя в (4.204) матричные элементы координаты (4.150), (4.151) и перенося член с $\hat{r}_1$ в левую часть, найдем¹

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_{k\zeta}(t)}{\partial t} - \frac{eF}{\hbar} \frac{\partial \alpha_{k\zeta}(t)}{\partial k} = \frac{ie}{\hbar} F \times \\ \times \sum_{\zeta'} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E(k, \zeta) - E(k, \zeta')) t \right] \alpha_{k\zeta'}(t) \times \\ \times \int dr u_{k\zeta}^*(r) \nabla_k u_{k\zeta'}(r). \end{aligned} \quad (4.205)$$

Член с $\zeta' = \zeta$ в (4.205) можно исключить заменой

$$\alpha_{k\zeta} \rightarrow \alpha_{k\zeta} \exp \left[\frac{ieFt}{\hbar} \int dr u_{k\zeta}^*(r) \nabla_k u_{k\zeta}(r) \right],$$

или

$$E(k, \zeta) \rightarrow E(k, \zeta) - \frac{eF}{\hbar} \int dr u_{k\zeta}^*(r) \nabla_k u_{k\zeta}(r). \quad (4.206)$$

При любых достижимых полях F второй член в (4.206) мал и может быть отброшен, ибо не приводит к существенным эффектам. Это приближение сведется к тому, что в сумме по ζ' в (4.205) следует исключить член с $\zeta' = \zeta$. Сперва пренебрежем межзонными переходами, заменив правую часть (4.205) на нуль (ниже доказано, что их вклад пренебрежимо мал).

¹ Мы следуем здесь работе Houston W. V. — Phys. Rev., 1940, v. 57, p. 184.

Решением задачи Коши для уравнения

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{eF}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k} \right) \alpha_{k\xi}(t) = 0 \quad (4.207)$$

является функция

$$\alpha_{k\xi}(t) = \alpha_{k(t)\xi}(0), \quad k(t) = k + eFt/\hbar. \quad (4.208)$$

Если при $t = 0$ система находилась в состоянии (4.200), то, согласно (4.208) и (4.202),

$$\psi(r, t) = \psi_{k(t)\xi}(r). \quad (4.209)$$

Вычислим среднее значение оператора скорости в состоянии (4.209). Учитывая (4.153), найдем

$$\langle v(k\xi, t) \rangle = \langle k(t)\xi | v | k(t)\xi \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k(t)\xi)}{\partial k}. \quad (4.210)$$

Из формул (4.210) и (4.209) определим среднее ускорение

$$a_i(k\xi, t) = \frac{dv_i(k\xi, t)}{dt} = \sum m_{ij}^{-1}(k(t)\xi) eF_j, \quad (4.211)$$

где $i, j = x, y, z$ и введен тензор эффективных обратных масс.

$$m_{ij}^{-1}(k\xi) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k\xi)}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (4.212)$$

Для свободного электрона $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$, $m_{ij}^{-1} = \delta_{ij}/m$ (что и оправдывает название (4.212)). Из (4.211) получаем закон Ньютона

$$ma = eF. \quad (4.213)$$

Вообще говоря, тензор (4.212) не кратен единичному, и поэтому ускорение электрона в кристалле не обязательно направлено вдоль поля. Параллельность наблюдается при направлении поля вдоль одной из главных осей тензора (4.212). При этом, однако, коэффициент пропорциональности между ускорением и силой (собственное значение тензора (4.212) m_{α}^{-1}) не обязательно положителен. Вблизи $E(k\xi)_{\min}$ все $m_{\alpha} > 0$, а вблизи $E(k\xi)_{\max}$ все $m_{\alpha} < 0$. В последнем случае электрон ускоряется не против поля, а по полю, т.е. будет вести себя как частица с положительным зарядом. Такие состояния, как уже отмечалось, называют дырочными и зонная теория этим самым разрешила "катастрофу" с эффектом Холла (см. гл. 3).

Предположим, что электрон при $t = 0$ имел квазиимпульс $\hbar k$ вблизи дна полосы и ускорялся против поля. Его квазиимпульс изменяется по (4.209) и через некоторое время попадает в область потолка полосы, при этом знак ускорения меняется и т.д. В результате, в отличие от свободного, электрон в кристалле совершает в постоянном электрическом поле колебания, а его скорость и, следовательно, ток осциллируют¹, в силу (4.120) и периодичности функции $E(k, \xi)$. Рассмотрим, например, случай ПК решетки периода d и поле, направленное по одному из векторов трансляции (оси x). Тогда

¹ См. Вонсовский С.В. – ЖЭТФ, 1939, т. 9, с. 154.

период осцилляций в поле F , t_0 определится так:

$$k_x(t_0) = k_x + |e| F t_0 / \hbar = k_x + 2\pi/d,$$

т.е.

$$t_0 = 2\pi\hbar / |e| F d, \quad (4.214)$$

ибо изменение k_x на $2\pi/d$ означает возврат в прежнее состояние. Типичное значение поля в металлах $F \sim 10^{-6}$ В/см, тогда из (4.214) получим $t_0 \sim 1$ с, что намного порядков больше времени свободного пробега в самых чистых образцах. Поэтому периодичность движения электронов в электрическом поле в металлах будет полностью искажаться столкновениями, и можно с огромной точностью считать ускорение электрона постоянным (в полупроводниках эти осцилляции плотности тока, возможно, могли бы наблюдаться).

4.3.2. Зинеровский пробой

Оценим теперь роль отброшенной правой части (4.205), описывающей межзонные переходы (пробой Зинера, 1934). Перепишем для этого (4.205) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \alpha \left(k + \frac{eF}{\hbar} t, \xi | t \right) &= \frac{ieF}{\hbar} \sum_{\xi' \neq \xi} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [E(k\xi) - E(k\xi')] t \right\} \times \\ &\times \int dr u_{k\xi}^*(r) \nabla_k u_{k\xi'}(r) \alpha(k\xi' | t). \end{aligned} \quad (4.215)$$

Делая замену $k \rightarrow k(t)$ и интегрируя по t , получим

$$\begin{aligned} \alpha(k\xi | t) &= \frac{ieF}{\hbar} \int_0^t d\tau \sum_{\xi' \neq \xi} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\int_0^\tau d\tau' [E(k(\tau')\xi) - E(k(\tau')\xi')] \right] \right\} \times \\ &\times \int dr u_{k(\tau)\xi}^*(r) \nabla_k u_{k(\tau)\xi'}(r) \alpha(k(t)\xi' | \tau). \end{aligned} \quad (4.216)$$

Здесь надо вернуться к выводу (4.203), из которого видно, что если переходить к набору состояний $k(t)$, ξ , то базисными функциями будут не $\exp \left[-\frac{i}{\hbar} E(k\xi) t \right] \psi_{k\xi}(r)$,

а $\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau E(k(\tau)\xi) \right] \psi_{k(t)\xi}(r)$ и соответственно изменится вид уравнения (4.204). Подставим теперь в правую часть (4.216) α в пренебрежении межзонными переходами (4.206) и положим, что $\alpha(k\xi | 0) = \delta_{\xi\eta}$ (т.е. при $t = 0$ электрон находился в состоянии $|k\eta\rangle$). Вероятность пробоя $w_{\eta \rightarrow \xi}$ равна $|\alpha(k\xi | +\infty)|^2$, т.е.

$$w_{\eta \rightarrow \xi} = \left| \int_0^{+\infty} d\tau \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^{+\infty} d\tau' [E(k(\tau')\xi) - E(k(\tau')\eta)] \right\} \lambda_{\xi\eta}(\tau) \right|^2, \quad (4.217)$$

где

$$\lambda_{\xi\eta}(\tau) = \frac{ieF}{\hbar} \int dr u_{k(\tau)\xi}^*(r) \nabla_k u_{k(\tau)\eta}(r)$$

— плавная функция τ по сравнению с экспонентой. Далее для простоты рассмотрим одномерную цепочку. Сделаем замену переменных $\tau \rightarrow k - \frac{eF}{\hbar} \tau$, а нижний предел интегралов (4.217) заменим на $-\infty$ (надо исключить эффекты мгновенного включения поля, так как реально оно всегда включается практически бесконечно медленно по

сравнению с атомным масштабом времени; тогда от момента включения ничего не зависит и можно выбрать его в бесконечном прошлом), в результате получим

$$w_{\eta \rightarrow \xi} = \left| \frac{\hbar}{eF} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \tilde{\lambda}_{\xi\eta}(k) \exp \left[\frac{i}{eF} \int_{-\infty}^k dk' (E(k'\xi) - E(k'\eta)) \right] \right|^2 \quad (4.218)$$

$\left(\lambda_{\xi\eta}(\tau) \equiv \tilde{\lambda}_{\xi\eta} \left(\frac{eF}{\hbar} \tau \right) \right)$. Подынтегральное выражение в (4.218) содержит быстро осциллирующий при $F \rightarrow 0$ множитель, и, следовательно, интеграл может быть вычислен по методу перевала¹ (для вычисления вероятностей перехода в квантовой ме-

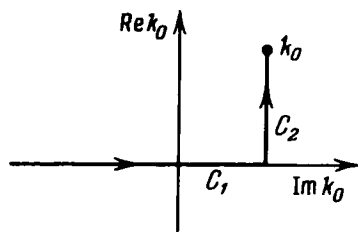


Рис. 4.25. Путь интегрирования для вычисления интеграла (4.220).

ханике он применен Ландау, 1932). Основной вклад в интеграл вносит точка k_0 , в которой производная фазы осциллирующей функции по k равна нулю

$$E(k_0\xi) = E(k_0\eta) \quad (4.219)$$

(Вблизи k_0 фаза меняется плавно, а вдали от k_0 — очень быстро, подынтегральное выражение при этом хаотически меняет знак и в среднем равно нулю.) Но таких вещественных значений k_0 нет (исключая случай вырождения, которым мы не будем заниматься), и, как можно показать, при этом $w_{\eta \rightarrow \xi}$ стремится к нулю при $F \rightarrow 0$ быстрее, чем любая степень F (см. цитированную монографию Федорюка). В случае, если точка k_0 лежит в комплексной плоскости, а функции $E(k\xi)$, $\lambda_{\xi\eta}(k)$ обладают "хорошими" аналитическими свойствами, можно деформировать контур интегрирования (вещественная ось) так, чтобы он проходил через точку k_0 . Можно показать, что в этом случае именно в k_0 будет достигаться максимум подынтегрального выражения на контуре и с точностью до предэкспоненциальных множителей

$$w_{\eta \rightarrow \xi} \sim \left| \exp \left[\frac{i}{|e|F} \int_C dk (E(k, \xi) - E(k, \eta)) \right] \right|^2 \sim \exp \left[- \frac{2}{|e|F} \int_0^{\kappa_0} d\kappa (E(\tilde{k} + i\kappa, \xi) - E(\tilde{k} + i\kappa, \eta)) \right], \quad (4.220)$$

где контур C изображен на рис. 4.25; мы учли, что

$$\left| \exp \left[\frac{i}{|e|F} \int_{C_1} dk (E(k\xi) - E(k\eta)) \right] \right|^2 = 1,$$

и введены обозначения $\kappa_0 = \text{Im } k_0$, $\tilde{k} = \text{Re } k_0$. Вероятность пробоя особенно велика вблизи границы зоны Бриллюэна. В приближении слабой связи (см. (4.185))

$$E(k\xi) - E(k\eta) = [(E(k+q) - E(k+q'))^2 + 4 |V_{q-q'}|^2]^{1/2} = [(2\pi\hbar^2/md)^2 (k + \pi/d)^2 + \Delta^2]^{1/2}, \quad (4.221)$$

где выбрано $q = 0$, $q' = 2\pi/d$, $k = -\pi/d$ и введено обозначение $2 |V_{q-q'}| = \Delta$ для энер-

¹ См. Федорюк М.В. Метод перевала. — М.: Наука, 1977, а также Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974, §§ 51 — 53.

гетической щели между полосами Из (4.221) следует

$$k_0 = -\pi/d + imd\Delta/2\pi\hbar^2,$$

$$w \sim \exp \left[-(2/|e|F) \int_0^{md\Delta/2\pi\hbar^2} d\kappa (\Delta^2 - (2\pi^2\hbar^2/md^2)^2 \kappa^2)^{1/2} \right] \sim \\ \sim \exp(-md\Delta^2/4|e|F\hbar^2). \quad (4.222)$$

Таким образом, вероятность межзонных переходов действительно пренебрежимо мала при

$$F \lesssim md\Delta^2/4|e|\hbar^2. \quad (4.223)$$

§ 4.4. Критерий металл — полупроводник

4.4.1. Носители тока в металлах и полупроводниках

До сих пор в этой главе рассматривались свойства одноэлектронных состояний, в то время как для описания свойств твердых тел даже в рамках зонной модели надо учесть многочастичные эффекты. В простейшем приближении полностью пренебрегают динамическим взаимодействием электронов, учитывая лишь статистическую корреляцию, обусловленную принципом Паули и описываемую функцией Ферми — Дирака (3.28) (границы применимости этого обсуждаются ниже; фактически это одна из центральных проблем всей теории конденсированных сред). При этом теплоемкость, парамагнетизм и т.д. определяются, как и в теории электронного газа (см. гл. 3), но с "зонной" плотностью состояний (мы не будем обсуждать ее свойства, ибо общее рассмотрение гл. 2 для фононов почти полностью переносится и на электронные состояния)¹. Решающее значение для критерия металл — неметалл имеют электрические свойства (см. гл. 3): в металлах в основном состоянии ($T = 0$ К) есть свободные электроны, в неметаллах их там нет. Свободные электроны и ускоряются слабым электрическим полем, в котором можно пренебречь межзонными переходами, вероятность которых по (4.222) экспоненциально мала, и заменить $k(t)$ на k в (4.211). Если электроны не взаимодействуют, то для ускорения их всех (равного производной по времени от полного тока) находим

$$W_i = \sum_{k\xi} a_i(k\xi) \overline{n(k\xi)} = \sum_j \sum_{k\xi} m_{ij}^{-1}(k\xi) \overline{n(k\xi)} eF_j; \quad (4.224)$$

суммирование по k ведется по первой зоне. При $T = 0$ К $\overline{n(k\xi)}$ удовлетворяет графику рис. 3.6. Если для некоторого ξ_0 $E(k\xi_0) \leq E_F$ для всех k , эта зона не даст вклада в (4.224), так как

$$\sum_k m_{ij}^{-1}(k\xi) = 0. \quad (4.225)$$

Это можно доказать, подставляя (4.135) в (4.212); при этом член с $R_m = 0$ выпадает, а при $R_m \neq 0$

$$\sum_k \exp(ikR_m) = 0. \quad (4.226)$$

¹ Подробнее см. Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. Электронная теория металлов. — М.: Наука, 1971.

Формулу (4.226) можно доказать так:

$$\begin{aligned}\sum_k \exp(ikR_m) &= -R_m^{-2} \sum_k \Delta_k \exp(ikR_m) = \\ &= -R_m^{-2} V_0 \int_{BZ} \frac{dk}{(2\pi)^3} \Delta_k \exp(ikR_m) = \\ &= -R_m^{-2} V_0 \int \frac{dS_k}{(2\pi)^3} \nabla_k \exp(ikR_m) = \\ &= -iR_m R_m^{-2} V_0 \int \frac{dS_k}{(2\pi)^3} \exp(ikR_m) = 0.\end{aligned}$$

Здесь BZ обозначает первую зону Бриллюэна, $\int dS_k$ берется по ее границе, dS_k — элемент площади в k -пространстве, умноженный на вектор единичной нормали. При переходе от объемного интеграла к поверхностному использовалась теорема Остроградского — Гаусса; последний интеграл равен нулю, ибо на противоположных гранях зоны 1,2

$$dS_{k_1} = -dS_{k_2}, \quad \exp(ik_1 R_m) = \exp[i(k_2 + b_g^*) R_m] = \exp(ik_2 R_m).$$

Итак, электроны полностью заполненных или пустых зон не ускоряются электрическим полем. Это очень наглядно интерпретируется. Полный ток электронов ζ -й зоны в пренебрежении зинеровским пробоем равен

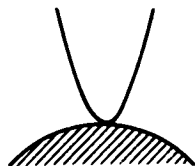
$$j_\zeta = e \sum_k \mathbf{v}\left(\mathbf{k} + \frac{e\mathbf{F}}{\hbar} t, \zeta\right) \overline{n(\mathbf{k}, \zeta)} = e \sum_k \mathbf{v}(\mathbf{k}, \zeta) \overline{n\left(\mathbf{k} - \frac{e\mathbf{F}}{\hbar} t, \zeta\right)}. \quad (4.227)$$

(см. (4.210)). Электрическое поле вызывает как бы вращение функции распределения в k -пространстве: $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - e\mathbf{F}t/\hbar$ с последующим приведением к первой зоне. Если $n(\mathbf{k}\zeta) = 1$, j_ζ не будет зависеть от t ; в начальный момент времени он равен нулю по соображениям симметрии: $E(\mathbf{k}\zeta) = E(-\mathbf{k}\zeta)$, откуда $\mathbf{v}(\mathbf{k}\zeta) = -\mathbf{v}(-\mathbf{k}\zeta)$, следовательно, $j_\zeta(t) \equiv 0$.

Итак, в зонной теории твердое тело — металл, только если некоторые полосы энергий частично заполнены. Например, металлом должен быть любой кристалл, содержащий нечетное число электронов на элементарную ячейку. Действительно, полное число состояний в зоне четно, ибо имеется двукратное спиновое вырождение (для динамически невзаимодействующих электронов их энергия не зависит от спина, см. (4.119)), а число электронов нечетно, поэтому одна или несколько полос будут заполнены частично. Например, если считать, что $3s$ -состояния Na образуют полосу энергий (в духе задачи п. 4.1.3), она заполняется ровно наполовину. С другой стороны, твердый водород (по крайней мере, при не слишком высоких давлениях) — не металл. На один атом водорода приходится один электрон, но энергетически выгоднее образоваться молекулам H_2 , при этом атомы водорода занимают заведомо не эквивалентные позиции (расстояние между атомами в молекуле много меньше, чем расстояния между последними), и число электронов на элементарную ячейку оказывается четным. Напротив того, число электронов, скажем, в Ca четно, тем не менее твердый Ca — металл. Это означает, что некоторые энергетические полосы перекрываются и заполняются только частично.

Критерий металл – неметалл в зонной модели, по А. Вильсону¹, объясняет массу опытных фактов и служит основой для рассмотрения практически всех свойств твердых тел. Однако здесь возникает ряд вопросов, связанных с обобщением этого критерия на некристаллические конденсированные состояния (жидкая ртуть – металл, а вода – нет) и с учетом межэлектронного взаимодействия (например, опыт убедительно показывает, что в большинстве РЗМ 4f-электроны не участвуют в проводимости, хотя 4f-зона заполнена лишь частично; оказывается, что связано с их сильным

Рис. 4.26. Схема бесщелевого энергетического спектра полупроводника.



кулоновским отталкиванием и очень узкой 4f-полосой). Хотя формально эти вопросы выходят за рамки зонной теории, мы кратко рассмотрим их ниже, в силу их исключительной важности.

Неметаллы разделяют на изоляторы (диэлектрики) и полупроводники (хотя это не имеет глубокого физического смысла и довольно условно, см. также § 1.7, п. II). Вещества, у которых в основном состоянии энергетическая щель G между последней заполненной полосой (*валентной*) и первой незаполненной (*полосой проводимости*) не более $1 \div 2$ эВ, называются полупроводниками, при $G \gtrsim 2$ эВ – изоляторами. Особо следует отметить случай бесщелевых полупроводников (серое олово, HgTe, HgSe и др.), у которых полосы проводимости и валентная касаются в одной точке, определяемой свойствами симметрии кристалла (рис. 4.26). В основном состоянии это неметаллы, ибо они не имеют частично заполненных полос. Однако их спектр энергий вблизи основного состояния непрерывен, как у металлов.

Оценим зависимость числа носителей тока от температуры в чистых (*собственных*) полупроводниках. Для этого определим их химический потенциал ξ . Будем отсчитывать энергии E от потолка валентной полосы. Число термически возбужденных электронов в полосе проводимости при T равно

$$N_e = \int_0^{D_e} dE g_e(E) [\exp((E - \xi + G)/k_B T) + 1]^{-1}, \quad (4.228)$$

где D_e – ширина полосы, $g_e(E)$ – плотность состояний в ней. Предполагая, что

$$G - \xi \gg k_B T, \quad (4.229)$$

находим

$$N_e \approx \exp((\xi - G)/k_B T) \int_0^{D_e} dE g_e(E) \exp(-E/k_B T), \quad (4.230)$$

Аналогично число возникших в валентной полосе незанятых состояний

¹ См. Wilson A. H. – Proc. Roy. Soc., 1931, v. A 133, p. 458.

(дырок) равно

$$N_h \approx \exp(-\zeta/k_B T) \int_0^{D_e} dE g_h(E) \exp(-E/k_B T), \quad (4.231)$$

где D_h — ширина, $g_h(E)$ — плотность состояний валентной полосы и предполагается, что

$$\zeta \gg k_B T. \quad (4.232)$$

В собственном полупроводнике, очевидно,

$$N_e = N_h. \quad (4.233)$$

Как уже отмечалось для фононов в § 2.3, можно утверждать, что вблизи края полосы в трехмерном случае

$$g_e(E) = A_e E^{1/2}, \quad g_h(E) = A_h E^{1/2}, \quad E \ll D_e, D_h. \quad (4.234)$$

При $k_B T \ll D_e, D_h$ основной вклад в интегралы в (4.230), (4.231) вносят как раз малые E . Подставляя (4.234) в (4.230) и (4.231), находим из (4.233)

$$\zeta \approx G/2 + (k_B T/2) \ln(A_h/A_e). \quad (4.235)$$

Условия (4.229) и (4.232), очевидно, выполняются при $\zeta \sim 1$ эВ и $G \sim 1$ эВ и разумной температуре. Подставим теперь (4.225) в (4.230):

$$\begin{aligned} N_e = N_h &= \exp(-G/2k_B T) (A_h A_e)^{1/2} \int_0^{D_e} dE E^{1/2} \exp(-E/k_B T) = \\ &= \exp(-G/2k_B T) (A_h A_e)^{1/2} (k_B T)^{3/2} \times \\ &\times \int_0^{D_e/k_B T} dx x^{1/2} e^{-x} \approx \\ &\approx (\pi A_h A_e / 4)^{1/2} (k_B T)^{3/2} \exp(-G/2k_B T), \quad D_e/k_B T \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (4.236)$$

Формула (4.236) дает зависимость числа носителей тока от температуры для собственных полупроводников. Электрические свойства реальных полупроводников определяются, однако, в основном примесями.

Если внедрить, скажем, в кристалл Ge атом As, произойдет следующее. Атом Ge четырехвалентен, поэтому в его кристалле (решетка типа алмаз, см. рис. 1.21) каждый узел имеет четыре ближайших соседа. У атома As пять валентных электронов, сравнительно слабо связанных с ядром. Если атом As замещает в решетке атом Ge, четыре электрона идут на образование валентных связей (см. рис. 1.30), а пятый может стать практически свободным. Это происходит по следующей причине. Радиус связанного состояния электрона и положительного заряда $|e|$ в вакууме порядка $\hbar^2/m e^2$, энергия связи, как известно, равна $\Delta E = m e^4 / 2 \hbar^2 \approx 13,5$ эВ. В среде взаимодействие зарядов ослабляется в ϵ раз: $e^2 \rightarrow e^2/\epsilon$, где ϵ — статическая диэлектрическая постоянная, а массу m надо заменить эффективной m^* . При этом радиус связанного состояния будет

$$a \sim \hbar^2 \epsilon / m^* e^2 \equiv (\epsilon m / m^*) (\hbar^2 / m e^2) \approx 0,5 \epsilon m / m^* \text{ \AA}, \quad (4.237)$$

а энергия связи

$$\Delta E = (m^* / m \epsilon^2) (m e^4 / 2 \hbar^2) \approx 13,5 m^* / m \epsilon^2 \text{ эВ}. \quad (4.238)$$

Для полупроводников ϵ довольно велика, $\epsilon \sim 10$. Это связано с малостью G ; когда $G = 0$, система становится металлом, и $\epsilon = \infty$. Как увидим в 4.5.6, малость G приводит также к малости m^*/m . В результате a может достигать величины порядка десятков межатомных расстояний (именно это и позволяет описывать влияние среды макроскопической, т.е. усредненной, величиной ϵ), а энергия связи, например для примеси As в Ge, ослабляется по сравнению с потенциалом ионизации As в вакууме с 9,8 эВ до 0,013 эВ. Такие "мелкие" связанные состояния легко разрушаются тепловым движением уже при $T \approx 100$ К.

Примеси, "поставляющие" электроны, называются *донорами*. Аналогично можно рассмотреть какую-либо трехвалентную примесь в Ge, поставляющую дырки в валентную зону (см. рис. 1.30). Такие примеси называются *акцепторами*.

Ниже мы будем возвращаться к некоторым принципиальным положениям теории полупроводников (см. 4.4.4 и 4.4.5 и др.). Для более детального знакомства с этим разделом теории твердого тела можно рекомендовать большое число специальных курсов и монографий¹.

4.4.2. Пайерлсовский переход

До сих пор решетка считалась жесткой, а электроны — невзаимодействующими. Оба эти предположения, лежащие в основе зонной модели, могут приводить к серьезным ошибкам именно в основном вопросе о критерии металл — неметалл. Остановимся здесь на чисто качественном рассмотрении некоторых важнейших моментов (подробнее см. гл. 5). Откажемся сперва от предположения жесткой решетки (электроны по-прежнему считаем невзаимодействующими). Рассмотрим случай линейной цепочки с одной полузаполненной полосой энергий (рис. 4.27, а). Так как в одномерном случае на интервал значений Δk квазиволнового вектора k приходится $(Nd/2\pi) \Delta k$ состояний, где d — период решетки (см. гл. 2), в полузаполненном случае заняты состояния с $k \leq \pi/2d$ (рис. 4.27, а). Рассмотрим малое искажение цепочки, когда атомы через один слегка смещаются из остальных положений равновесия. Тогда период решетки уже не d , а $2d$ (рис. 4.27, б), и на новых границах зоны Бриллюэна происходит разрыв спектра (см. § 4.1 и 4.2.5). При этом энергия всех занятых состояний слегка понижается, а всех свободных — повышается (рис. 4.27, б), что приводит к выигрышу полной зонной энергии электронов в цепочке, а следовательно, к понижению полной энергии одномерного кристалла (см. цитированную монографию Пайерлса, гл. 5). Вообще такое искажение может привести и к повышению энергии электронов осотов, которая, однако, в металлах мала по сравнению с энергией металлической связи, определяемой электронами проводимости.

Итак, искажение привело к появлению энергетической щели на уровне Ферми. Поэтому металл превратился в неметалл. Ясно, что другое искажение не приведет к заметному выигрышу в энергии: ибо энергии состояний над щелью повышаются примерно на столько, на сколько понижаются энергии под щелью (см. (4.185)). Ясно, что в одномерном случае при любом заполнении зоны можно подобрать такое искажение, чтобы щель открывалась при $k = k_F$. Соответствующий период возникающей "сверхрешетки" будет

$$D = 2 \pi / 2k_F. \quad (4.239)$$

¹ См., например, Дэнли У. Введение в физику полупроводников: Пер. с англ./Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. — М.: ИЛ, 1959; Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. — М.: Наука, 1979; Цидильковский И.М. Электроны и дырки в полупроводниках (энергетический спектр и динамика). — М.: Наука, 1972; Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. — М.: Наука, 1978; Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. — М.: Наука, 1977.

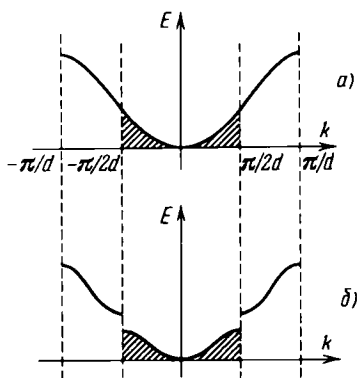


Рис. 4.27. Понижение полной энергии зонных электронов при удвоении периода решетки (переход Пайерлса): до удвоения (а); после удвоения (б).

Если D соизмеримо с d , т.е. $D = pd/q$, где p, q — целые числа, не имеющие общих делителей ($p > q$), возникающая "сверхрешетка" имеет период pd . При этом применима теорема Блоха и можно пользоваться изложенной в данной главе теорией. Если же D и d несоизмеримы, мы сталкиваемся со сложной и мало исследованной проблемой движения электрона в почти периодическом потенциале¹.

Итак, предыдущее рассмотрение (хотя и не вполне строгое) показывает, что одномерная

цепочка в основном состоянии, по-видимому, не может быть металлом. Этот вывод подтверждается опытом для некоторых квазиодномерных систем (т.е. состоящих из цепочек со слабым взаимодействием между ними), которые при низких температурах — полупроводники (со сверхструктурой (4.239)), а при повышении температуры переходят в металлы (переход Пайерлса).

В трехмерном случае, вообще говоря, невозможно искажением решетки добиться существенного понижения энергии всех занятых состояний (для этого нужно, чтобы поверхность Ферми в точности совпадала с новой границей зоны Бриллюэна). Тем не менее, если удастся вписать поверхность Ферми в границу зоны, то достигаемый за счет уменьшения зонной энергии в точках касания общий выигрыш в энергии кристалла может быть заметным. При этом может возникнуть только локальная перестройка спектра в определенных точках k -пространства и переход металл — неметалл, естественно, не происходит.

Эти качественные соображения позволяют понять эмпирическое правило Юм-Розери², относящееся к структуре некоторых упорядочивающихся сплавов (например, $\text{Cu} - \text{Zn}$). Для них характерно, что при определенных концентрациях компонент образуются определенные сверхструктуры (фазы) с правильным расположением ионов разных элементов. Согласно этому правилу, границам устойчивости различных фаз (ОЦК, ГЦК и т.п.) соответствуют вполне определенные средние концентрации электронов, весьма близкие к значениям, для которых сфера Ферми касается изнутри граничных поверхностей зоны для соответствующих структур. (Приближение сферической поверхности Ферми, отвечающее почти свободным электронам (см. п. 4.2.5), неплохо описывает многие реальные металлы). Достигаемый при этом выигрыш энергии за счет возникновения своего рода локальной щели в электронном спектре в точках касания и стабилизирует соответствующие фазы.

Изложенные выше соображения показывают, между прочим, важность вклада нецентральных сил в решеточную энергию металла (зонная энергия электронов при фиксированной структуре решетки, разумеется, непредставима в виде суммы парных энергий межзонного взаимодействия). Некоторые соединения с металлической связью по причинам, близким к изложенным выше, испытывают структурные переходы с искажением высокосимметричной первоначальной решетки. Характер этих искажений связан с видом электронного энергетического спектра.

4.4.3. Моттовский переход

Здесь мы попытаемся разобраться, насколько серьезно могло повлиять на критерий металл — неметалл пренебрежение межэлектронным взаимодействием в зонной теории. Часть межэлектронного взаимодействия можно учесть, включая его в потенциал кристалла (самосогласованное поле, см. 4.5.1). Многочастичные эффекты, несводи-

¹ См., например, Азбель М. — Phys. Rev. Lett., 1979, в. 43, р. 1954.

² Подробнее см. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ./Под ред. А.А. Гусева — М.: Физматгиз, 1963, гл. 12.

мые к такой перенормировке, называют корреляционными; именно о них и пойдет речь в этом разделе.

Рассмотрим кристалл с числом электронов, равным числу узлов. По зонной теории основное состояние такой многоэлектронной системы — металлическое и представляет собой наполовину заполненную полосу энергий, причем в каждом орбитальном (блоховском) состоянии находятся два электрона с антипараллельными спинами (исключим для простоты случай перекрытия полос). Вероятность обнаружить на некотором узле кристалла электрон со спином, направленным вверх, равна $1/2$, со спином, направленным вниз, — такая же, следовательно, вероятность обнаружить на некотором узле два электрона с противоположно направленными спинами равна $1/4$. Такое состояние, безусловно, выгодно с точки зрения выигрыша зонной (кинетической) энергии, так как заполнены наинизшие одноэлектронные состояния, однако большая доля дважды занятых узлов приводит к проигрышу в энергии электрического отталкивания электронов по сравнению с так называемым гомеополярным состоянием, когда на каждом узле сидит один электрон. С другой стороны, в этом состоянии электрон локализован в малом объеме, что, согласно соотношению неопределенности, приводит к большой флуктуации импульса и проигрышу в кинетической энергии.

Обозначим характерную энергию кулоновского отталкивания через U , а ширину полосы, т.е. характерную кинетическую энергию электронов, через W . Приведенные выше рассуждения показывают, что при $U \ll W$ взаимодействие будет приводить лишь к каким-то малым поправкам к зонной теории, но зато при $U \gtrsim W$ основное состояние радикально меняется, и каждый электрон локализован на своем узле. Ясно, что такое состояние будет непроводящим. (Строгого доказательства, впрочем, не существует до сих пор). С другой стороны, в одномерном случае металлическое состояние оказывается нестабильным при сколь угодно малых U (Либ Е. и Ву Ф., 1968). Значит, где-то при $U \sim W$ будет происходить *переход металл — неметалл* (Н.Ф. Мотт, 1949) — плавный или резкий, все еще не выяснено окончательно.

Таким образом, в узких полосах энергий движение электронов резко отличается от предсказанного зонной теорией. Реально настолько узкие частично заполненные полосы могут формироваться только из d - или f -состояний. Классическими примерами веществ, которые должны быть металлами по зонной теории, а на самом деле не бывают ими из-за корреляции¹, являются некоторые окислы переходных металлов типа NiO. Такие вещества называют моттовскими изоляторами, а переход металл — полупроводник, обусловленный корреляцией, — моттовским переходом. Теория этого перехода пока не построена в сколько-нибудь полном виде; некоторые связанные с этим вопросы мы обсудим ниже.

4.4.4. Неупорядоченные системы

Рассмотрим, наконец, к чему приводит отказ от еще одного фундаментального предположения зонной теории — от строгой пространственной периодичности и, как следствие, от теоремы Блоха. Из опыта известно, что жидкие металлы по своим электронным свойствам мало отличаются от кристаллических. Это явление было качественно объяснено Шубиным С.П.², согласно которому для того, чтобы обычные представления квантовой теории твердых тел были применены к системам без пространственной периодичности, надо выполнить два условия: во-первых, должны существовать токовые стационарные состояния и, во-вторых, рассеяние на флуктуациях потенциала в системе должно быть не очень сильным, чтобы время жизни электрона в стационарном состоянии было много больше, чем время столкновения (более точно это условие формулируется сейчас так: длина свободного пробега должна быть велика по сравнению с длиной волны электрона). Первое условие выполняется в трехмерном случае всегда, если сам потенциал достаточно мал. Для доказательства достаточно применить теорию возмущения для непрерывного спектра³. Волновая

¹ Подробнее см. Мотт Н.Ф. Переходы металл — изолятор: Пер. с англ./Под ред. С.В. Вонсовского. — М.: Наука, 1979, а также Свирский М.С., Вонсовский С.В. — ФММ, 1957, т. 4, с. 392.

² См. Шубин С.П. — ЖЭТФ, 1933, т. 3, с. 461.

³ См. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1974, § 45.

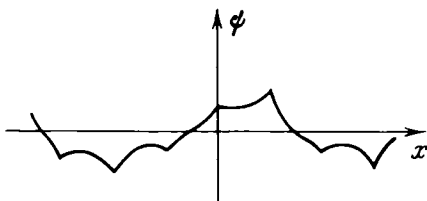


Рис. 4.28. Вид волновой функции $\psi(x)$ при сильном беспорядке.

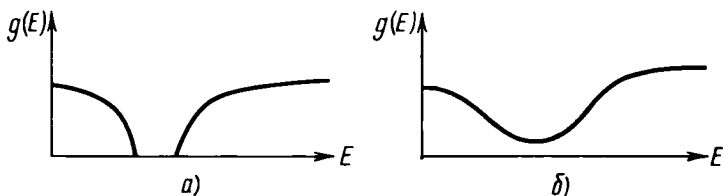


Рис. 4.29. К образованию "псевдощели". Плотность состояний в энергетических полосах в зависимости от энергии: при наличии щели (а); при наличии псевдощели (б).

функция в слабом потенциале имеет вид плоской волны с малыми добавками, и, следовательно, соответствующее состояние является токовым. Подчеркнем, что в одно- и двумерном случаях эта поправка, найденная из теории возмущений, расходится и можно ожидать радикальной перестройки состояний даже в слабом потенциале.

Вопрос о том, почему в жидких металлах (и вообще в металлах) потенциал можно считать слабым, будет обсуждаться ниже (см. 4.5.4). Ясно, что малость потенциала обесценил и выполнение второго условия.

Перейдем теперь к рассмотрению случая, когда второе условие нарушается, т.е. длина свободного пробега сравнима с длиной волны электрона (в металлах — с межатомным расстоянием). При этом волновые функции электронов $\psi(x)$ на соседних узлах будут полностью нескоррелированными (рис. 4.28). Андерсон Ф. (1958) показал, что при сильной разупорядоченности электроны оказываются локализованными в некоторой области пространства, а их состояния, следовательно, являются бестоковыми.

Рассмотрим жидкий или аморфный полупроводник. В кристаллическом полупроводнике плотность состояний имеет вид, изображенный на рис. 4.29, а с наличием энергетической щели. В неупорядоченной системе энергия электрона на узле флуктуирует в зависимости от окружения, и за счет этого края зон размываются. Формируется так называемая *псевдощель* (рис. 4.29, б). Состояния в центре псевдощели образуются небольшим числом узлов, так как требуют больших, поэтому маловероятных, флуктуаций энергии. Расстояние между такими центрами в среднем велико, волновые функции сидящих на них электронов не перекрываются, поэтому состояния с энергией, лежащей в центре псевдощели, могут быть локализованными, а состояния по ее краям близки, в каком-то смысле, к обычным зонным состояниям. Существуют критические значения энергии, отделяющие локализованные состояния от токовых (они называются *порогами подвижности*), и если при изменении концентрации электронов или под действием высокого давления произойдет переход уровня Ферми через порог подвижности, изолятор (полупроводник) превратится в металл или наоборот. Такой переход называется *андерсоновским*¹.

На этом мы заканчиваем обсуждение "незонных" эффектов в связи с важнейшим вопросом о критерии металл — изолятор и перейдем к рассмотрению некоторых конк-

¹ Подробнее см. цитированную монографию Мотта Н.Ф., а также книгу Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: Пер. с англ./Под ред. Б.Т. Колумийца. — М.: Мир, 1974; Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.

рстных задач зонной теории, пределы применимости которой нами в определенной степени уяснены. Хотя современная теория твердых тел существенно выходит за рамки зонной модели, но тем не менее последняя имеет достаточно широкую область применимости — прежде всего для нормальных металлов и кристаллических полупроводников.

§ 4.5. Расчет электронного энергетического спектра кристаллов

4.5.1. Приближение самосогласованного поля

Выше уже отмечалось, что взаимодействие между электронами в твердых телах, вообще говоря, нельзя считать слабым (хотя бы потому, что оно не слабо в атомах, составляющих твердое тело). Поэтому при любом расчете спектра энергий реального твердого тела, претендующем хотя бы на качественное согласие с опытом, учет межэлектронного взаимодействия необходим. С другой стороны, из-за большой сложности многочастотной задачи какие-то результаты можно получить, лишь сохранив формально схему зонной модели, построив уравнение Шредингера для одноэлектронной волновой функции, лишь частично учитывающее эффекты кулоновского отталкивания¹.

Рассмотрим многоэлектронное уравнение Шредингера для кристалла (см. (1.65)), сделав в нем замены

$$G(R_i, r_j) \rightarrow V_n(r_j) \text{ и } W(r_j, r_{j'}) \rightarrow e^2 / |r_j - r_{j'}|.$$

Возможность рассматривать ядра "замороженными" интуитивно кажется очевидной (см. § 1.8). Однако строгое обоснование этого (адиабатического) приближения весьма трудно. Этот вопрос подробнее рассмотрен в гл. 5. Уравнение (1.65) эквивалентно условию экстремума функционала $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$ при заданной нормировке волновой функции:

$$\delta \sum_{\substack{\sigma_1 = \pm 1/2, \dots \\ \sigma_N = \pm 1/2}} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) \times \\ \times (\hat{\mathcal{H}} - E) \Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = 0, \quad (4.240)$$

$$\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N)|^2 = 1,$$

где δ — символ вариации. Варьируя $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle$ по Ψ^* , получаем уравнение Шредингера. E играет роль неопределенного множителя Лагранжа. По принципу Паули волновая функция Ψ антисимметрична относительно перестановок координат и спинов любых двух электронов:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \\ = -\Psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N); \quad (4.241)$$

здесь введено обозначение $q_i \equiv (\mathbf{r}_i \sigma_i)$. Для невзаимодействующих частиц $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ имеет вид определителя из одноэлектронных

¹ Здесь изложение близко к книге Бете Г. Квантовая механика: Пер. с англ./Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир, 1965.

функций $\psi_\nu(q)$:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(q_1) & \dots & \psi_{\nu_1}(q_N) \\ \psi_{\nu_2}(q_1) & \dots & \psi_{\nu_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\nu_N}(q_1) & \dots & \psi_{\nu_N}(q_N) \end{vmatrix} =$$

$$= (N!)^{-1/2} \sum_{\hat{\mathcal{P}}} \epsilon_{\hat{\mathcal{P}}} \hat{\mathcal{P}} \psi_{\nu_1}(q_1) \dots \psi_{\nu_N}(q_N), \quad (4.242)$$

где ν_i — квантовые числа занятых электронных состояний, $\hat{\mathcal{P}}$ — перестановка индексов $\nu_1, \dots, \nu_N$, величина $\epsilon_{\hat{\mathcal{P}}} = \pm 1$ в зависимости от четности перестановки.

Воспользуемся прямым вариационным методом, т.е. ищем экстремум функционала под знаком вариации в (4.240) на классе функций вида (4.242), где $\psi_\nu(q)$ — некоторые пробные функции. Это даст наилучшее (в смысле вариационного принципа) квазиодноэлектронное приближение Хартри — Фока (или самосогласованного поля). Вычислим сначала интеграл нормировки

$$\int dq_1 \dots dq_N |\Psi(q_1 \dots q_N)|^2 = (N!)^{-1} \times$$

$$\times \sum_{\hat{\mathcal{P}}, \hat{\mathcal{P}}'} \epsilon_{\hat{\mathcal{P}}} \epsilon_{\hat{\mathcal{P}}'} \int dq_1 \dots dq_N [\hat{\mathcal{P}}' \psi_{\nu_1}^*(q_1) \dots$$

$$\dots \psi_{\nu_N}^*(q_N)] [\hat{\mathcal{P}} \psi_{\nu_1}(q_1) \dots \psi_{\nu_N}(q_N)], \quad (4.243)$$

где $\int dq_1 \equiv \sum_{\sigma_1} \int d\mathbf{r}_1$. Потребуем выполнения дополнительных условий

$$\int dq \psi_\nu^*(q) \psi_{\nu'}(q) = \delta_{\nu\nu'}. \quad (4.244)$$

Тогда в (4.242) дают вклады только члены с $\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathcal{P}}'$, и все они равны единице. Число различных перестановок $\hat{\mathcal{P}}$ равно $N!$, следовательно, (4.243) равен единице автоматически. Вычислим теперь функционал $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$. Для примера рассмотрим наиболее сложный член

$$\langle \Psi | \frac{1}{2} \sum'_{ij} | \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j |^{-1} | \Psi \rangle = N! \sum_{\hat{\mathcal{P}}, \hat{\mathcal{P}}'} \epsilon_{\hat{\mathcal{P}}} \epsilon_{\hat{\mathcal{P}}'} \times$$

$$\times \int dq_1 \dots dq_N [\hat{\mathcal{P}}' \psi_{\nu_1}^*(q_1) \dots \psi_{\nu_N}^*(q_N)] \times$$

$$\times [\hat{\mathcal{P}} \psi_{\nu_1}(q_1) \dots \psi_{\nu_N}(q_N)] \frac{1}{2} \sum'_{ij} | \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j |^{-1}. \quad (4.245)$$

Выделим в (4.245) члены с q_i, q_j и проинтегрируем по остальным переменным с учетом (4.244). Вклад в (4.245) дают два набора перестановок $\hat{\mathcal{P}}' = \hat{\mathcal{P}}_i$ и $\hat{\mathcal{P}}' = \hat{\mathcal{P}}_j$, где $\hat{\mathcal{P}}_i$ отличается от $\hat{\mathcal{P}}$ перестановкой $\nu_i \leftrightarrow \nu_j$. При этом $\epsilon_{\hat{\mathcal{P}}}^2 = 1$, $\epsilon_{\hat{\mathcal{P}}} \epsilon_{\hat{\mathcal{P}}_i} = -1$, и мы имеем

$$\langle \Psi | \frac{1}{2} \sum'_{ij} | \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j |^{-1} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\nu\nu'} \int dq \, dq' \times$$

$$\times \psi_\nu^*(q) \psi_{\nu'}^*(q') | \mathbf{r} - \mathbf{r}' |^{-1} [\psi_\nu(q) \psi_{\nu'}(q') - \psi_\nu(q') \psi_{\nu'}(q)]. \quad (4.246)$$

Множитель $(N!)^{-1}$ опять сокращается из комбинаторных соображений. Аналогично получаем

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = & \sum_{\nu} \int dq \psi_{\nu}^*(q) \hat{\mathcal{H}}_0 \psi_{\nu}(q) + \\ & + (e^2/2) \sum_{\nu\nu'} \int dq dq' \psi_{\nu}^*(q) \psi_{\nu'}^*(q') |r - r'|^{-1} \times \\ & \times [\psi_{\nu}(q) \psi_{\nu'}(q') - \psi_{\nu}(q') \psi_{\nu'}(q)], \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_n(r). \end{aligned} \quad (4.247)$$

Учитывая (4.244), решаем вариационную задачу

$$\frac{\delta}{\delta \psi_{\nu}^*(q)} [\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle - \sum_{\nu\nu'} \lambda_{\nu\nu'} \int dq \psi_{\nu}^*(q) \psi_{\nu'}(q)] = 0. \quad (4.248)$$

С учетом (4.247), выполняя варьирование, получаем

$$\begin{aligned} \left[- \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_n(r) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_{is}(\mathbf{r}\sigma) - \\ - e^2 \sum_{js'\sigma'} \int d\mathbf{r}' \psi_{js'}^*(\mathbf{r}'\sigma') \psi_{is}(\mathbf{r}'\sigma') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \times \\ \times \psi_{is}(\mathbf{r}\sigma) = \sum_{js'} \lambda_{is, js'} \psi_{js'}(\mathbf{r}\sigma). \end{aligned} \quad (4.249)$$

Здесь $is = \nu, js' = \nu'$, где i, j — орбитальные квантовые числа, а ss' — спин-овые,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{js\sigma} |\psi_{js}(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (4.250)$$

— полная плотность электронов в точке $\mathbf{r}$. Мы пока учитываем возможную зависимость орбитальной части волновой функции от проекции спина (*спин-поляризованное самосогласованное поле*, или *спин-неограниченное приближение Хартри — Фока*). Произведем теперь унитарное преобразование функций $\psi_{is}(\mathbf{r}\sigma)$:

$$\tilde{\psi}_{\nu} = \sum_{\mu} c_{\nu\mu}^* \psi_{\mu}, \quad \psi_{\mu} = \sum_{\nu} c_{\nu\mu} \tilde{\psi}_{\nu}. \quad (4.251)$$

При этом

$$\sum_{\mu} \psi_{\mu}^*(q) \psi_{\mu}(q') = \sum_{\nu} \tilde{\psi}_{\nu}^*(q) \tilde{\psi}_{\nu}(q'). \quad (4.252)$$

(В силу свойств унитарности матрицы $\|c_{\nu\mu}\|$, имеем

$$\sum_{\mu} c_{\nu\mu}^* c_{\nu'\mu} = \delta_{\nu\nu'}, \quad (4.253)$$

что и позволяет получить (4.251), (4.252).) Подставляя (4.251), (4.252) в (4.249), получаем, что уравнение (4.249) сохраняет свой вид с заменой $\psi \rightarrow \tilde{\psi}$, $\lambda_{\nu\nu'} \rightarrow \sum_{\mu\mu'} c_{\mu\nu}^* \lambda_{\mu\mu'} c_{\mu'\nu'}$. В силу эрмитовости $\lambda_{\mu\mu'}$, очевидной из (4.248), существует унитарная матрица $\|c_{\mu\nu}\|$, диагонализующая $\|\lambda_{\mu\nu}\|$. Только такое представление и будем использовать. Обозначая собственные

значения матрицы $\|\lambda_{\mu\nu}\|$ через ϵ_ν и опуская знак тильды, находим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_n(r) + e^2 \int dr' \rho(r') |r - r'|^{-1} \right] \psi_{is}(r\sigma) - \\ - e^2 \sum_{js'\sigma'} \int dr' \psi_{js'}^*(r'\sigma') \psi_{is}(r'\sigma') |r - r'|^{-1} \times \\ \times \psi_{js'}(r\sigma) = \epsilon_{is} \psi_{is}(r\sigma). \quad (4.254)$$

Уравнения (4.254) называют *уравнениями Хартри – Фока*. Третий член в квадратных скобках – кулоновский потенциал, создаваемый всеми остальными электронами, действующими на данный (Д. Хартри, 1928). Последний член в левой части (4.254), называемый *обменным взаимодействием*, связан с принципом Паули и имеет чисто квантовое происхождение (В.А. Фок, 1930). Это взаимодействие нелокального характера, поэтому уравнения очень сложны и для расчета спектра энергий твердых тел пока не применяются. Прежде чем перейти к дальнейшим упрощениям, обсудим физический смысл параметров ϵ_{is} . Умножая (4.254) на $\psi_{is}^*(r\sigma)$ и интегрируя по r , суммируя по σ , найдем с учетом (4.244)

$$\epsilon_{is} = [is | is] + \sum_{js'} \{ [is, js' | is, js'] - [is, js' | js', is] \}, \quad (4.255)$$

где введены обозначения

$$[\alpha | \beta] = \int dq \psi_\alpha^*(q) \hat{\mathcal{H}}_0 \psi_\beta(q), \quad [\alpha\beta | \gamma\delta] = \\ = e^2 \int dq dq' \psi_\alpha^*(q) \psi_\beta^*(q') |r - r'|^{-1} \psi_\gamma(q) \psi_\delta(q'). \quad (4.256)$$

Величина (4.256) равна вкладу в полную энергию $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$ от членов, зависящих от координат электрона, находящегося в состоянии $|is\rangle$. Следовательно, она равна (с обратным знаком) энергии, необходимой для удаления электрона из состояния $|is\rangle$, если можно пренебречь изменением волновых функций остальных электронов при таком удалении (*теорема Купмэнса*).

Обсудим смысл сделанной оговорки¹. Удаление одного электрона приводит к относительному изменению волновых функций всех остальных на величину $\sim N^{-1}$. Так как первая вариация полной энергии по волновым функциям равна нулю, изменение энергии от вариаций ψ_{is} на величину $\sim N^{-1}$ составляет $\sim N^{-2}$, а при варьировании N функций – порядка N^{-1} , т.е. пренебрежимо мало.

Мы рассматриваем N состояний и N электронов, поэтому все состояния заполнены. Корреляционные эффекты могут приводить, однако, к частичному заполнению некоторых состояний (так обстоит дело в d -и f -металлах и многих их соединениях). В этом случае сама схема нашего рассмотрения становится сомнительной. Кроме того, $4f$ -электроны, скажем, в атоме Eu в кристалле EuO почти не чувствуют электронов на других атомах (из-за очень малого радиуса спадания волновой функции), а с другими $4f$ -электронами в том же атоме взаимодействуют очень сильно. Поэтому изменение волновой функции остальных "существенных" электронов при

¹ См., например, Харрисон У. Теория твердого тела: Пер. с англ./Под ред. Р.А. Сури-са. – М.: Мир, 1972, гл. 2, § 4.

удалении этого электрона велико. Условия применимости теоремы Купмэнса и вообще метода Хартри — Фока к соединениям d - и f -элементов не ясны. Расчетная практика, впрочем, показывает, что некоторые энергетические характеристики этих веществ, рассчитанные в каком-либо варианте приближения самосогласованного поля, неплохо согласуются с опытом¹.

Выше уже упоминалось, что уравнения Хартри — Фока сложны для проведения зонных расчетов. Определенные неудобства чисто теоретического плана связаны с тем, что сам эффективный гамильтониан зависит от номера состояния, для которого проводится расчет. Поэтому последний член в левой части (4.254) заменяется некоторым потенциалом, зависящим только от плотностей частиц с определенной проекцией спина $\rho_\sigma(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_n(r) + e^2 \int dr' \rho(r') |r - r'|^{-1} + v_{xc}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] \right] \psi_{is}(r\sigma) = \epsilon_{is} \psi_{is}(r\sigma). \quad (4.257)$$

Величина v_{xc} называется *обменно-корреляционным потенциалом*, а метод, основанный на замене обменного нелокального члена в (4.254) некоторым усредненным потенциалом, называют методом Хартри — Фока — Слэтера.

Природу обменно-корреляционного взаимодействия можно понять из условия антисимметричности волновой функции (4.241), из которого следует, что для электронов с параллельными спинами вероятность нахождения в одной точке равна нулю. Поэтому, включая одинаковым образом в самосогласованное поле, действующее на электрон со спином, направленным вверх, потенциал, создаваемый электронами со спином, направленным вверх, и со спином, направленным вниз, мы переоцениваем кулоновскую энергию отталкивания электронов с параллельными спинами, ибо они в среднем разнесены на большие расстояния. Радиус так называемой фермидырки вокруг электрона со спином, направленным вверх, т.е. области, где нет других таких электронов, порядка $[\rho_\uparrow(r)]^{-1/3}$, а соответствующий выигрыш в кулоновской энергии — порядка $e^2 [\rho_\uparrow(r)]^{1/3}$. В так называемом $X\alpha$ — методе Слэтера используется следующее уравнение:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_n(r) + e^2 \int dr' \rho(r') |r - r'|^{-1} - 3\alpha e^2 (3\rho_\uparrow(r)/4\pi)^{1/3} \right] \psi_{i\uparrow}(r) = \epsilon_{i\uparrow} \psi_{i\uparrow}(r), \quad (4.258)$$

аналогичное для спина, направленного вниз. Здесь α — численный параметр, несколько меньший единицы. Правило выбора значений α и другие в $X\alpha$ -методе вопросы и его связь с методом Хартри — Фока см. в цитированной монографии Слэтера. После решения (4.258) для начального выбора $\rho_\uparrow, \rho_\downarrow$ далее по найденным функциям ψ_{is} строятся новые $\rho_\uparrow, \rho_\downarrow$ и т.д. до самосогласования требуемой точности. Для d -и f -элементов и их соединений в самосогласованном решении иногда $\epsilon_{i\uparrow} \neq \epsilon_{i\downarrow}$, $\rho_\uparrow \neq \rho_\downarrow$, что указывает на сущест-

¹ Детально с этими вопросами можно ознакомиться в монографии Слэтера Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел: Пер. с англ./ Под ред. С.В. Вонсовского и А.К. Чиркова. — М.: Мир, 1978, в ней содержится исключительно подробная библиография.

вание магнитных моментов и какого-то магнитного упорядочения, которые здесь не рассматриваются. Ограничимся системой с $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow} = \rho/2$; спинные индексы у ψ_i, ϵ_i будем опускать. В этом случае (он именуется *спин-ограниченным*)

$$v_{xc}[\rho(r)] = -^{3/2} \alpha e^2 (3\rho(r)/\pi)^{1/3}. \quad (4.259)$$

Основной недостаток $X\alpha$ -метода — это пренебрежение корреляцией электронов с антипараллельными спинами. К настоящему времени предложено много более сложных и точных выражений для обменно-корреляционного потенциала¹, их мы не рассматриваем, ибо они требуют применения теории многих частиц.

4.5.2. Решение уравнения Шредингера: постановка задачи. Метод ячеек

Перейдем теперь к вопросу о практических методах решения уравнения Шредингера (4.119) при заданном потенциале. По теореме Блоха (4.125) для восстановления вида волновой функции $\psi_{k\zeta}(r)$ всюду достаточно ее знать в любой элементарной ячейке кристалла. Ее выбирают в наиболее симметричном виде — *ячейки Вигнера — Зейтца*, строящейся в прямой решетке подобно первой зоне Бриллюэна в обратной (см. 4.2.2). Границы этой ячейки r_s задаются, по аналогии с (4.134), уравнениями

$$r_s R_i = \pm \frac{1}{2} |R_i|^2, \quad (4.260)$$

где R_i — вектор трансляций, соединяющий узел решетки Браве со всеми соседними. Волновая функция удовлетворяет теореме Блоха, если на значения ее первой производной на границе ячейки наложены граничные условия

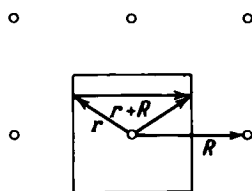
$$\begin{aligned} \psi_{k\zeta}(r+R) &= e^{ikR} \psi_{k\zeta}(r), \\ \frac{\partial \psi_{k\zeta}(r+R)}{\partial n(r+R)} &= -e^{ikR} \frac{\partial \psi_{k\zeta}(r)}{\partial n(r)}, \end{aligned} \quad (4.261)$$

где $r, r+R$ принадлежат противоположным граням ячейки, R — соединяющий их вектор трансляции (рис. 4.30), $\partial/\partial n$ — производная по нормали к поверхности ячейки, причем $n(r+R) = -n(r)$. Уравнение Шредингера второго порядка, поэтому достаточно граничных условий только для $\psi_{k\zeta}$ и $\partial \psi_{k\zeta}/\partial n$, для высших производных они будут выполняться автоматически.

Переход от уравнения Шредингера в кристалле к уравнению в ячейке является точным. В начале развития зонной теории большую роль сыграло *приближение Вигнера — Зейтца*, позволившее оценить энергию связи щелочных металлов. В нем заменена ячейка шаром, равного ей объема (с радиусом r_s), постулировано, что в этом шаре потенциал сферически симметричен, и рассмотрен случай $k=0$ (дно зоны проводимости). Тогда

¹ См., например, Gunnarson O.C., Lundqvist B.I. — Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 4274 и цитированную там литературу.

Рис. 4.30. К выводу граничных условий на поверхностях ячейки Вигнера–Зейтца.



(4.261) выполняется, если ψ зависит только от $|r|$ и удовлетворяет условию

$$\partial \psi(|r|) / \partial |r| = 0, \quad |r| = r_s. \quad (4.262)$$

Эта задача отличается от определения энергии s -состояния атома только граничным условием (4.262) вместо условия $\psi(|r|) \rightarrow 0$ при $|r| \rightarrow \infty$.

Это изменение приводит к сдвигу собственных энергий. Понижение энергии, скажем, $3s$ -уровня Na (дна $3s$ -полосы) по сравнению со свободным атомом дает оценку энергии связи на атом, а меняя r_s , т.е. фактически плотность, и исследуя изменение энергии, можно оценить сжимаемость — в неплохом согласии с опытом. Метод Вигнера — Зейтца, однако, имеет очень узкую область применимости и после появления мощных ЭВМ был вытеснен более точными, хотя и более громоздкими с вычислительной стороны методами.

Если искомую волновую функцию разложить по некоему ортонормированному набору функций, удовлетворяющих условиям (4.261), уравнение Шредингера превратится в бесконечную систему линейных алгебраических уравнений для коэффициентов разложения. Обычное приближение состоит в "обрыве" этого разложения. При этом чересчур жестким оказывается и условие ортонормированности. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Как обсуждалось в 4.5.1, уравнение Шредингера эквивалентно вариационному принципу

$$\delta \int_{\Omega} dr \psi^*(r) (\hat{\mathcal{H}} - E) \psi(r) = 0, \quad (4.263)$$

где $\hat{\mathcal{H}}$ — одночастичный гамильтониан (4.119), а интегрирование идет по ячейке Вигнера — Зейтца Ω . В соответствии с 4.5.1 считаем, что волновая функция и энергия не зависят от спина. Потенциал $V(r)$ считается независимой функцией и не варьируется. $\psi_k(r)$ можно искать как разложение по некоему конечному набору функций $\varphi_\mu(k, r)$ (не обязательно ортонормированных), удовлетворяющих условиям (4.261)

$$\psi_k(r) = \sum_{\mu} c_{\mu}(k) \varphi_{\mu}(k, r). \quad (4.264)$$

При этом коэффициенты $c_{\mu}^*(k)$, $c_{\mu}(k)$ рассматриваются как пробные параметры. Это так называемый приближенный вариационный метод Ритца — Галеркина. Естественно, он тем точнее, чем больше функций $\varphi_{\mu}(k, r)$ мы возьмем и чем удачнее их выберем. Различные методы зонных расчетов отличаются разным выбором набора $\{\varphi_{\mu}\}$. Подставим (4.264) в (4.263) и проварируем по $c_{\mu}^*(k)$ (выкладки аналогичны 4.5.1, но гораздо проще). Это даст нам систему уравнений

$$\sum_{\nu} [\mathcal{H}_{\mu\nu}(k) - E S_{\mu\nu}(k)] c_{\nu}(k) = 0, \quad (4.265)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mu\nu}(k) &= \int_{\Omega} dr \varphi_{\mu}^*(k, r) \hat{\mathcal{H}} \varphi_{\nu}(k, r), \\ S_{\mu\nu}(k) &= \int_{\Omega} dr \varphi_{\mu}^*(k, r) \varphi_{\nu}(k, r). \end{aligned} \quad (4.266)$$

Варьирование по $c_{\mu}(k)$ даст систему уравнений, отличающуюся от (4.265) только комплексным сопряжением. Условие разрешимости (4.265) имеет вид

$$\det || \mathcal{H}_{\mu\nu}(k) - ES_{\mu\nu}(k) || = 0. \quad (4.267)$$

Решая численно (4.267), мы определим спектр $E(k, \zeta)$.

4.5.3. Метод ЛКАО (приближение сильной связи)

Попробуем выбрать в качестве базисных функций волновые функции электронов в атоме $\chi_{\mu}(r)$, как это делалось в одномерной модельной задаче в 4.1.3. Они, правда, не удовлетворяют блоховским граничным условиям, но решение (4.46), полученное в модельной задаче, подсказывает нам выход из этого затруднения. Нужно ввести функции

$$\varphi_{\mu}(k, r) = N^{-1/2} \sum_p \chi_{\mu}(r - R_p) e^{ikR_p}, \quad (4.268)$$

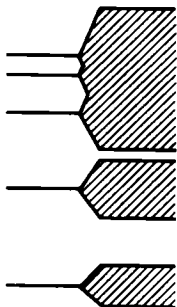
которые, как нетрудно проверить, удовлетворяют теореме Блоха, а следовательно, и граничным условиям (4.261). Функции φ_{μ} являются линейными комбинациями атомных функций, отсюда и название метода ЛКАО (линейные комбинации атомных орбиталей). Подставим (4.268) в (4.266):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mu\nu}(k) &= N^{-1} \sum_{pq} \exp[ik(-R_p + R_q)] \times \\ &\times \int_{\Omega} dr \chi_{\mu}^*(r - R_q) \hat{\mathcal{H}} \chi_{\nu}(r - R_q) = \sum_n \exp(-ikR_n) \times \\ &\times \int_{\Omega} dr \chi_{\mu}^*(r - R_n) \hat{\mathcal{H}} \chi_{\nu}(r), \\ S_{\mu\nu}(k) &= \int_{\Omega} dr \exp(-ikR_n) \chi_{\mu}^*(r - R_n) \chi_{\nu}(r). \end{aligned} \quad (4.269)$$

Мы сделали замену переменных в интеграле $r \rightarrow r - R_p$ и обозначили $R_n = R_p - R_q$.

В принципе, если взять достаточное количество базисных функций (4.268), можно получить неплохое описание спектра энергий кристалла, подставляя (4.269) в (4.267). Волновые функции непрерывного спектра атома, впрочем, в набор разложения не включаются, так что все равно система функций (4.268) — не полная, и точность метода ограничена. Ясно, что метод ЛКАО лучше воспроизводит основные состояния, в крайнем случае — d -зону, чем, скажем, состояния электронов проводимости в щелочных металлах. Это связано с тем, что состояния электронов в узких полосах, со слабым перекрытием волновых функций на разных узлах, должны существенно определяться атомными состояниями, в то время как построить из функций (4.268) обыкновенную плоскую волну, неплохо описывающую состояние электронов проводимости в металлах, очень сложно — надо

Рис. 4.31. К выводу условий применимости приближения сильной связи.



брать полный набор атомных состояний, с обязательным включением функций непрерывного спектра атома.

С другой стороны, как видно из 4.4.3, именно в узких энергетических полосах существенны эффекты корреляции, поэтому найденные волновые функции и одноэлектронные энергии следует далее подставлять в какую-то многоэлектронную модель, т.е. они связаны с наблюдаемыми величинами весьма опосредованно. Тем не менее, метод ЛКАО до сих пор используется в зонных расчетах, хотя и реже, чем некоторые более современные методы (см. ниже).

В различных модельных расчетах часто используют *приближение сильной связи*, в котором в базисе разложения по ЛКАО оставляется одна функция: один атомный уровень — одна полоса. Это приближение, строго говоря, применимо, когда ширина полосы много меньше расстояния до соседнего атомного уровня (рис. 4.31). Как модельное, оно, однако, может использоваться и в более общем случае, так как часто передает характер спектра качественно правильно. Из (4.265) получаем

$$E_{\mu}(k) = \mathcal{H}_{\mu\mu}(k)/S_{\mu\mu}(k). \quad (4.270)$$

Обычно считают $S_{\mu\mu}(k) \approx 1$, т.е. пренебрегают интегралом перекрытия атомных функций на разных узлах:

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \approx \delta_{n0}. \quad (4.271)$$

Подставляя (4.269) в (4.270), находим

$$E_{\mu}(k) = \epsilon_{\mu} + \Delta\epsilon_{\mu} + \sum_{n \neq 0} \beta_{\mu n} e^{-ikR_n}, \quad (4.272)$$

где

$$\beta_{\mu n} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \hat{\mathcal{H}} \chi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (4.273)$$

$$\epsilon_{\mu} + \Delta\epsilon_{\mu} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) = E(0)$$

через ϵ_{μ} обозначена энергия атомного уровня, а через $\Delta\epsilon_{\mu}$ — его сдвиг из-за изменения потенциала по сравнению с потенциалом атома. То, что интегрирование (4.273) ведется не по всему пространству, а по ячейке, несущественно, ибо для основных состояний радиус спадающего $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ мал по сравнению с $c r_s$. $\beta_{\mu n}$ называются *интегралами переноса*, быстро спадающими с ростом n . *Приближение ближайших соседей* состоит в том, что в (4.272) оставляют только интеграл $\beta_{\mu 1}$. Для s -состояний (только!) он, в силу соображений симметрии, зависит лишь от $|R_n|$, но не от его направления:

$$E_{\mu}(k) = E_{\mu}(0) + \beta_{\mu 1} \sum_{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}} \exp(-ikR_{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}}), \quad (4.274)$$

где суммируется по ближайшим соседям. Используя выражения для векторов трансляций в простейших решетках (ПК, ОЦК, ГЦК, см. гл. 1), получим (предоставляем произвести выкладки читателю в качестве

упражнения): для ПК

$$E_{\mu}(k) = E_{\mu}(0) + 2\beta_{\mu 1} (\cos k_x d + \cos k_y d + \cos k_z d), \quad (4.275)$$

для ГЦК

$$E_{\mu}(k) = E_{\mu}(0) + 4\beta_{\mu 1} (\cos k_x d \cos k_y d + \cos k_x d \cos k_z d + \cos k_y d \cos k_z d), \quad (4.276)$$

для ОЦК

$$E_{\mu}(k) = E_{\mu}(0) + 8\beta_{\mu 1} \cos(k_x d/2) \cos(k_y d/2) \cos(k_z d/2). \quad (4.277)$$

Здесь d — расстояние между ближайшими соседями в решетке. Из (4.277) следует, что ширина полосы в приближении ближайших соседей с координатным числом z равна.

$$\Delta E_{\mu} = 2z |\beta_{\mu 1}|. \quad (4.278)$$

Как следует из (4.135), зонная энергия точно представима в виде (4.272), если под β понимать некоторые неопределенные параметры. Можно ввести и соответствующие волновые функции, аналогичные $\varphi_{\mu}(r)$, так, чтобы выполнялось условие

$$\psi_{k\zeta}(r) = N^{-1/2} \sum_n \varphi_{n\zeta}(r) \exp(ikR_n), \quad (4.279)$$

где $\psi_{k\zeta}(r)$ — точная блоховская функция. Функции $\varphi_{n\zeta}(r)$ называются функциями Ванье. В случае узких зон они напоминают атомные функции и, во всяком случае, имеют максимум на n -м узле. Для того чтобы найти явный вид $\varphi_{n\zeta}(r)$, умножим (4.279) на $N^{-1/2} \exp(-ikR_m)$ и проинтегрируем по k по зоне Бриллюэна. Воспользовавшись (4.226), получим

$$\begin{aligned} N^{-1/2} \sum_k \psi_{k\zeta}(r) \exp(-ikR_m) &= N^{-1} \sum_n \varphi_{n\zeta}(r) \times \\ &\times \sum_k \exp[ik(R_n - R_m)] = \sum_n \varphi_{n\zeta}(r) \delta_{nm} = \varphi_{m\zeta}(r). \end{aligned} \quad (4.280)$$

В отличие от функций $\chi_{\mu}(r - R_m)$ функции Ванье строго ортонормированы:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \varphi_{m\zeta}^*(r) \varphi_{m'\zeta'}(r) &= N^{-1} \sum_{kk'} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \cdot \psi_{k\zeta}^*(r) \psi_{k'\zeta'}(r) \times \\ &\times \exp(ikR_m - ik'R_{m'}) = \\ &= N^{-1} \sum_{kk'} \exp i(kR_m - k'R_{m'}) \delta_{kk'} \delta_{\zeta\zeta'} = \\ &= \delta_{\zeta\zeta'} N^{-1} \sum_k \exp ik(R_m - R_{m'}) = \\ &= \delta_{\zeta\zeta'} \delta_{mm'}; \end{aligned} \quad (4.281)$$

блоховские функции здесь и далее считаются нормированными на ячейку

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_{k\zeta}^*(r) \psi_{k'\zeta'}(r) = \delta_{kk'} \delta_{\zeta\zeta'}. \quad (4.282)$$

Функции Ванье используются при рассмотрении квазиклассической динамики электрона, локализованных состояний, некоторых магнитных явлений и т.д.

4.5.4. Метод ОПВ ортогонализированных плоских волн. Псевдопотенциал

Выше отмечалось, что метод ЛКАО практически неприменим для описания состояний электронов проводимости в металлах. Казалось бы, для этой цели гораздо лучше подходит метод плоских волн, в котором в качестве функций базиса выбираются

$$\chi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{b}_{g\mu}^*) \mathbf{r}] / \sqrt{V_0}. \quad (4.283)$$

Функции $\chi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ удовлетворяют условиям (4.261). Разложение по набору (4.283) использовалось в (4.128). Оно удобно для доказательства различных свойств функций Блоха, но практически неприемлемо для реальных расчетов из-за очень плохой сходимости метода (нужно брать очень много функций в разложении $\psi_{\mathbf{k}\xi}(\mathbf{r})$, чтобы получить разумные результаты). Дело в том, что прежде чем мы доберемся до состояний электронов проводимости, надо воспроизвести более низко лежащие по энергии остовные состояния $\psi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, которые совершенно не похожи на плоские волны. Их гораздо удобнее искать по методу ЛКАО. К. Херринг (1940) предложил в качестве базиса разложения использовать *ортогонализированные плоские волны* (ОПВ)

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \chi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \sum_c \psi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \cdot \int_{\Omega} d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \chi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}'), \quad (4.284)$$

удовлетворяющие (4.261) и, кроме того, ортогональные всем остовным состояниям (какие именно состояния включать в остовные, в каком-то смысле вопрос удобства):

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = 0; \quad (4.285)$$

(4.285) следует непосредственно из (4.284) и из ортонормированности остовных состояний.

При разложении по функциям (4.284) остовные состояния исключаются, и мы сразу ищем состояния электронов проводимости, которые уже хорошо описываются линейной комбинацией небольшого числа ОПВ. Сходимость резко улучшается.

Метод ОПВ означает нечно большее, чем просто удачный вычислительный прием. Он привел к появлению в физике твердого тела концепции псевдопотенциала, оказавшей огромное влияние на всю теорию твердого тела¹.

Основная идея метода псевдопотенциала заключается в следующем. Во многих случаях нас интересует небольшой участок энергетического спектра вблизи энергии Ферми; только такие состояния определяют термодинамику металла, его кинетические свойства на не слишком высоких частотах, фононные спектры и т.п. (но, естественно, не оптические и рентгеновские спектры). Можно подобрать такой эффективный гамильтониан, у которого этот участок спектра совпадает с точным, а остальные нет (например, выб-

¹ См. Хейне В., Козн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала: Пер. с англ. / Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир, 1973; цитированную в 4.5.1 монографию Харрисона У., а также обзор: Займан Дж. Вычисление блоховских функций: Пер. с англ. / Под ред. М. И. Каганова. — М.: Мир, 1973, где дается глубокое обсуждение расчетных методов, затронутых нами по необходимости очень кратко.

рошены основные состояния, подобно тому как это делалось в методе ОПВ). Выбрасывание большого числа связанных состояний соответствует резкому уменьшению глубины потенциальной ямы на каждом узле. Можно ожидать, что возникший при этом эффективный потенциал (псевдопотенциал) уже будет настолько слаб, чтобы можно было его учитывать по теории возмущений. Именно возможность построения псевдопотенциала и объясняет удивительный успех приближения свободных и почти свободных электронов при описании электронов проводимости в металлах, о чем уже упоминалось в п. 4.2.5. Псевдопотенциал определен неоднозначно и может быть введен многими способами.

Укажем один из возможных способов построения псевдопотенциала. Пусть уравнение Шредингера имеет спектр $E_1, E_2, \dots$ и соответствующие собственные функции $\psi_1, \psi_2, \dots$. Нас интересуют уровни энергии, начиная с $(n+1)$ -го. Ищем ψ для $m \geq n+1$

$$\psi = \varphi - \sum_{m=1}^n \psi_m (\psi_m, \varphi), \quad (4.286)$$

где (ψ_m, φ) — скалярное произведение. При этом

$$(\psi, \psi_m) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, n, \quad (4.287)$$

ибо $(\psi_m, \psi_{m'}) = 0$ для $m \neq m' \leq n$. Подставляя (4.286) в (4.119), получим

$$\hat{\mathcal{H}} \varphi - \sum_{m=1}^n (\hat{\mathcal{H}} \psi_m) (\psi_m, \varphi) = E \varphi - \sum_{m=1}^n E \psi_m (\psi_m, \varphi)$$

или

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эф}} \varphi = E \varphi, \quad (4.288)$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эф}} = \hat{\mathcal{H}} + \sum_{m=1}^n (E - E_m) \psi_m (\psi_m, \dots) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + w, \quad (4.289)$$

w и есть псевдопотенциал. Ясно, что функции $\psi_{n+1}, \psi_{n+2}, \dots$ и соответствующие собственные значения $E_{n+1}, E_{n+2}, \dots$ могут быть получены из (4.288), ибо для ψ_m ($m > n$) второй член в (4.286), (4.289) равен нулю тождественно. Собственные значения $E_1, E_2, \dots, E_n$ мы исключим. Псевдогамильтониан (4.289) нелокален и к тому же зависит от энергии. Последнее несущественно, ибо к $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эф}}$ можно добавить произвольный член вида

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum_{m=1}^n \psi_m (f_m, \dots), \quad (4.290)$$

где f_m — любые функции координат и энергии. Это следует из того, что оператор $\hat{\mathcal{H}}'$ имеет нулевые матричные элементы между любыми двумя функциями $\psi_m, \psi_{m'}$ ($m, m' > n$), а следовательно, не влияет на энергетический спектр.

Нелокальность псевдопотенциала приводит к тому, что его матричные элементы между плоскими волнами $(k | w | k')$ зависят не только от разности $k - k'$, но и от каждого k, k' . Это обстоятельство следует иметь в виду при расчете с псевдопотенциалом по теории возмущений. Реально псевдопотенциал строится либо как-то аналитически, либо выбирают модель с несколькими подгоночными параметрами, определяемыми из одних экспериментов и используемыми затем для интерпретации большого числа других.

Мы выяснили, почему электроны проводимости в металлах можно в хорошем приближении рассматривать как свободные. Приведем принадлежащий У. Харрисону (1960) метод построения ферми-поверхностей в приближении свободных электронов, дающий, несмотря на свою простоту, хорошее согласие с опытом. Более подробно см. цитированную в 4.5.1 монографию Харрисона, а также 4.2.5.

В модели свободных электронов поверхность Ферми — это сфера радиуса k_F , величина которого определяется электронной плотностью n по формуле (3.33). Если плотность такова, что диаметр $2k_F$ больше чем минимальный "диаметр" первой зоны Бриллюэна (например, $2\pi/a$ на рис. 4.12), то сфера Ферми будет попадать частично и во вторую зону, а с дальнейшим ростом плотности в третью и т.д. Если потом перейти от схемы распространенных зон (рис. 4.12) к схеме приведенных, то получим картину многосвязных ферми-поверхностей, как это было уже показано на рис. 4.23 а, б, в. Опытное определение ферми-поверхностей (с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена и т.п.) во многих случаях дает хорошее подтверждение теоретическому предсказанию их формы по методу Харрисона.

4.5.5. Метод присоединенных плоских волн

В 1937 году Слэтер предложил очень плодотворный подход к расчету спектра энергий кристаллов, основанный на следующей идее. А центре ячейки Вигнера — Зейтца потенциал $V(r)$ в основном имеет атомный характер; вблизи границ ячейки он примерно постоянен (рис. 4.32). Примем для него такую аппроксимацию:

$$V(r) = \begin{cases} V(|r|), & |r| < r_0, \\ V_0^{MT}, & |r| > r_0, \end{cases} \quad (4.291)$$

где r_0 — радиус некоторой сферы, вписанной в ячейку Вигнера — Зейтца. Такое приближение называется МТ - приближением (от английского muffin-tin potential, что буквально означает "потенциал в виде формочки для приготовления сдобы"), а сфера — МТ-сферой, или сферой Слэтера. В выборе его, разумеется, есть некоторый произвол, однако предполагается, что он не очень сильно сказывается на результатах.

Начало отсчета энергии выбирается так, что $V_0^{MT} = 0$. Внутри МТ-сферы волновые функции можно, в силу сферической симметрии потенциала, искать в виде разложения по шаровым гармоникам $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\chi(r) = \sum_{lm} \alpha_{lm} R_l(r, E) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad r = |r|, \quad (4.292)$$

где θ, φ — полярные углы вектора r , а $R_l(r, E)$ удовлетворяет уравнению

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} - l(l+1)/r^2 \right] R_l(r, E) + (2m/\hbar^2)(E - V(r)) R_l(r, E) = 0, \quad r < r_0, \quad (4.293)$$

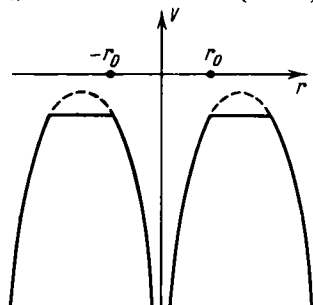


Рис. 4.32. Определение МТ-приближения.

и условию конечности при $r = 0$. Решение такой задачи существует и единственно при любом E . Волновые функции, по которым идет разложение, в методе Слэтера выбираются в виде¹

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{k}, r) = \begin{cases} V_0^{-1/2} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{b}_{g\mu}^*)r], & r > r_0 \\ V_0^{-1/2} \sum_{lm} i^l a_{lm}^{(\mu)} R_l(r, E) Y_{lm}(\theta, \varphi), & r < r_0 \end{cases} \quad (4.294)$$

(присоединенные плоские волны, ППВ). Они, очевидно, удовлетворяют блоховским граничным условиям. Коэффициенты $a_{lm}^{(\mu)}$ определяются из условия непрерывности функций φ_{μ} при $r = r_0$. Используя известное разложение плоской волны по шаровым функциям

$$\exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{b}_{g\mu}^*)r] = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{b}_{g\mu}^*|r) \times \\ \times Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}), \quad (4.295)$$

где j_l — сферические функции Бесселя, $\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}$ — полярные углы вектора $\mathbf{k} + \mathbf{b}_{g\mu}^*$, находим

$$a_{lm}^{(\mu)} = 4\pi j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{b}_{g\mu}^*|r_0) R_l^{-1}(r_0, E) Y_{lm}^*(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}). \quad (4.296)$$

Базисные функции $\varphi_{\mu}(\mathbf{k}, r)$, к сожалению, не имеют непрерывной производной. Слэтер обошел эту трудность с помощью "вариационной идеологии". Вариационный принцип (4.263) в ячейке Вигнера — Зейтца эквивалентен следующему:

$$\delta I = 0,$$

$$I = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega} d\mathbf{r} |\nabla \psi|^2 + \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - E] \psi(\mathbf{r}). \quad (4.297)$$

Для доказательства воспользуемся формулой Грина:

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} [\psi^*(\mathbf{r}) \Delta \psi(\mathbf{r}) + |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2] = \\ = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla(\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r})) = \int dS \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial n}, \quad (4.298)$$

где интегрирование ведется по границам ячейки, dS — элемент площади. В силу (4.261), как легко сообразить, интеграл в правой части (4.298) тождественно равен нулю, и функционал (4.297) совпадает с варьируемым в (4.263). Последний, однако, не имеет смысла на классе функций, не имеющих непрерывной производной, ибо для них не существует $\Delta \psi(\mathbf{r})$. Что касается функционала (4.297), то он сохраняет смысл и для пробных функций с производной, разрывной при $r = r_0$. Ищем $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в виде разложения (4.264) по функциям (4.294) так, чтобы минимизировать $I[\psi]$. Разобьем интегрирование в (4.297) на две области: $r < r_0$ и $r > r_0$. Воспользовавшись (4.298) по отношению к каждой из областей, получаем

$$I = \int_{r < r_0} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) - E \right] \psi(\mathbf{r}) +$$

¹ Напоминаем, что V_0 — объем элементарной ячейки.

$$\begin{aligned}
& + \int_{r > r_0} dr \psi^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) - E \right] \psi(r) + \\
& + r_0^2 \int d\omega \left[\psi^*(r_0, \theta, \varphi) \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial r} \right]_{r=r_0-0} - \\
& - \psi^*(r_0, \theta, \varphi) \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial r} \Big|_{r=r_0+0} \Big], \quad (4.299)
\end{aligned}$$

где $d\omega$ – элемент телесного угла. Первый член в (4.299) на классе функций (4.294) обращается в нуль, в силу (4.293), во втором можно положить $V(r) = 0$. Подставляя в (4.299) $\psi(r)$ в виде ряда (4.264) и варьируя по c_μ^* , получаем систему линейных уравнений типа (4.265) и уравнение спектра в виде (4.267). Так как у нас базис разложения зависит от энергии E , (4.267) не имеют вида обычной задачи на собственные значения. Этот недостаток компенсируется быстрой сходимостью метода, т.е. сравнительно небольшим порядком детерминанта, при котором уже получаются хорошие результаты.

Метод ППВ является идеологической основой некоторых других методов, использующих также МТ-приближение и отличающихся лишь характером схищивания решений при $r = r_0$. Большой популярностью в последнее время пользуется метод функций Грина, или метод Корринга – Кона – Ростокера (ККР), детально изложенный в цитированном обзоре Дж. Займана. Подробная библиография зонных расчетов конкретных соединений содержится в цитированной в 4.5.1 монографии Дж. Слэтера¹.

4.5.6. *кр-теория возмущений*

Все выше рассмотренные методы расчета энергетического спектра кристалла (кроме метода модельных псевдопотенциалов) используют лишь самые общие сведения о его свойствах: фактически только химический состав и кристаллическую структуру. Разумеется, при расчете делаются какие-то неконтролируемые приближения. Кроме того, все эти методы очень громоздки в вычислительном плане. По этим причинам для сравнительно простой интерпретации экспериментов очень часто и успешно используются эмпирические методы, позволяющие выразить спектр энергий через некоторые не вычисляемые, а определяемые из опыта параметры. Одним из важнейших таких методов является *кр-теория возмущений* в теории полупроводников.

Свойства последних определяются состояниями электронов вблизи дна полосы проводимости и дырок вблизи потолка валентной, ибо число носителей невелико. Таким образом, существенна только небольшая область *k*-пространства.

Предположим для определенности, что рассматриваются состояния вблизи дна полосы проводимости, которое само соответствует $k = 0$. Воспользуемся уравнением Шредингера с учетом блоховского вида

¹ Методы расчетов в зонной модели также довольно детально рассмотрены в монографии: *Каллоуэй Дж.* Теория энергетической зонной структуры: Пер. с англ. / Под ред. С. В. Вонсовского. – М.: Мир, 1969.

функций (4.126):

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) \right] u(k, r) \exp(ikr) = E u(k, r) \exp(ikr), \quad (4.300)$$

где $\hat{p} = -i\hbar \Delta$. Учитывая, что

$$\hat{p}^2 u(k, r) \exp(ikr) = \exp(ikr) [\hat{p}^2 + \hbar^2 k^2 + 2\hbar k \hat{p}] u(k, r), \quad (4.301)$$

получаем из (4.300) и (4.301)

$$\begin{aligned} [\hat{p}^2/2m + V(r) + W(\hat{p}, k)] u(k, r) &= E u(k, r), \\ W(\hat{p}, k) &= \hbar^2 k^2/2m + \hbar k \hat{p}/m. \end{aligned} \quad (4.302)$$

Предположим, что мы знаем решение (4.302) при $k=0$: собственные функции $u_\xi(0, r) \equiv \psi_{0\xi}(r)$ и спектр $E_\xi(0)$. Будем рассматривать оператор $W(\hat{p}, k)$ как возмущение. С точностью до членов второго порядка по k получаем для интересующего нас состояния $E_\eta(k)$ в предположении, что $E_\eta(0)$ невырождено¹,

$$\begin{aligned} E_\eta(k) &\approx E_\eta(0) + \hbar^2 k^2/2m + \\ &+ \sum_{\xi \neq \eta} |\langle \eta | \frac{\hbar k \hat{p}}{m} | \xi \rangle|^2 / [E_\eta(0) - E_\xi(0)]; \end{aligned} \quad (4.303)$$

здесь введено обозначение

$$\langle \eta | \hat{A} | \xi \rangle = \int dr \psi_{0\eta}^*(r) \hat{A} \psi_{0\xi}(r) \quad (4.304)$$

и учтено, что $\langle \eta | \hat{p} | \xi \rangle = \langle \xi | \hat{p} | \eta \rangle^*$. Формула (4.303) может быть представлена в виде

$$E_\eta(k) = E_\eta(0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=x,y,z} m_{ij}^{*-1} k_i k_j, \quad (4.305)$$

где

$$\begin{aligned} m_{ij}^{*-1} &= m^{-1} [\delta_{ij} + m^{-1} \sum_{\xi \neq \eta} \langle \eta | p_i | \xi \rangle \langle \xi | p_j | \eta \rangle / [E_\eta(0) - E_\xi(0)] + \\ &+ \langle \eta | p_j | \xi \rangle \langle \xi | p_i | \eta \rangle / [E_\eta(0) - E_\xi(0)]]. \end{aligned} \quad (4.306)$$

Сравнение (4.306) с (4.212) показывает, что m_{ij}^{*-1} — тензор обратных эффективных масс, определяющий ускоряющее действие электрического поля. Формула (4.306), как видно, для невырожденной зоны является точной. Она была впервые получена Зейтцем.

В полупроводниках щель G между дном полосы проводимости и потолком валентной (для простоты считаем, что он также достигается при $k=0$ — так называемая *прямая щель*) сравнительно мала. Следовательно, соответствующий вклад, скажем, в m_{xx}^{*-1} велик и положителен:

$$\Delta m_{xx}^{*-1} = (2/m^2 G) |\langle h | p_x | e \rangle|^2 \sim \hbar^2/m^2 d^2 G \gg m^{-1}, \quad (4.307)$$

где через $\langle h | p_x | e \rangle$ обозначен матричный элемент $\hat{p}_x$ между потолком

¹ Члены первого порядка по k равны нулю, так как в точке минимума $E(k)$ имеем $\partial E/\partial k = 0$. См. также Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1974; § 38.

валентной полосы и дном полосы проводимости. Если по правилу отбора он не равен тождественно нулю (при этом одна из функций — p -типа, а другая — s -типа), то он может быть оценен как $\hbar/d$, где d — период решетки. Соотношение (4.307) объясняет, почему часто в полупроводниках эффективная масса электрона, проводимости много меньше массы свободного электрона, что и использовалось в 4.4.1.

Для вырожденной полосы энергия не имеет простой параболической формы (4.305). Она находится из решения секулярного уравнения, т.е. из теории возмущений для вырожденного уровня (см. цитированную в 4.4.1 монографию Цидильковского И.М.).

§ 4.6. Зонные электроны в магнитном поле

4.6.1. Эффективный гамильтониан

Одним из важнейших способов изучения энергетических спектров кристаллов является исследование их магнитных свойств. Строгая квантовая теория влияния магнитного поля на зонные состояния несравненно сложнее, чем для электрического (см. § 4.3), и не рассматривается здесь подробно¹. Кроме того, в большинстве случаев достаточно квазиклассического приближения, к изложению которого мы и перейдем. Гамильтониан электрона в потенциальном поле $V(r)$ и постоянном магнитном поле H имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c} A(r) \right)^2 + V(r), \quad (4.308)$$

где $A(r)$ — векторный потенциал, определяемый соотношением

$$H = \text{rot } A(r). \quad (4.309)$$

Один из возможных выборов A для постоянного однородного магнитного поля H таков:

$$A = \frac{1}{2} [Hr]. \quad (4.310)$$

Гамильтониан взаимодействия с магнитным полем неограничен (он содержит члены, пропорциональные r и r^2), поэтому даже слабое поле H резко перестраивает спектр электрона (как и в случае электрического поля, см. § 4.3). Для электрического поля, однако, на возможность наблюдения эффектов перестройки жесткое ограничение накладывают столкновения (неравенство $t_0 \ll \bar{\tau}$, где t_0 — период осцилляций в электрическом поле (4.214), а $\bar{\tau}$ — время между соударениями, никогда не выполняется). В случае магнитного поля для свободных электронов аналогичное условие имеет вид

$$\omega_H \bar{\tau} \ll 1, \quad (4.311)$$

ω_H — циклотронная частота (3.108). При $H \sim 10^4$ Э $\sim 8 \cdot 10^5$ А/м $\bar{\tau} \sim 10^{-9}$ с, $\omega_H \bar{\tau} \sim 10^2$. Принципиальное различие между электрическим и

¹ Она детально изложена в работах Kohn W. — Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1460; Blount E.I. — Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1636.

магнитным полями заключается в том, что первое увеличивает кинетическую энергию электрона, а второе никакой работы над электроном не совершает и не изменяет его энергию. Поэтому в твердых телах невозможно создать очень сильное электрическое поле вследствие разогрева и разрушения образца, в то время как аналогичных ограничений для магнитного поля не существует.

Задача о строгом определении собственных функций и состояний гамильтониана (4.308) с периодическим потенциалом $V(\mathbf{r})$ крайне сложна. Она, однако, резко упрощается в случае достаточно слабых полей. Изменение энергии электрона в магнитном поле должно быть мало по сравнению с некоторой комбинацией зонных энергий. Точный критерий будет получен ниже; в большинстве случаев, впрочем, реальные магнитные поля в металлах могут считаться слабыми.

Как мы видели в § 4.3, в слабом электрическом поле вероятность межзонных переходов экспоненциально мала. Из самого вывода этого результата видно, что он не связан именно с электрическим полем, а справедлив для любого достаточно плавного и слабого возмущения. Поэтому вначале рассмотрим однозонное приближение, а затем оценим вероятность межзонных переходов ("магнитного пробоя") и тем самым оправдаем сделанное допущение. Итак, будем искать решение уравнения Шредингера¹ с гамильтонианом (4.308) в виде разложения по функциям Ванье (4.290) одной зоны (согласно (4.281), они ортонормированы и представляют собой такой же хороший базис разложения, как и блоховские функции):

$$\psi_{\zeta}(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \varphi_{m\zeta}(\mathbf{r}). \quad (4.312)$$

Функции Ванье можно представить в виде

$$\begin{aligned} \varphi_{m\zeta}(\mathbf{r}) &= N^{-1/2} \sum_k \psi_{\zeta}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_m) = \\ &= N^{-1/2} \sum_k \psi_{\zeta}(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{p}}\mathbf{R}_m\right) \varphi_{0\zeta}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4.313)$$

где $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, $\exp(-i\hat{\mathbf{p}}\mathbf{a}/\hbar) = \exp(\mathbf{a}\nabla)$ — оператор трансляции на вектор $\mathbf{a}$:

$$\exp(\mathbf{a}\nabla) f(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{a}\nabla)^n f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{a}), \quad (4.314)$$

где использовано разложение в ряд Тейлора.

В гамильтониан (4.308) входит оператор

$$\hat{\Pi} = \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} = \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{2c} [H\mathbf{r}] \quad (4.315)$$

вместо $\mathbf{p}$. Попробуем поэтому в качестве базиса разложения выбрать не функции $\exp(i\hat{\mathbf{p}}\mathbf{R}_m/\hbar) \varphi_{0\zeta}(\mathbf{r})$, а другие функции $\exp(i\hat{\Pi}\mathbf{R}_m/\hbar) \varphi_{0\zeta}(\mathbf{r})$, что дает

$$\psi_{\zeta}(\mathbf{r}) = \sum_m \alpha_m \exp(i\hat{\Pi}\mathbf{R}_m/\hbar) \varphi_{0\zeta}(\mathbf{r}). \quad (4.316)$$

¹ Здесь мы следуем, в основном, основополагающей работе Peierls R. Zs. Phys., 1933, Bd. 80, s. 763.

Подставляя (4.316) в (1.60), умножая его на $\varphi_{0\zeta}^*(r) \exp(-i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_n/\hbar)$ и интегрируя по элементарной ячейке, получим

$$\sum_m (H_{mn} - ES_{mn}) \alpha_m = 0, \quad (4.317)$$

где

$$H_{mn} = \int d\mathbf{r} \varphi_{0\zeta}^*(\mathbf{r}) \exp(-i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_n/\hbar) \hat{\mathcal{H}} \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) \varphi_{0\zeta}(\mathbf{r}), \quad (4.318)$$

$$S_{mn} = \int d\mathbf{r} \varphi_{0\zeta}^*(\mathbf{r}) \exp(-i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_n/\hbar) \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) \varphi_{0\zeta}(\mathbf{r}). \quad (4.319)$$

Коммутатор операторов $\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_n$, $\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m$ есть c -число. Следовательно, можно использовать тождество (2.166)

$$\begin{aligned} \exp(-i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_n/\hbar) \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) &= \\ &= \exp[-i\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)/\hbar] \exp[-[\hat{\mathbf{P}}^i, \hat{\mathbf{P}}^j] \times (\mathbf{R}_n^i \mathbf{R}_m^j)/2\hbar^2], \end{aligned} \quad (4.320)$$

где $i, j = x, y, z$ по повторяющимся векторным индексам здесь и далее подразумевается суммирование. Вычислим входящий в (4.320) коммутатор:

$$[\hat{\mathbf{P}}^{(i)}, \hat{\mathbf{P}}^{(j)}]_- = \left[\hat{p}_i - \frac{e}{2c} \epsilon_{ilk} H_l \hat{r}_k, \hat{p}_j - \frac{e}{2c} \epsilon_{ipq} H_p \hat{r}_q \right]_-.$$

Здесь ϵ_{ijk} — абсолютно антисимметричный тензор Леви — Чивита. Воспользуемся каноническим соотношением коммутации

$$[\hat{p}_i, \hat{r}_k]_- = -i\hbar\delta_{ik}; \quad (4.321)$$

находим

$$[\hat{\mathbf{P}}^{(i)}, \hat{\mathbf{P}}^{(j)}]_- = ie\hbar c^{-1} \epsilon_{ijl} H_l, \quad (4.322)$$

$$\begin{aligned} \exp(-i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_n/\hbar) \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) &= \\ &= \exp[-i\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)/\hbar] \exp[ie[\mathbf{R}_n \mathbf{R}_m] \mathbf{H}/2\hbar c]. \end{aligned} \quad (4.323)$$

Аналогично имеем

$$\begin{aligned} \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) &= \exp[i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar - ie/2\hbar c [\mathbf{R}_m \mathbf{H}] \mathbf{r}] = \\ &= \exp[-ie[\mathbf{R}_m \mathbf{H}] \mathbf{r}/2\hbar c] \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar), \end{aligned} \quad (4.324)$$

так как $\mathbf{R}_m [\mathbf{R}_m \mathbf{H}] = 0$. Из (4.324) следует, что

$$[\exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar), \hat{\mathcal{H}}]_- = 0. \quad (4.325)$$

В самом деле, первый член в гамильтониане, $\hat{\mathbf{P}}^2/2m$, очевидно, коммутирует с экспонентой, а

$$\begin{aligned} \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) V(\mathbf{r}) &= \exp[-ie[\mathbf{R}_m \mathbf{H}] \mathbf{r}/2\hbar c] \times \\ &\times \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) V(\mathbf{r}) = \exp[-ie[\mathbf{R}_m \mathbf{H}] \mathbf{r}/2\hbar c] \times \\ &\times V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) = V(\mathbf{r}) \exp(i\hat{\mathbf{P}}\mathbf{R}_m/\hbar) \end{aligned}$$

в силу условия $V(r + R_m) = V(r)$.
Подставляя (4.324), (4.325) в (4.318), найдем

$$H_{mn} = \exp[-ie [R_m R_n] H/2\hbar c] \times \\ \times \int dr \varphi_{0\zeta}^*(r) \exp[-i\hat{\Pi}(R_n - R_m)/\hbar] \hat{\mathcal{H}} \varphi_{0\zeta}(r). \quad (4.326)$$

В (4.326) существенны только небольшие r (из-за быстрого убывания функции $\varphi_{0\zeta}(r)$), поэтому можно пренебречь вторым членом в $\hat{\Pi}$ из (4.315); он порядка eHd/c , где d — период решетки, в то время как первый член, действуя на функцию φ , дает величину порядка $\hbar/d$. Таким образом, мы требуем выполнения неравенства¹

$$l_H \equiv (c\hbar/|e|H)^{1/2} \gg d, \quad (4.327)$$

l_H называется магнитной длиной; при $H \sim 10^4$ Э, $l_H \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ см. Полагая в интеграле (4.326) $\hat{\Pi} \approx \hat{p}$, получаем

$$\int dr \varphi_{0\zeta}^*(r) \exp[-i\hat{p}(R_n - R_m)/\hbar] \hat{\mathcal{H}} \varphi_{0\zeta}(r) = \\ = \int dr \varphi_{n\zeta}^*(r) \hat{\mathcal{H}} \varphi_{m\zeta}(r) = \sum_k E_{\zeta}(k) \exp[ik(R_m - R_n)] \quad (4.328)$$

((4.328) следует прямо из определения функций Ванье (4.280)). Аналогично находим

$$S_{mn} \approx \delta_{mn}. \quad (4.329)$$

Преобразуем H_{mn} с учетом (4.328), (4.326), (4.310):

$$H_{mn} = \exp[-ie [R_n R_m] H/2\hbar c] \sum_k E_{\zeta}(k) \times \\ \times \exp[ik(R_m - R_n)] = \exp[ie [(R_m - R_n) R_n/2\hbar c] H] \times \\ \times \sum_k E_{\zeta}(k) \exp[ik(R_m - R_n)] = \\ = \sum_k E_{\zeta}(k) \exp[i[k - \frac{e}{\hbar c} A(R_n)](R_m - R_n)] = \\ = \sum_k E_{\zeta}\left(k + \frac{e}{\hbar c} A(R_n)\right) \exp[ik(R_m - R_n)] = \\ = \sum_k E_{\zeta}\left(k + \frac{e}{\hbar c} A\left(i \frac{\partial}{\partial k}\right)\right) \exp[ik(R_m - R_n)]. \quad (4.330)$$

Вопрос о порядке действия операторов k и $i\partial/\partial k$ здесь не существен, ибо при коммутации k и $(e/\hbar c) A(i\partial/\partial k)$ возникает магнитное поле, не ум-

¹ В металлах d является единственной характерной длиной, определяемой зонную структуру, ибо $k_F \sim d^{-1}$. В общем случае вместо d в (4.327) должна стоять некая комбинация периода решетки, ширины запрещенной полосы, фермиевского импульса и т.д.

ноженное на большой множитель R_n ; такими членами в слабых полях можно пренебречь по сравнению с результатами действия $i\partial/\partial k$ на $\exp(ikR_n)$.

Уравнение Шредингера (4.317) с учетом (4.329), (4.330) принимает вид

$$E\alpha_n = \sum_k \alpha(k) E_{\zeta} \left(k + \frac{e}{\hbar c} A \left(i \frac{\partial}{\partial k} \right) \right) \exp(-ikR_n), \quad (4.331)$$

где

$$\alpha(k) = \sum_m \alpha_m \exp(ikR_m). \quad (4.332)$$

Интегрируя по частям и пренебрегая некоммутативностью операторов k и $(e/\hbar c) A (i\partial/\partial k)$ по причинам, указанным выше, получаем

$$E\alpha_n = \sum_k \exp(-ikR_n) E_{\zeta} [k - (e/\hbar c) A (i\partial/\partial k)] \alpha(k). \quad (4.333)$$

Формулу (4.333) можно доказать прямым разложением в ряд с учетом того, что $A(-i\partial/\partial k) = -A(i\partial/\partial k)$.

Умножая (4.333) на $\exp(ikR_n)$ и суммируя по n , получим

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{эф}} \alpha(k) &= E\alpha(k), \\ \hat{\mathcal{H}}_{\text{эф}} &= E_{\zeta} [k - (e/\hbar c) A (i\partial/\partial k)]. \end{aligned} \quad (4.334)$$

Таким образом получен эффективный гамильтониан, описывающий движение электрона в магнитном поле. Он выражается через канонические переменные $\hat{p} \equiv \hbar \hat{K}$, $\hat{r} = i\partial/\partial K$, удовлетворяющие коммутационным соотношениям (4.321). Уравнения движения для этих операторов имеют стандартный вид

$$\begin{aligned} \hbar \dot{K} &= - \frac{\partial}{\partial r} E_{\zeta} \left[K - \frac{e}{\hbar c} A(r) \right], \\ \dot{r} &= \frac{\partial}{\partial K} E_{\zeta} \left[K - \frac{e}{\hbar c} A(r) \right]. \end{aligned} \quad (4.335)$$

Характерный размер орбиты электрона в магнитном поле для свободных электронов порядка r_H (3.215). Считая $k_{\Phi} \sim d^{-1}$, получим

$$r_H = v_{\Phi} / \omega_H \sim \hbar mc / md |e| H \sim \hbar c / d |e| H = l_H^2 / d.$$

С другой стороны, амплитуда квантовых колебаний электрона вблизи классической орбиты (неопределенность координаты) порядка $(\hbar / m \omega_H)^{1/2} = l_H$. Следовательно, при выполнении (4.327) $r_H \gg l_H$ и движение электрона описывается узким волновым пакетом. Тогда мы можем перейти от операторов $\hat{K}$, $\hat{r}$ к импульсу и координате центра волнового пакета, а (4.335) понимать как уравнение для средних. Введем

$$k = K - \frac{e}{\hbar c} A(r). \quad (4.336)$$

Тогда скорость электрона равна

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \equiv \mathbf{v}. \quad (4.337)$$

Вычислим скорость изменения кинематического волнового вектора $\mathbf{k}$. Дифференцируя (4.336) по времени и учитывая (4.335), (4.337), находим

$$\begin{aligned} \dot{k}_j &= -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial r_j} E_{\mathbf{k}} \left[K - \frac{e}{\hbar c} A(\mathbf{r}) \right] - \frac{e}{\hbar c} \dot{A}_j(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{e}{\hbar c} \left(v_i \frac{\partial A_i}{\partial r_j} - v_j \frac{\partial A_j}{\partial r_i} \right) \end{aligned} \quad (4.338)$$

или в векторной форме

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar c} [\mathbf{v} \mathbf{H}] \quad (4.339)$$

(сила Лоренца). Эквивалентность (4.338) и (4.339) доказывается простым расписыванием по компонентам с учетом (4.309). Уравнения (4.337), (4.339) служат основой для описания классической динамики электрона с произвольным законом дисперсии (т.е. зависимостью $E_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})$).

Оценим, наконец, в каких полях наступает магнитный пробой, т.е. резкое возрастание вероятности межзонных переходов, вызванных включением магнитного поля. Для электрического поля мы имели неравенство (4.223). Переходя к магнитному полю, надо заменить в соответствии с выражением для силы Лоренца

$$|e| F \rightarrow |e| v H / c \sim \hbar |e| H / m c d = \hbar \omega_H / d,$$

где мы оценили скорость электрона на границе зоны как $\hbar / m d$. С использованием этой замены получаем, что вероятность магнитного пробоя мала, если

$$\hbar \omega_H \ll \Delta^2 m d^2 / \hbar^2, \quad (4.340)$$

где Δ — ширина запрещенной полосы. Для некоторых металлов в полях $H \lesssim 10^5$ Э $\approx 8 \cdot 10^6$ А/м может выполняться и обратное неравенство. Подробнее теорию магнитного пробоя см. в цитированной в 4.4.1 монографии И.М.Лифшица, М.Я.Азбеля, М.И.Каганова (§ 10).

4.6.2. Классические траектории¹

Перейдем к решению уравнений (4.337) и (4.339). Умножая (4.339) скалярно на $\mathbf{v}$, получим

$$\mathbf{v} \dot{\mathbf{k}} = 0. \quad (4.341)$$

Подставляя (4.337) в (4.313), находим

$$\dot{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) = 0. \quad (4.342)$$

¹ Наиболее подробно вопросы, рассматриваемые нами в 4.6.2 и 4.6.3, изложены в том, что цитированной монографии Лифшица И.М. и др.

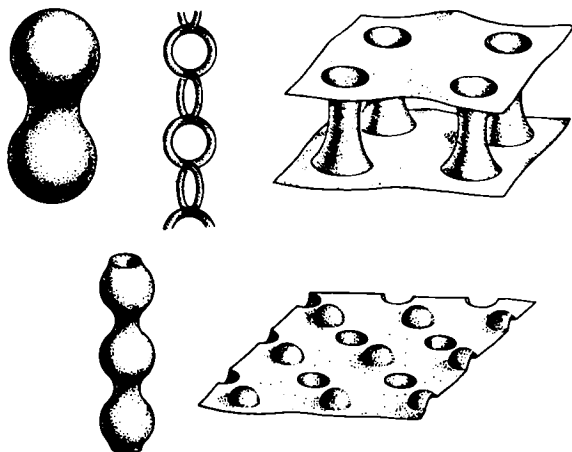


Рис. 4.33. Различные типы изоэнергетических поверхностей зонных электронов.

Следовательно, при движении электрона в магнитном поле его энергия не меняется (как уже отмечалось выше). Умножение (4.339) скалярно на $\mathbf{H}$ дает

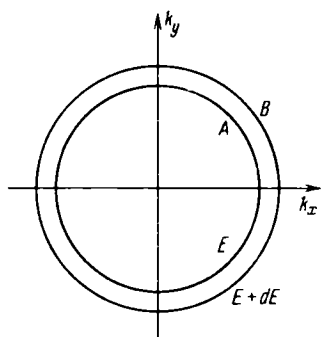
$$\dot{\mathbf{k}}\mathbf{H} = 0. \quad (4.343)$$

Значит, проекция $\mathbf{k}$ на направление поля — тоже интеграл движения. В дальнейшем ось z выбирается вдоль вектора $\mathbf{H}$. Тогда уравнение траектории электрона в обратном пространстве будет

$$E_{\mathbf{k}}(k_x, k_y, k_z^{(0)}) = E_0, \quad (4.344)$$

где $k_z^{(0)}$, E_0 фиксированы (для реально существующих траекторий E_0 — энергия Ферми), k_x, k_y пробегают все возможные значения, совместимые с (4.344). Итак, траектория электрона в обратном пространстве представляет собой сечение изоэнергетической поверхности плоскостью, перпендикулярной полю. Отсюда ясно, что изучение различных свойств металла в магнитном поле дает важную информацию о виде поверхности Ферми. Различные типы изоэнергетических поверхностей показаны на рис. 4.33. При анализе квазиклассической динамики электрона удобно пользоваться методом расширенных зон. Геометрические свойства поверхностей, показанных на рис. 4.33 (односвязность или многосвязность, наличие или отсутствие самопересекающихся кривых и т.п.), очень существенно влияют на характер движения электрона в магнитном поле. Эти вопросы подробно обсуждены в цитированной монографии Лифшица И.М. и др. Здесь мы отметим только принципиальную разницу открытых и замкнутых траекторий. Движение по открытым траекториям инфинитно, по замкнутым — финитно (см. ниже). Возможность инфинитного движения в плоскости, перпендикулярной полю, наиболее радикально отличает электрон в кристалле от свободного. Так, движение по открытым траекториям не квантуется; существенно изменяются гальваномагнитные эффекты, в частности, поведение магнетосопротивления (см. § 28 в цитированной книге И.М.Лифшица и др.).

Рис. 4.34. Вывод условий квантования в магнитном поле.



Отметим, что траектории электрона в обратном и прямом пространствах подобны. Это следует прямо из уравнения (4.339): вектор скорости электрона в k -пространстве в плоскости, перпендикулярной полю, равен вектору скорости в r -пространстве, умноженному на $|e| \hbar / c$ и повернутому на 90° . Вследствие этого инфинитному движению в k -пространстве соответствует таковое и в r -пространстве, и наоборот.

Запишем (4.339) в компонентах

$$\dot{k}_x = eHv_y / \hbar c, \quad \dot{k}_y = -eHv_x / \hbar c. \quad (4.345)$$

Возведем эти уравнения в квадрат, сложим и извлечем квадратный корень

$$dk_{\perp} / v_{\perp} = |e| \hbar dt / \hbar c, \quad (4.346)$$

где $dk_{\perp} = (dk_x^2 + dk_y^2)^{1/2}$, $v_{\perp} = [v_x^2(k) + v_y^2(k)]^{1/2}$. Следовательно, период движения электрона в магнитном поле по замкнутой траектории равен

$$T = (\hbar c / |e| \hbar) \oint dk_{\perp} / v_{\perp} \equiv 2\pi / \omega_H; \quad (4.347)$$

здесь интеграл берется по траектории (4.344), ω_H — циклотронная частота зонного электрона. Ее можно записать в обычном виде (3.109):

$$\omega_H = |e| \hbar / m_H(E_0, k_z^{(0)}) c, \quad (4.348)$$

где, однако, циклотронная масса есть функция E_0 и $k_z^{(0)}$:

$$m_H(E_0, k_z^{(0)}) = (\hbar / 2\pi) \oint (dk_{\perp} / v_{\perp}). \quad (4.349)$$

Входящий в (4.349) интеграл может быть преобразован к более удобному виду. Вычислим площадь, охватываемую, с одной стороны, траекторией A вида (4.344) с параметрами E , $k_z^{(0)}$ и с другой — траекторией B с параметрами $E + dE$, $k_z^{(0)}$ (рис. 4.34):

$$\begin{aligned} dS &= \int_{E < E_{\zeta}(k_x, k_y, k_z^{(0)}) < E + dE} dk_x dk_y = \\ &= \int_{E < E_{\zeta}(k_x, k_y, k_z^{(0)}) < E + dE} dk_{\perp} dk_E = \\ &= \oint dk_{\perp} dE / |\nabla_k E_{\zeta}(k)| = \hbar^{-1} \oint dk_{\perp} / v_{\perp} dE, \end{aligned} \quad (4.350)$$

где $dk_{\perp}$ — элемент длины контура A , dk_E — нормальная к контуру A составляющая двумерного волнового вектора $k_{\perp}$. Поскольку градиент E нормален к изоэнергетической поверхности, имеем

$$dE = dk_E |\nabla_k E| = \hbar dk_E v_{\perp}, \quad (4.351)$$

что и доказывает (4.350). Сравнивая (4.350) с (4.349), находим

$$m_H(E_0, k_z^{(0)}) = (\hbar^2/2\pi) (\partial S(E_0, k_z^{(0)})/\partial E_0), \quad (4.352)$$

где $S(E_0, k_z^{(0)})$ — площадь, ограниченная кривой (4.344).

Для свободного электрона (4.344) описывает окружность

$$k_x^2 + k_y^2 = 2mE_0/\hbar^2 - (k_z^{(0)})^2$$

и

$$S(E, k_z^{(0)}) = \pi [2mE/\hbar^2 - (k_z^{(0)})^2]. \quad (4.353)$$

Подставляя (4.353) в (4.352), найдем $m_H(E, k_z^{(0)}) = m$, как и должно быть. В общем случае разные электроны движутся с различными периодами (а для открытых траекторий он вообще равен ∞).

В полупроводниках с невырожденными зонами поверхность Ферми имеет вид эллипсоида:

$$E = [\hbar^2 (k_x - k_x^{(0)})^2]/2m_1 + [\hbar^2 (k_y - k_y^{(0)})^2]/2m_2 + \\ + [\hbar^2 (k_z - k_z^{(0)})^2]/2m_3, \quad (4.354)$$

где в случае электронов, т.е. вблизи дна полосы проводимости, все $m_i > 0$, а в случае дырок, т.е. вблизи потока валентной полосы, все $m_i < 0$. При этом

$$m_H = [m_1 m_2 m_3 / (m_1 \alpha_1^2 + m_2 \alpha_2^2 + m_3 \alpha_3^2)]^{1/2}, \quad (4.355)$$

где α_i — направляющие косинусы поля относительно главных осей эллипсоида (т.е. соответствующие проекции $H_x \equiv H\alpha_1$, $H_y = H\alpha_2$, $H_z = H\alpha_3$). В этом случае эффективная циклотронная масса¹ также одинакова для всех электронов, но зависит от направления H .

Из (4.339) можно вывести правило: электрон движется так, что справа от направления движения в каждой точке траектории расположена область с меньшей энергией. Для замкнутых траекторий это означает, согласно (4.352), что, если $m_H(E, k_z^{(0)}) > 0$, то электрон вращается в том же направлении, что и свободный отрицательный заряд, а в случае $m_H(E, k_z^{(0)}) < 0$ — в противоположном. Соответственно говорят об *электронных* и *дырочных* траекториях. В связи с зависимостью ω_H от $k_z^{(0)}$ становится как будто бы неясным, на каких именно частотах должен наблюдаться в металлах циклотронный резонанс (что касается зависимости ω_H от E , то нужно, разумеется, положить $E = E_\Phi$, ибо только термически активные электроны могут получить энергию от внешнего переменного поля и участвовать в резонансе).

Если частота внешнего поля

$$\omega = n\omega_H(E_\Phi, k_z^{(0)}), \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (4.356)$$

то в резонансе участвуют электроны, для которых

$$|\omega_H(E_\Phi, k_z) - \omega_H(E_\Phi, k_z^{(0)})| \lesssim \bar{\tau}^{-1}, \quad (4.357)$$

¹ Выражение (4.355) можно получить и непосредственно, рассматривая диамагнитный резонанс в полупроводниках, см., например, *Вонсовский С.В.* Магнетизм. — М.: Наука, 1971, гл.13, § 1.

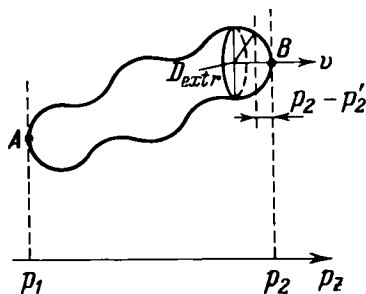


Рис. 4.35. Один из типов точек в k -пространстве, дающих вклад в циклотронный резонанс.

где $\bar{\tau}$ – время между столкновениями (см. п. 3.7.3). В общем случае такие электроны занимают слой толщиной

$$|\Delta k_z| \sim \left(\bar{\tau} \left| \frac{\partial \omega_H}{\partial k_z} \right|_{k_z=k_z^{(0)}} \right)^{-1}.$$

Если же

$$\partial \omega_H(E_F, k_z^{(0)}) / \partial k_z^{(0)} = 0, \quad (4.358)$$

число таких электронов значительно больше. Для них

$$|\Delta k_z| \sim \left(\bar{\tau} \left| \frac{\partial^2 \omega_H}{\partial k_z^2} \right|_{k_z=k_z^{(0)}} \right)^{-1/2}.$$

Поэтому резонанс будет наблюдаться прежде всего в случае выполнения условий (4.356), (4.358). Кроме того, аномалии поглощения должны иметь место для минимальных и максимальных значений $k_z^{(0)}$. В этих точках скорость параллельна магнитному полю (рис. 4.35).

4.6.3. Квазиклассические уровни энергии.

Осцилляционные эффекты

Движение электрона в плоскости, перпендикулярной полю, может быть финитным. В этом случае, согласно общим принципам квантовой механики, разрешенными будут только определенные значения вклада соответствующих степеней свободы в энергию. Мы проквантуем эффективный гамильтониан (4.334) по правилу Бора – Зоммерфельда. Здесь удобнее применить другой выбор вектора потенциала (калибровки), чем в (4.310),

$$A_x = -Hy, \quad A_y = A_z = 0. \quad (4.359)$$

Тогда эффективный гамильтониан примет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эф}} = E_F \left(K_x + \frac{eH}{\hbar c} y, K_y, K_z \right). \quad (4.360)$$

Переменные x, z являются циклическими, поэтому мы имеем единствен-

ное условие квантования

$$\oint K_y dy = 2\pi(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.361)$$

где интегрирование ведется по замкнутой траектории в фазовом пространстве. Из (4.359) следует, что $K_y = k_y$, а так как x — циклическая переменная, то $K_x = 0$. Отсюда получаем

$$dk_x = \frac{eH}{\hbar c} dy. \quad (4.362)$$

Подставляя (4.362) в (4.361) и учитывая, что $\oint k_y dk_x = S(E, k_z)$, находим

$$S(E, k_z) = (2\pi |e| H/\hbar c) (n + 1/2). \quad (4.363)$$

Условие (4.363) определяет спектр энергетических полос $E(n, k_z)$. Строго говоря, оно справедливо (как и квазиклассическое приближение) при условии $n \gg 1$. При этом разность энергий двух соседних уровней равна

$$\begin{aligned} \Delta E &= (2\pi |e| H/\hbar c) [\partial S(E, k_z)/\partial E]^{-1} \equiv \\ &\equiv \hbar \omega_H(E, k_z) \end{aligned} \quad (4.364)$$

(см. (4.348) и (4.352)). Таким образом, выполняется принцип соответствия: частота перехода между соседними уровнями при больших квантовых числах равна частоте обращения¹.

Если предположить, что $\hbar \omega_H$ слабо зависит от E, k_z (закон дисперсии близок к квадратичному), то для числа уровней под поверхностью Ферми получаем

$$n_\Phi \sim E_\Phi / \hbar \omega_H. \quad (4.365)$$

Условие $n_\Phi \gg 1$ эквивалентно (4.327), если $k_\Phi \sim d^{-1}$. В случае почти заполненных или почти пустых полос может оказаться, что $n_\Phi \sim 1$ и условие (4.363) должно быть неприменимо. При этом, однако, закон дисперсии близок к квадратичному, и эффективный гамильтониан есть гамильтониан гармонического осциллятора и свободного движения. Для первого, как известно, квазиклассический спектр совпадает с точным даже при $n = 0$. Таким образом, условие квантования (4.363) можно считать применимым практически без ограничений (кроме тех, которые необходимы для применимости самого эффективного гамильтониана — см. 4.6.1).

Уровни энергии не зависят от интеграла движения K_x . Вычислим соответствующую кратность вырождения. Число состояний с данной проекцией спина, k_z , лежащих в интервале dk_z при фиксированном n определяется как $V dk_z \Delta S / (2\pi)^3$, где V — объем кристалла, ΔS — разность площадей в плоскости k_x, k_y , соответствующих уровням E_n и E_{n+1} . С учетом (4.363) получаем для кратности вырождения каждого уровня

$$\frac{dq(n, k_z)}{dk_z} = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{|e| H}{\hbar c} = \frac{V}{(2\pi l_H)^2}, \quad (4.366)$$

¹ Приведенный выше стандартный вывод условия (4.361) относится лишь к уравнению Шредингера второго порядка по $\partial/\partial y$. Тем не менее оно справедливо и в более общем случае — см. *Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М.* Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. — М.: Наука, 1971, гл. 5, а также *Маслов В.П., Федорюк М.В.* Квазиклассическое приближение для уравнений квантовой механики. — М.: Наука, 1976.

как для свободных электронов (см. (3.124)). Как мы видим, кратность вырождения не зависит от n, k_z .

Как отмечалось в 3.5.6, квантование движения в плоскости x, y приводит к характерным осцилляциям различных физических величин как функций H^{-1} (например, магнитной восприимчивости — эффект де Гааза — ван Альфена, см. также 3.5.6). Плотность состояний на уровне Ферми имеет особенности при прохождении очередного квантового уровня Ландау через поверхность Ферми. Эти особенности, приводящие к осцилляциям,

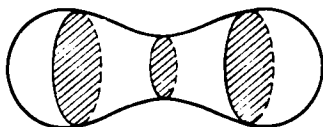


Рис. 4.36. Экстремальные сечения поверхности Ферми.

проявляются, если расстояние между соседними уровнями Ландау больше теплового размазывания уровня Ферми и уширения самих уровней за счет столкновений:

$$\hbar \omega_H \gtrsim k_B T, \hbar/\tau. \quad (4.367)$$

Неравенства (4.367) могут быть выполнены при низких температурах (порядка нескольких К) в чистых образцах и сильных магнитных полях ($H \lesssim 10^5$ Э $\approx 8 \cdot 10^6$ А/м). Период осцилляций можно определить прямо из (4.363):

$$\Delta(1/H) = (2\pi |e| / \hbar c) 1/S(E_F, k_z), \quad (4.368)$$

так как именно при таком изменении магнитного поля номер уровня Ландау на поверхности Ферми изменяется на единицу.

Как и в случае циклотронного резонанса возникает вопрос, какие именно значения k_z дают вклад в период осцилляций? По тем же причинам, что и там, вклад дают сечения поверхности Ферми с экстремальной площадью (рис. 4.36). В любом другом случае периоды осцилляций, связанные с сечениями k_z и $k_z + \Delta k_z$, различаются сравнительно сильно, и такие осцилляции в среднем гасят друг друга. Если же $\partial S / \partial k_z = 0$, то эти периоды различаются на величину $\sim (\Delta k_z)^2$, т.е. осцилляции вблизи такой точки происходят "в фазе" и усиливают друг друга.

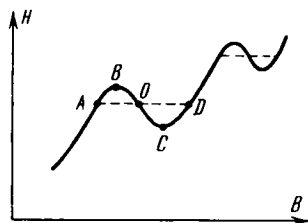
Таким образом, исследование периода осцилляций восприимчивости или магнитного момента как функции H^{-1} дает возможность определить площади экстремальных сечений поверхности Ферми в любом направлении.

Важная информация содержится и в величинах амплитуд осцилляций. В простейших случаях, когда поверхность Ферми имеет центр симметрии, а всякий луч, проведенный из центра, встречает поверхность лишь в одной точке, можно, исходя из знания периодов осцилляций при разумном направлении поля, однозначно восстановить форму ферми-поверхности. Температурная зависимость этих амплитуд дает возможность найти распределение скоростей на ферми-поверхности¹. Вообще говоря, т.е. для ферми-поверхности произвольной формы, изучение эффекта де Гааза —

¹ См. Лифшиц И.М., Погорелов А.В. — ДАН СССР, 1954, т. 96, с. 1143.

Рис. 4. 37. К выводу эффекта Шенберга.

ван Альфена недостаточно для однозначного определения энергетического спектра электронов вблизи поверхности Ферми. Используются для этого и циклотронный резонанс, и аномальный скин-эффект, и ультразвуковые измерения, и так называемые размерные эффекты в тонких металлических пластинках, помещенных в магнитное поле, изучение гальваномагнитных свойств, и аннигиляция позитронов. Мы не останавливаемся на этих очень важных вопросах из-за недостатка места, они подробно изложены в литературе ¹. Отметим лишь, что для "затравки" при обработке опытных данных обычно используют поверхность Ферми, построенную в приближении почти свободных электронов (см. п. 4.5.4 и выше).



В заключение этого раздела упомянем об очень интересном эффекте появления магнитных фазовых переходов первого рода в условиях сильных осцилляций восприимчивости (*эффект Шенберга*) ². Дело в том, что необходимо учесть магнитное поле, действующее на электрон не только со стороны внешнего поля, но и со стороны всех остальных зарядов в металле. Так как характерный масштаб электронной орбиты r_H велик по сравнению с периодом решетки, электрон чувствует среднее магнитное поле в среде, создаваемое всеми внешними и внутренними зарядами. Усредненная напряженность поля в среде есть магнитная индукция B . Таким образом, межэлектронное взаимодействие в эффекте де Гааза — ван Альфена может быть достаточно адекватно учтено заменой $H \rightarrow B$ в формуле для намагниченности $M(H)$. При достаточно низких температурах зависимость $M(H)$ может быть очень резкой (это четко проявляется на простой двумерной модели эффекта де Гааза — ван Альфена, рассмотренной в 3.5.6). Следовательно, после произведенной замены $H \rightarrow B$ очень резкой станет зависимость $M(B)$. Это может привести к тому, что $H(B)$ перестанет быть монотонной функцией (хотя напряженность магнитного поля $H(B)$ выражается через магнитную индукцию обычным соотношением $H(B) = B - 4\pi M(B)$; рис. 4.37). Детальная теория эффекта де Гааза — ван Альфена показывает, что при ОК в отсутствие процессов рассеяния амплитуда осцилляций $M(B) \sim B^{-1/2}$ и $\partial H/\partial B = 1 - 4\pi \partial M/\partial B$ наверняка становится при достаточно малых B меньше нуля. Соответствующее условие имеет вид

$$n_F \geq (c/v_F)^{4/3} \sim 10^3, \quad (4.369)$$

где n_F — число уровней Ландау под поверхностью Ферми. С другой стороны, термодинамические условия равновесия для магнетиков требуют вы-

¹ См. цитированную выше монографию Лифшица И.М. и др., а также *Абрикосов А.А. Введение в теорию нормальных металлов.* — М.: Наука, 1972 и *Шенберг Д.* — В сб.: *Физика металлов*, т. I, Электроны, под ред. Дж. Займана: Пер. с англ./Под ред. М.Я. Азбеля. — М.: Мир, 1972.

² См. цитированные монографии Лифшица И.М. и др. и *Абрикосов А.А.*, а также *Пиппард А.* в цитированном сб.: *Физика металлов*, т. I, Электроны.

полнения неравенства¹

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_{\xi, T} > 0. \quad (4.370)$$

Следовательно, участок BC на рис. 4.37 соответствует термодинамически абсолютно нестабильному состоянию. Как всегда в таких случаях, истинная зависимость $H(B)$ получается посредством *максвелловского построения*². Следует провести горизонтальную прямую AD так, чтобы площадь фигуры ABO равнялась площади фигуры OCD . Построенная таким образом зависимость $H(B)$ описывает фазовый переход первого рода между состояниями с различными значениями H при одном значении B . Прямая AD есть линия сосуществования фаз, участки AB и CD описывают метастабильное состояние, а участок BC — абсолютно нестабильное. Эффект Шенберга приводит к изменению наблюдаемого характера осцилляций, а также к возникновению своеобразной *доменной структуры*, т.е. к разбиению металла на участки с различной намагниченностью. Подробнее с этими вопросами можно ознакомиться в цитированной выше литературе.

§ 4.7. Примесные состояния

4.7.1. Простая модель

Отклонение от идеальной пространственной периодичности может, как и в случае фононов (см. § 2.5), приводить к появлению состояний нового типа, локализованных вблизи создающего искажение дефекта. Ограничимся случаем точечных дефектов (примесь, вакансия и т.п.). Начнем с рассмотрения простой модельной задачи.

Пусть имеется решетка атомов, на каждом из которых электрон может находиться в одном орбитальном состоянии (приближение сильной связи, 4.5.3), причем на одном из узлов (выбираем его за начало отсчета координат) энергия атомного уровня отличается на U от остальных. Тогда уравнение Шредингера примет вид

$$Ea_n = \sum_{m \neq n} \beta_{mn} a_m + U \delta_{n0} a_0, \quad \beta_{mm} \equiv 0, \quad (4.371)$$

где a_m — амплитуда вероятности нахождения электрона на m -м узле, β_{mn} — интеграл переноса, т.е. матричный элемент гамильтониана между состояниями узлов m, n (для простоты примем, что он зависит лишь от разности $R_n - R_m$, т.е. случай, когда один из узлов — нулевой, в β_{mn} не выделен). Энергия E отсчитывается от энергии атомного уровня основных атомов кристалла.

Функция a_m задана на трехмерной решетке R_m . Ее всегда можно представить в виде интеграла Фурье

$$a_m = N^{-1} \sum_k a(k) \exp(ikR_m), \quad (4.372)$$

где суммирование проводится по произвольной ячейке обратной решетки (например, по первой зоне Бриллюэна), N — число узлов решетки. Подставляя (4.372) в (4.371) и используя разложение β_{mn} в интеграл Фурье

$$\beta_{mn} = N^{-1} \sum_q \beta(q) \exp[iq(R_n - R_m)], \quad (4.373)$$

получим

$$E \sum_k a(k) \exp(ikR_n) = N^{-1} \sum_{kq} \beta(q) a(k) \times$$

¹ См. Вонсовский С.В. Магнетизм — М.: Наука, 1971, гл. 5.

² См. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1977, § 26.

$$\times \sum_m \exp [i(q - k) R_m] \exp(iqR_n) + UN^{-1} \sum_q a(q) \sum_k \exp(ikR_n). \quad (4.374)$$

Учитывая, что

$$\sum_m \exp [i(q - k) R_m] = N\delta_{qk} \quad (4.375)$$

и приравнявая коэффициенты при ортогональных функциях $\exp(ikR_n)$, получим

$$[E - \beta(k)]a(k) = \frac{U}{N} \sum_q a(q). \quad (4.376)$$

Существуют решения двух типов: 1) $\sum_q a(q) = 0$, т.е. $a_0 = 0$. При этом вероятность об-

наружить электрон на примеси равна нулю, а спектр совпадает со спектром зонных состояний $E = \beta(k)$.

2) $a_0 \neq 0$. Тогда из (4.376) получаем

$$1 = (U/N) \sum_k 1/[E - \beta(k)]. \quad (4.377)$$

В случае, когда $\min \beta(k) < E < \max \beta(k)$, возникает вопрос, в каком смысле следует понимать сингулярный интеграл, входящий в (4.377). Как и в случае фононов, он решается введением малой мнимой добавки к E (см. §§ 2.5, 2.6). Такие состояния описывают рассеяние зонных электронов на примеси. Оставим пока вопрос об описании таких состояний и рассмотрим случай

$$E < \min \beta(k), \quad (4.378a)$$

или

$$E > \max \beta(k). \quad (4.378b)$$

Из (4.377) следует, что (4.378a) может быть при $U < 0$, а (4.378b) — при $U > 0$. Далее рассмотрим для определенности случай $U < 0$. Обозначим

$$E = \min \beta(k) - \Delta \quad (4.379)$$

($\Delta > 0$) и запишем (4.377) в виде

$$1 = (|U|/N) \sum_k 1/[\Delta + \tilde{\beta}(k)] \equiv |U| F(\Delta), \quad (4.380)$$

где $\tilde{\beta}(k) = \beta(k) - \min \beta(k)$. Предположим без ограничения общности, что минимум $\beta(k)$, достигается в точке $k = 0$ (в крайнем случае сместим границы ячейки в обратном пространстве; случай нескольких равных минимумов также не доставляет затруднений). При малых k

$$\tilde{\beta}(k) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1} + \dots + \frac{k_d^2}{m_d} \right), \quad (4.381)$$

где d — размерность пространства ($d = 1, 2, 3$), m_i — собственное значение тензора обратных эффективных масс (все $m_i > 0$). Нетрудно видеть, что в одно- и двумерном случаях

$$F(0) = N^{-1} \sum_k \tilde{\beta}^{-1}(k) \equiv V_0 \int dk (2\pi)^{-d} \tilde{\beta}^{-1}(k), \quad (4.382)$$

где V_0 — объем элементарной ячейки. Выражение (4.382) расходится при малых k (логарифмически при $d = 2$ и степенным образом при $d = 1$). Так как $F(\Delta)$ убывает с ростом Δ , а $F(0) = \infty$, уравнение (4.380) имеет в этом случае решение при любых $|U|$. Такие состояния называют локализованными. Чтобы понять смысл этого названия, вычислим выражение

$$a_m = N^{-1} \sum_k a(k) \exp(ikR_m) = \frac{Ua_0}{N} \sum_k \exp(ikR_m)/[E - \beta(k)], \quad (4.383)$$

где учтены (4.372) и (4.376). При $\Delta > 0$ величина $E - \beta(k)$ нигде не обращается в нуль, следовательно, по известным свойствам преобразования Фурье, a_m убывает при $|R_m| \rightarrow \infty$ быстрее любой степени $|R_m|^{-1}$ (для реальных $\beta(k)$ — экспоненциально)¹. Следовательно, в локализованных состояниях вероятность обнаружить электрон быстро падает с удалением от примеси.

В одномерном и двумерном случаях локализованные состояния возникают всегда, а в трехмерном при достаточно больших $|U|$, т.е. при

$$|U| > [N^{-1} \sum_k (\tilde{\beta}(k))^{-1}]^{-1}, \quad (4.384)$$

как это следует из (4.380) и из убывания $F(\Delta)$ с ростом Δ .

Локализованные состояния с $E < \min \beta(k)$ соответствуют в нашей модели донорным, а с $E > \max \beta(k)$ — акцепторным уровням в теории полупроводников.

4.7.2. Резольвента и плотность состояний

Рассмотрим теперь общую постановку задачи. Пусть у нас гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (4.385)$$

где $\hat{H}_0$ — гамильтониан идеального кристалла, $\hat{V}$ — возмущение. В одноузловом приближении (сильная связь) $\hat{V}$ задается матричными элементами V_{mn} , где m, n — номера узлов. Так, в 4.7.1 принято

$$V_{mn} = U \delta_{m0} \delta_{n0}. \quad (4.386)$$

Мы хотим определить спектр гамильтониана $\hat{H}$, точнее — плотность состояний

$$g(E) = \sum_{\nu} \delta(E - E_{\nu}) = \text{Sp } \delta(E - \hat{H}), \quad (4.387)$$

где E_{ν} — собственные значения гамильтониана $\hat{H}$. Оператор $\delta(E - \hat{H})$ связан с операторами

$$\hat{R}^{\pm}(E) = (E - \hat{H} \pm i\eta)^{-1} |_{\eta \rightarrow +0} \quad (4.388)$$

тождеством Сохоцкого

$$\frac{1}{x \pm i\eta} \Big|_{\eta \rightarrow +0} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x), \quad (4.389)$$

которое следует понимать следующим образом: для любой "достаточно хорошей" функции $\varphi(x)$

$$\begin{aligned} \int \varphi(x) (x \pm i\eta)^{-1} dx \Big|_{\eta \rightarrow +0} &= \int x \varphi(x) (x^2 + \eta^2)^{-1} dx \mp \\ &\mp i\eta \int \varphi(x) (x^2 + \eta^2)^{-1} dx = \mathcal{P} \int \varphi(x) x^{-1} dx \mp i\pi \varphi(0), \end{aligned} \quad (4.390)$$

где $\mathcal{P}$ — символ главного значения и использовано одно из представлений δ -функции

$$\delta(x) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \eta / \pi (x^2 + \eta^2). \quad (4.391)$$

Операторы $\hat{R}^{\pm}(E)$ называются *резольвентами*, или *функциями Грина*. Плотность состояний выражается через $\hat{R}^{\pm}(E)$:

$$g(E) = \sum_{\nu} \delta(E - E_{\nu}) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\nu} (E - E_{\nu} \pm i\eta)^{-1} = \mp (1/\pi) \text{Im Sp } \hat{R}^{\pm}(E). \quad (4.392)$$

Предположим, что нам известна невозмущенная резольвента:

$$\hat{R}_0^{\pm}(E) = (E - \hat{H}_0 \pm i\eta)^{-1}. \quad (4.393)$$

¹ Сформулированное утверждение при $d = 1$ составляет содержание леммы Римана — Лебега. См., например, Федорюк М.В. Метод перевала. — М.: Наука, 1977, гл. 3, § 1. Обобщение на многомерный случай, по крайней мере, на "физическом" уровне строгости, достаточно тривиально.

Для ее построения необходимо и достаточно знания собственных функций и собственных значений гамильтониана $\hat{H}_0$.

Из (4.388), (4.393) и (4.385) получаем

$$(\hat{R}^{\pm}(E))^{-1} = (\hat{R}_0^{\pm}(E))^{-1} - \hat{V} = (\hat{R}_0^{\pm}(E))^{-1} (1 - \hat{R}_0^{\pm}(E) \hat{V}). \quad (4.394)$$

Обращая (4.394), найдем

$$\hat{R}^{\pm}(E) = (1 - \hat{R}_0^{\pm}(E) \hat{V})^{-1} \hat{R}_0^{\pm}(E). \quad (4.395)$$

Докажем одно матричное равенство

$$\det \hat{A} = \exp \operatorname{Sp} \ln \hat{A}. \quad (4.396)$$

Обозначив $\ln \hat{A} = \hat{X}$, получим

$$\begin{aligned} \det \hat{A} &= \det \exp \hat{X} = \lim_{n \rightarrow \infty} \det (1 + \hat{X}/n)^n = \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} [\det (1 + \hat{X}/n)]^n = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 + \operatorname{Sp} \hat{X}/n)^n = \exp \operatorname{Sp} \hat{X}, \end{aligned}$$

что и доказывает (4.396). Здесь использованы свойства:

$$\det(\hat{A}\hat{B}) = (\det \hat{A})(\det \hat{B}), \quad \det(1 + \epsilon \hat{X}) = 1 + \epsilon \operatorname{Sp} \hat{X} + O(\epsilon^2), \quad \epsilon \rightarrow 0.$$

Преобразуем $\operatorname{Sp} \hat{R}^{\pm}(E)$. Из (4.388) следует, что $\frac{\partial}{\partial E} \ln \hat{R}^{\pm}(E) = -\hat{R}^{\pm}(E)$ и

$$\begin{aligned} \operatorname{Sp} \hat{R}^{\pm}(E) &= -\frac{\partial}{\partial E} \operatorname{Sp} \ln \hat{R}^{\pm}(E) = \frac{\partial}{\partial E} \operatorname{Sp} \ln (1 - \hat{R}_0^{\pm}(E) \hat{V}) - \frac{\partial}{\partial E} \operatorname{Sp} \ln \hat{R}_0^{\pm}(E) = \\ &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \det (1 - \hat{R}_0^{\pm}(E) \hat{V}) + \operatorname{Sp} \hat{R}_0^{\pm}(E), \end{aligned} \quad (4.397)$$

где использованы (4.395) и (4.396). Тогда для плотности состояний получаем, согласно (4.392),

$$g(E) = g_0(E) \mp \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{\partial}{\partial E} \ln \det (1 - \hat{R}_0^{\pm}(E) \hat{V}). \quad (4.398)$$

Формула (4.398) дает принципиальное решение задачи об изменении плотности состояний под влиянием возмущения $\hat{V}$.

Применим (4.398) к задаче, рассмотренной в 4.7.1. Собственные функции и собственные значения гамильтониана $\hat{H}_0$ имеют вид

$$a_n(k) = N^{-1/2} \exp(ikR_n), \quad E(k) = \beta(k), \quad (4.399)$$

где k пробегает первую зону Бриллюэна. Тогда

$$\begin{aligned} [\hat{R}_0^{\pm}(E)]_{mn} &= \sum_k a_m^*(k) a_n(k) / [E - \beta(k) - i\eta] = \\ &= N^{-1} \sum_k \exp [ik(R_n - R_m)] / [E - \beta(k) - i\eta]. \end{aligned} \quad (4.400)$$

Найдем из (4.386) и (4.400) матрицу $1 - \hat{R}_0^{\pm}(E) \hat{V}$:

$$(1 - \hat{R}_0^{\pm}(E) \hat{V})_{mn} = \delta_{mn} - U[\hat{R}_0^{\pm}(E)]_{m0} \delta_{n0}. \quad (4.401)$$

Эта матрица отличается от единичной только нулевой строкой. Поэтому

$$\det \{1 - \hat{R}_0^{\pm}(E) \hat{V}\} = 1 - UF(E), \quad (4.402)$$

где

$$F(E) = [\hat{R}_0^{\pm}(E)]_{00} = N^{-1} \sum_k [E - \beta(k) - i\eta]^{-1}. \quad (4.403)$$

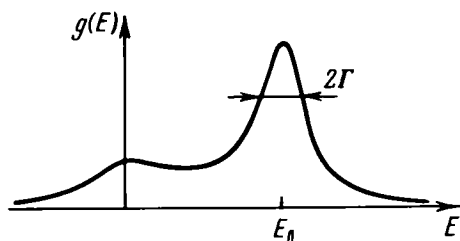


Рис. 4.38. Проявление квазилокального уровня $E_{\text{л}}$ в плотности состояний $g(E)$ в энергетической полосе зонного электрона.

Тогда

$$g(E) = g_0(E) + \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{\partial}{\partial E} \ln [1 - UF(E)] =$$

$$= g_0(E) - \frac{U}{\pi} \operatorname{Im} [F'(E)/(1 - UF(E))]. \quad (4.404)$$

Если $E > \max \beta(k)$ или $E < \min \beta(k)$, $F(E)$ и $F'(E)$ вещественны, а мнимая часть в (4.404) отлична от нуля только в случае

$$1 = UF(E), \quad (4.405)$$

что представляет собой уравнение для определения энергии локализованных состояний, совпадающее с (4.377). При этом, согласно (4.389) и (4.404)

$$g(E) = g_0(E) + UF'(E) \delta[1 - F(E)U] = g_0(E) + \delta(E - E_{\text{л}}), \quad (4.406)$$

где $E_{\text{л}}$ — энергия локализованного состояния и использовано свойство δ -функции

$$\delta[\varphi(x)] = \sum_i \delta(x - x_i) / |\varphi'(x_i)|,$$

где x_i — корни уравнения $\varphi(x) = 0$. Итак, в плотности состояний возникает δ -функциональный пик.

Пусть теперь $\min \beta(k) < E < \max \beta(k)$. Тогда

$$\operatorname{Im} F(E) = \pi N^{-1} \sum_k \delta(E - \beta(k)) = \pi/N g_0(E),$$

и вблизи $E_{\text{л}}$, являющегося решением уравнения

$$1 = U \operatorname{Re} F(E), \quad (4.407)$$

$$g(E) = g_0(E) + \operatorname{Re} F'(E) (\pi u/N) g_0(E) [(1 - U \operatorname{Re} F(E))^2 + ((\pi u/N) g_0(E))^2]^{-1} \approx$$

$$\approx g_0(E) + (\Gamma/\pi) [(E - E_{\text{л}})^2 + \Gamma^2]^{-1}, \quad (4.408)$$

где

$$\Gamma = \pi g_0(E_{\text{л}})/N \operatorname{Re} F'(E_{\text{л}}) \quad (4.409)$$

— так называемая *ширина квазилокального уровня*. В плотности состояний имеется в этом случае максимум (рис. 4.38). Согласно соотношению неопределенностей, электрон "живет" в состоянии с энергией $E_{\text{л}}$ время $\sim \hbar/\Gamma$. Если $g_0(E_{\text{л}})$ достаточно мало, можно считать, что электрон практически локализован. Это и объясняет название "квазилокальный" уровень.

4.7.3. Фриделевские осцилляции

Мы пропустили ряд важных вопросов, касающихся примесных состояний в полупроводниках (с ними можно познакомиться в любом соответствующем учебнике), ограничившись только одним замечанием. Мы убедились в §§ 4.3 и 4.6, что движение электрона в слабо неоднородных и достаточно малых электрических и магнитных полях может быть описано некоторым эффективным гамильтонианом, причем сме-

шиванием состояний из разных зон можно пренебречь. Аналогичные аргументы применимы и к примесному потенциалу $V(r)$, если, во-первых, характерный масштаб его изменения велик по сравнению с периодом решетки и, во-вторых, глубина потенциальной ямы мала по сравнению с шириной запрещенной полосы. Тогда получим эффективное уравнение Шредингера

$$[E_{\Sigma}(-i\nabla) + V(r)] \psi(r) = E\psi(r), \quad (4.410)$$

которое фактически имелось в виду при предварительном обсуждении примесных полупроводников в 4.4.1: замена массы свободного электрона эффективной массой. Обоснование (4.410) изложено, например, в цитированных монографиях Цидильковского.

Перейдем теперь к описанию интересного эффекта, возникающего при экранировании примеси вырожденным электронным газом — *фриделевских осцилляций* (Ж. Фридель, 1952). Ограничимся случаем свободных электронов и сферически симметричного потенциала $V(r)$. Тогда волновая функция мультипольности l представима в виде

$$\psi(r) = (\chi(r)/r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.411)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — шаровая гармоника, а $\chi(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\chi''(r) + [2m\hbar^{-2}[E - V(r)] - l(l+1)/r^2] \chi(r) = 0. \quad (4.412a)$$

Запишем уравнение для функции χ_1 , отвечающей энергии E_1 :

$$\chi_1''(r) + [2m\hbar^{-2}[E_1 - V(r)] - l(l+1)/r^2] \chi_1(r) = 0. \quad (4.412b)$$

Умножая (4.412a) на $\chi_1(r)$, а (4.412b) на $\chi(r)$, вычтем одно из другого. Это даст

$$\chi_1(r) \chi''(r) - \chi(r) \chi_1''(r) = [\chi_1(r) \chi'(r) - \chi_1'(r) \chi(r)]' = 2m\hbar^{-2}(E_1 - E) \chi_1(r) \chi(r). \quad (4.413)$$

Проинтегрируем (4.413) от 0 до R с учетом условия $\chi(0) = 0$:

$$\chi_1(R) \chi'(R) - \chi_1'(R) \chi(R) = 2m\hbar^{-2}(E_1 - E) \int_0^R dr \chi_1(r) \chi(r). \quad (4.414)$$

Асимптотика $\chi(R)$ на больших расстояниях R известна:

$$\chi(R) \approx A \sin[kR + \pi l/2 + \delta_l(k)], \quad (4.415)$$

где $\delta_l(k)$ — фазовый сдвиг, $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$, A — коэффициент нормировки. Устремим k_1 к k : $k_1 = k + \delta k$. Тогда получим

$$\chi_1(R) \approx \chi(R) + \frac{\partial \chi(R)}{\partial k} \delta k, \quad E_1 - E \approx \hbar^2 k \delta k/m. \quad (4.416)$$

Подставляя (4.416) в (4.414), имеем

$$\frac{1}{2k} \left[\frac{\partial \chi}{\partial k} \frac{\partial \chi}{\partial R} - \chi \frac{\partial^2 \chi}{\partial k \partial R} \right] = \int_0^R dr \chi^2(r) \equiv n_l(k, R). \quad (4.417)$$

Вычисляя производные, найдем

$$\begin{aligned} \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial \chi}{\partial R} \frac{\partial \chi}{\partial k} - \chi \frac{\partial^2 \chi}{\partial R \partial k} \right) &= -\frac{1}{2k} \chi^2 \frac{\partial^2}{\partial k \partial R} \ln \chi = \\ &= -\frac{A^2}{2k} \sin^2 \left[kR - \frac{\pi l}{2} + \delta_l(k) \right] \frac{\partial}{\partial k} \left[k \operatorname{ctg} \left(kR - \frac{\pi l}{2} + \delta_l(k) \right) \right] = \\ &= \frac{A^2}{2} \left[R + \frac{\partial \delta_l(k)}{\partial k} - \frac{1}{2k} \sin 2 \left(kR - \frac{\pi l}{2} + \delta_l(k) \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.418)$$

Величина $n_l(k, R)$ имеет смысл вероятности обнаружить частицу в квантовом состоянии $|klm\rangle$ внутри сферы радиуса R . Предположим для определенности, что наша сис-

тема помещена в непроницаемый сферический ящик радиуса L :

$$\chi(L) = 0. \quad (4.419)$$

Тогда при $R = L$ число $n_l(k, L) = 1$, откуда получаем ($L \rightarrow \infty$)

$$A^2 = 2/L. \quad (4.420)$$

Нас интересует изменение электронной плотности при включении примесного потенциала. Вычтем поэтому из (4.418) значение при $\delta_l(k) = 0$, с учетом (4.419) находим

$$\Delta n_l(k, R) = L^{-1} [\partial \delta_l(k)/\partial k + \sin \delta_l(k)/k \cdot \cos(2kR - \pi l + \delta_l(k))]. \quad (4.421)$$

В силу условий (4.419) с учетом (4.415), допустимые значения k могут изменяться на π/L . Таким образом, кратность вырождения $|kl\rangle$ равна $(2L/\pi)(2l+1)$, где множитель 2 обусловлен спином, а $2l+1$ — квантовым числом m . Тогда для полного изменения плотности электронов получаем

$$\Delta n(R) = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^{k_\Phi} dk [\partial \delta_l(k)/\partial k - \sin \delta_l(k)/k \cos(2kR - \pi l + \delta_l(k))]. \quad (4.422)$$

При $R \rightarrow \infty$ получаем полное изменение числа электронов, которое, в силу электронейтральности, должно равняться избыточному эффективному заряду примеси по сравнению с зарядом ионов матрицы ΔZ :

$$\Delta Z = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) \delta_l(k_\Phi) \quad (4.423)$$

(правило сумм Фриделя). Мы опустили величину $\delta_l(k=0)$, так как если сечение рассеяния конечно при $k \rightarrow 0$, то $\delta_l(0) = 0$.

Осциллирующая часть электронной плотности равна

$$\rho(R) = [\partial \Delta n(R)/\partial R]/4\pi R^2. \quad (4.424)$$

Подставляя (4.422) в (4.424), интегрируя по частям и оставляя ведущие члены по R^{-1} , найдем

$$\rho(R) = - (2\pi^2 R^3)^{-1} \sum_l (2l+1) (-1)^l \sin \delta_l \cos(2k_\Phi R + \delta_l(k_\Phi)). \quad (4.425)$$

Такое медленное и осциллирующее спадание электронной плотности на больших расстояниях от заряженной примеси есть следствие фермиевской статистики. Как мы увидим в гл. 5, оно приводит к важным следствиям в теории магнитных свойств переходных d -металлов и редкоземельных металлов.

§ 4.8. Заключение. Роль многочастичных эффектов

Зонная теория служит в настоящее время фундаментом всей электронной теории металлов и полупроводников. Она дала возможность упорядочить и объяснить огромный экспериментальный материал. При этом особенно важным является не только существование достаточно надежных методов расчета энергетического спектра (для металлов особо следует отметить концепцию псевдопотенциала), но и прямого определения вида поверхности Ферми и распределения скоростей на ней из экспериментальных данных.

Большие успехи зонной теории, однако, на первый взгляд кажутся удивительными, ибо трудно понять, почему учет межэлектронного взаимодействия в приближении самосогласованного поля, в общем-то необоснованном при значении параметров, характерных для твердых тел, оказывается достаточным¹. Как уже отмечалось, решающую роль здесь играет принцип Паули.

¹ Не следует, впрочем, и переоценивать успехи зонной теории, как это часто делается. Так, для описания соединений переходных d -металлов и РЗМ учет корреляции, по видимому, совершенно необходим (см. также 4.4.3).

Рассмотрим электронный газ со слабым взаимодействием. В его отсутствие основное состояние представляло собой заполненную электронами область k -пространства, ограниченную поверхностью Ферми. Взаимодействие будет размывать электронные состояния, вызывая переходы между ними. Для парных столкновений должен выполняться закон сохранения энергии

$$E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2, \quad (4.426)$$

причем начальные состояния $E_{1,2}$ при нулевой температуре ($T = 0$ К) должны находиться под поверхностью Ферми, а конечные — над ней, ибо принцип Паули запрещает рассеяние в занятые состояния. Это, очевидно, противоречит (4.426). Следовательно, при $T = 0$ К парные столкновения подавлены, и поверхность Ферми остается хорошо определенной. Простые рассуждения показывают, что затухание состояния с энергией E пропорционально $(E - E_F)^2$, т.е. для термически активных электронов порядка T^2 , и мало независимо от того, мало ли взаимодействие. (Здесь следует соблюдать, однако, осторожность; рассуждения 4.4.3 показывают, что достаточно сильное взаимодействие все-таки может разрушить поверхность Ферми и превратить металл в полупроводник. Когда мы говорим о немалом взаимодействии, имеется в виду, что оно все же меньше той критической величины, при которой происходит моттовский переход.)

Носители тока в металлах, конечно, не совсем блоховские электроны, как мы уже отмечали выше, они окружены облаком других электронов, с которыми они взаимодействуют, а также фононов. Это *квазичастицы*, т.е. возбуждения *всей* многоэлектронной системы, напоминающие, однако, во многих отношениях блоховские электроны. Свойства таких квазичастиц описываются теорией ферми-жидкости Ландау (см. ниже § 5.2). Одно из ее предсказаний заключается в том, что на статические свойства (теплоемкость, магнитная восприимчивость и т.п.) взаимодействие влияет лишь посредством перенормировки параметров (эффективной массы, магнитного момента и других). При этом существенно, что поверхность Ферми, определенная, скажем, из эффекта де Гааза — ван Альфена — это поверхность Ферми квазичастиц, и, таким образом, ее вид учитывает взаимодействие в какой-то степени точно. В теории многих частиц можно показать, что объем, ограниченный поверхностью Ферми, не меняется при включении взаимодействия (*теорема Ландау — Латинжера*). Поверхность Ферми при этом определяется как поверхность в k -пространстве, на которой при $T = 0$ К испытывает скачок электронная функция распределения. Этот скачок, оказывается, сохраняется и в многочастичной системе, хотя его величина уже меньше единицы (Мигдал А.Б., 1957). Вид функции $\bar{n}(k)$ показан на рис. 4.39 для изотропного случая, когда $\bar{n}(k)$ зависит лишь от $|k|$. При этом k_F по-прежнему определяется полной плотностью n по формуле (3.33), т.е.

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (4.427)$$

Остановимся еще на "доказательстве" того, что время жизни зонного состояния велико и, соответственно, неопределенность его энергии мала. Мы уже отметили при написании (4.426), что каждый электрон из области термического размытия $\sim k_B T$ может сталкиваться не со всеми n электронами системы, а лишь с их частью $n_T \sim (k_B T / \xi_0) n$. Кроме того, не все эти столк-

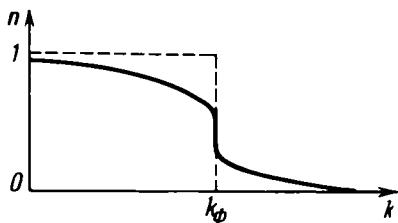


Рис. 4.39. Изменение функции распределения $\bar{n}_F(k)$ Ферми–Дирака для среднего числа занятых состояний при учете межэлектронной корреляции.

новения, даже допускаемые законами сохранения энергии и импульса, возможны. Действительно, если изменение энергии при столкновении больше $k_B T$, то для электрона, потерявшего такую энергию, нет свободных мест. Таким образом, принцип Паули дает еще один множитель в вероятность рассеяния $\sim k_B T / \xi_0$. Таким образом, вероятность рассеяния $\sim (k_B T / \xi_0)^2$, время жизни состояния $\bar{\tau} \sim (k_B T / \xi_0)^{-2} (\hbar / \xi_0)$, т.е. величина, большая даже и при комнатных температурах. Кроме того, из соотношения неопределенности энергия — время $\Delta E \sim \hbar / \bar{\tau}$ получаем для ΔE очень малую величину, последнее и позволяет считать блоховский электрон устойчивой квазичастицей.

На этом мы заканчиваем изложение той части теории твердого тела, которая основана на двух постулатах: пространственной периодичности решетки и отсутствии взаимодействия между электронами (точнее, возможности его учета в приближении самосогласованного поля). В главе 5 мы более или менее подробно исследуем, к каким следствиям приводит отказ от второго из этих двух предположений.

ГЛАВА 5

МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ

§ 5.1. Плазменные явления. Экранирование

5.1.1. Обсуждение модели

В этой главе излагается теория эффектов, в которых взаимодействие электронов играет решающую роль. В ней важное место занимают плазменные явления, впервые исследованные в рамках квантовой теории Д.Бомом и Д. Пайнсом (1953)¹.

Плазмой называют ионизированный газ. Наличие большого числа свободных зарядов, связанных дальнедействующими кулоновскими силами, приводит к резким отличиям многих свойств плазмы от свойств обычного газа (например, поведение в магнитном поле, экранирование и многое другое, см. ниже). Газовая плазма интенсивно исследуется в связи с проблемой управляемого термоядерного синтеза, с астрофизическими и геофизическими проблемами (ионосфера, физика Солнца и т.п.). Но определяющее свойство плазмы — наличие свободных зарядов — присуще также металлам и полу-

¹ Для получения более детальных сведений см. *Платцман Ф., Вольф П.* Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. — М.: Мир, 1975; *Силин В.П., Рухадзе А.А.* Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред. — М.: Атомиздат, 1961, гл.4.

проводникам. Несмотря на совершенно другие значения параметров (плотности электронов, температуры), свободные электроны в твердом теле во многих отношениях ведут себя как сильно ионизированный газ. Так, рассмотренные в 3.7.4 электромагнитные волны в металлах — плазмоны, геликоны и др. — имеют аналоги в газовой плазме (именно там они и были впервые открыты). Иногда можно отказаться от детального учета структуры решетки, электронного строения ионных остовов и рассматривать металл как электронную плазму с равномерно размазанным положительным зарядом ионов, обеспечивающим электронейтральность (*плазменная модель металла*, или "модель желе"). Эта модель в крайней форме подчеркивает, что большинство свойств металлов, даже чисто решеточных, например величины упругих модулей, определяются свободными электронами. Зачастую такой подход оказывается очень глубоким, хотя, конечно, как и всякая модель, он имеет свои пределы применимости. Изложение плазменной модели металла позволит подойти к некоторым общим и существенным понятиям и утверждениям, например к основам теории линейного отклика.

Специфические задачи связаны с плазменными явлениями в полупроводниках, эти явления ближе во многих отношениях к "классической" газовой плазме, чем к плазме в металлах. Во-первых, в полупроводниках носители тока из-за малой концентрации можно описывать классической статистикой Максвелла — Больцмана; во-вторых, в полупроводниках возможны сильные электрические поля и наблюдаются некоторые нелинейные плазменные явления. Они интересны, но не имеют "общетвердотельного" значения, и поэтому здесь не рассматриваются.

Плазменная модель в основном применяется для описания электромагнитных свойств металлов. С точки зрения электродинамики, основное свойство плазмы — сильная *пространственная дисперсия*, т.е. зависимость электрической индукции в данной точке пространства от напряженности поля в некоторой области. Эта нелокальность связи вызвана дальнедействующим характером кулоновских сил и наиболее ярко проявляется в явлении экранирования. Для того чтобы изучить свойства плазмы, необходимо рассмотреть отклик электронной системы на включение поля, зависящего от координат и времени.

5.1.2. Уравнение для самосогласованного плазменного потенциала

Пусть на электроны действует внешнее возмущение $U(\mathbf{r}, t)$, которое будем считать слабым и учитывать в наинизшем порядке теории возмущений. Возмущение индуцирует в системе перераспределение плотности зарядов, которое, в свою очередь, дает дополнительный возмущающий потенциал. Полный потенциал $V(\mathbf{r}, t)$ может быть представлен в виде линейного функционала от $U(\mathbf{r}, t)$ (здесь линейность — в силу малости U):

$$V(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \hat{\epsilon}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') U(\mathbf{r}', t'). \quad (5.1)$$

Оператор $\hat{\epsilon}^{-1}$ с ядром $\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t')$ называют обратной диэлектрической проницаемостью (точнее — обратной продольной диэлектрической проницаемостью). Интегрирование по t' ведется до t , ибо по принципу причин-

ности $V(t)$ может зависеть от $U(t')$ в предшествующие, а не в последующие моменты времени. Представляя U, V в виде интегралов Фурье, например

$$V(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \exp(-i\omega t) V(\mathbf{r}, \omega),$$

$$V(\mathbf{r}, \omega) = \int dt V(\mathbf{r}, t) \exp(i\omega t), \quad (5.2)$$

получим, после очевидных преобразований,

$$V(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) U(\mathbf{r}', \omega), \quad (5.3)$$

где

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int_0^{+\infty} dt \exp(i\omega t) \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t). \quad (5.4)$$

Для пространственно однородного случая $\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ зависит лишь от разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Тогда, совершая преобразование Фурье также по пространственным координатам, найдем

$$V(\mathbf{q}, \omega) = U(\mathbf{q}, \omega) / \epsilon(\mathbf{q}, \omega), \quad (5.5)$$

где

$$V(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \omega) \quad (5.6)$$

и для U аналогично $1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ — фурье-образ $\epsilon^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$. Ниже дается общее, хотя и формальное, выражение для $1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ и доказываются ряд важных соотношений. Сначала, однако, целесообразно вычислить эту величину в сравнительно простых приближениях, охватывающих, впрочем, практически все основные плазменные явления и описывающих их в общем правильно. Для этого рассмотрим $V(\mathbf{r}, t)$ как одноэлектронный потенциал, действующий на *одночастичные* состояния, а потом найдем его с помощью условия самосогласованности и тем учтем его многоэлектронную природу¹.

Рассмотрим систему электронов, описываемую в одночастичном приближении собственными функциями $\psi_\nu(\mathbf{r})$ и собственными значениями E_ν (для твердых тел $|\nu\rangle = |\xi\mathbf{k}\sigma\rangle$, где ξ — номер зоны, $\mathbf{k}$ — волновой вектор, σ — проекция спина). Введем *одночастичную матрицу плотности*

$$\hat{\rho} = \sum_\nu w_\nu |\nu\rangle \langle \nu|; \quad (5.7)$$

эта запись означает, что для любой функции $\varphi(\mathbf{r})$

$$\hat{\rho}|\varphi\rangle = \sum_\nu w_\nu |\nu\rangle \langle \nu|\varphi\rangle = \sum_\nu w_\nu \psi_\nu(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \psi_\nu^*(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}').$$

Здесь w_ν — вероятность нахождения электрона в ν -м состоянии; в равновесии $w_\nu = n(E_\nu)$ совпадает с распределением Ферми — Дирака. Тогда для любого одночастичного оператора $\hat{A}$ его среднее равно

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_\nu w_\nu \langle \nu | \hat{A} | \nu \rangle = \text{Sp}(\hat{A}\hat{\rho}). \quad (5.8)$$

¹ Такой подход был предложен для классической плазмы Власовым А.А. (1938). Подход Боме — Пайнса, основанный, казалось бы, на совсем других идеях и называемый *приближением хаотических фаз*, строго эквивалентен квантовому обобщению метода Власова.

В частности, для оператора электронной плотности

$$\hat{N}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (5.9)$$

получаем

$$N_{\nu\nu'} = \int d\mathbf{r}' \psi_{\nu}^*(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\nu'}(\mathbf{r}') = \psi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \psi_{\nu'}(\mathbf{r})$$

и

$$N(\mathbf{r}) = \langle \hat{N}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\nu\nu'} N_{\nu\nu'} \rho_{\nu'\nu} = \sum_{\nu\nu'} \rho_{\nu'\nu} \psi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \psi_{\nu'}(\mathbf{r}). \quad (5.10)$$

Матрица плотности изменяется со временем по уравнению

$$i\hbar \dot{\hat{\rho}} = [\hat{H}, \hat{\rho}]_-, \quad (5.11)$$

которое можно получить из уравнения Шредингера и комплексно сопряженного к нему

$$i\hbar \frac{\partial |\nu\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\nu\rangle, \quad \langle \nu | \hat{H} = -i\hbar \langle \nu | \frac{\partial}{\partial t}. \quad (5.12)$$

Здесь использована обычная дираковская символика записи. Из (5.7) и (5.12) находим

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= \sum_{\nu} w_{\nu} \left[\left(i\hbar \frac{\partial |\nu\rangle}{\partial t} \langle \nu | \right) + |\nu\rangle \left(i\hbar \langle \nu | \frac{\partial}{\partial t} \right) \right] = \\ &= \sum_{\nu} w_{\nu} (\hat{H} |\nu\rangle \langle \nu| - |\nu\rangle \langle \nu| \hat{H}) = [\hat{H}, \hat{\rho}]_-. \end{aligned}$$

Для невозмущенной задачи с гамильтонианом $\hat{H}_0$ матрица плотности коммутирует

$$\hat{H}_0 |\nu\rangle = E_{\nu} |\nu\rangle, \quad [\hat{H}_0, \hat{\rho}_0]_- = 0. \quad (5.13)$$

Нас интересует отклик системы на возмущение

$$V(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t + \eta t) |_{\eta \rightarrow +0},$$

множитель $\exp(\eta t)$ введен для описания медленного включения потенциала; в случае переходов в непрерывном спектре учет этого множителя необходим, чтобы избежать расхождений¹. Представив $\hat{\rho}$ в виде $\hat{\rho}_0 + \hat{\rho}'$, где $\hat{\rho}' \sim \hat{V}$, и пренебрегая малым коммутатором $[\hat{\rho}', \hat{V}]_- \sim V^2$, найдем из (5.11) с учетом (5.13)

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}'}{\partial t} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}']_- + [\hat{V}, \hat{\rho}_0]_- \exp(-i\omega t + \eta t). \quad (5.14)$$

Из (5.14) следует, что $\hat{\rho}' \sim \exp(-i\omega t + \eta t)$. Вычисляем матричные элементы:

$$\begin{aligned} \langle \nu | [\hat{H}_0, \hat{\rho}']_- | \nu' \rangle &= (E_{\nu} - E_{\nu'}) \rho'_{\nu\nu'}, \\ \langle \nu | [\hat{V}, \hat{\rho}_0]_- | \nu' \rangle &= [n(E_{\nu'}) - n(E_{\nu})] V_{\nu\nu'}, \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$\langle \nu | i\hbar \frac{\partial \rho'}{\partial t} | \nu' \rangle = \hbar(\omega + i\eta) \rho'_{\nu\nu'}.$$

¹ См., например, Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, § 43.

Подставляя (5.15) в (5.14), найдем

$$\rho'_{\nu\nu'} = (\bar{n}_{\nu} - \bar{n}_{\nu'}) V_{\nu\nu'} / (E_{\nu} - E_{\nu'} - \hbar(\omega + i\eta)) \quad (5.16)$$

($\bar{n}_{\nu} = \overline{n(E_{\nu})}$). Согласно (5.10), изменение электронной плотности, индуцированное потенциалом V ,

$$\begin{aligned} \delta N(\mathbf{r}) &= \sum_{\nu\nu'} \psi_{\nu'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \rho'_{\nu\nu'} = \\ &= \sum_{\nu\nu'} [(\bar{n}_{\nu} - \bar{n}_{\nu'}) / (E_{\nu} - E_{\nu'} - \hbar(\omega + i\eta))] \psi_{\nu'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \times \\ &\times \int d\mathbf{r}' \psi_{\nu'}^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\nu}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (5.17)$$

И, наконец, запишем условие самосогласования. Потенциал V складывается из внешнего потенциала U и потенциала, индуцируемого изменением плотности $\delta N(\mathbf{r})$:

$$V(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}'' \delta N(\mathbf{r}'') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}''|. \quad (5.18)$$

Подставляя (5.18) в (5.17), найдем

$$U(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) V(\mathbf{r}'), \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - e^2 \sum_{\nu\nu'} [(\bar{n}_{\nu} - \bar{n}_{\nu'}) / (E_{\nu} - E_{\nu'} - \hbar(\omega + i\eta))] \times \\ &\times \psi_{\nu'}^*(\mathbf{r}') \psi_{\nu'}(\mathbf{r}') \int d\mathbf{r}'' \psi_{\nu'}^*(\mathbf{r}'') \psi_{\nu}(\mathbf{r}'') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}''|. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Решая интегральное уравнение (5.19), найдем индуцированный потенциал $V(\mathbf{r})$ по заданному внешнему возмущению $U(\mathbf{r})$. Уравнение

$$\int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) V(\mathbf{r}') = 0 \quad (5.21)$$

определяет спектр *собственных* плазменных колебаний ($V \neq 0$) в отсутствие внешнего воздействия. Далее мы ограничимся моделью газа свободных электронов. При этом

$$\psi_{\nu}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{ikr} \quad (5.22)$$

(здесь использована нормировка на δ -функцию, $\sum_{\nu} \rightarrow \int d\mathbf{k}$). Учитывая, что

$$\int d\mathbf{r}'' \frac{\exp(i\mathbf{f}\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} = \frac{\exp(i\mathbf{f}\mathbf{r}) 4\pi}{f^2}, \quad (5.23a)$$

$$\int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{f}\mathbf{r}) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{f}), \quad (5.23b)$$

после несложных преобразований, находим

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= \int (2\pi)^{-3} d\mathbf{q} \epsilon(\mathbf{q}, \omega) \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \\ \epsilon(\mathbf{q}, \omega) &= 1 - e^2 \pi^{-2} \mathbf{q}^{-2} \int d\mathbf{k} [\overline{n(\mathbf{k} + \mathbf{q})} - \overline{n(\mathbf{k})}] / [E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar(\omega + i\eta)] \end{aligned} \quad (5.24)$$

(мы учли, что $\langle \nu | V | \nu' \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle$,

$$\sum_{\nu\nu'} \rightarrow \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \sum_{\sigma\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} = 2 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}';$$

множитель 2 появляется из-за суммирования по спину). Выражение (5.24)

иногда называют *формулой Линдхарда*. Используя значение $n(k)$ при $T = 0$ К (см. (3.37)):

$$\overline{n(k)} = \begin{cases} 1, & |k| < k_F, \\ 0, & |k| > k_F, \end{cases} \quad (5.25)$$

подставляя $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ и выполняя интегрирование, получим

$$\begin{aligned} \epsilon(q, \omega) = & 1 - 2me^2 \pi^{-1} \hbar^{-2} q^{-3} [-qk_F + 1/2(k_F^2 + (m\omega/\hbar q - q/2)^2) \times \\ & \times \ln [(\omega + i\eta - \hbar q^2/2m + \hbar q k_F/m)/(\omega + i\eta - \hbar q^2/2m - \hbar q k_F/m)] - \\ & - 1/2(k_F^2 - (m\omega/\hbar q + q/2)^2) \ln \left[\frac{\omega + i\eta + \hbar q^2/2m + \hbar q k_F/m}{\omega + i\eta + \hbar q^2/2m - \hbar q k_F/m} \right]. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Отметим, что множитель $\exp(\eta t)$ оказался существенным — его отсутствие привело бы к появлению расходящихся интегралов. При этом, правда, возникает несколько неожиданный эффект — появление мнимой части у $\epsilon(q, \omega)$ при

$$\omega < \hbar m^{-1} \left(qk_F + \frac{1}{2} q^2 \right) \quad (5.27)$$

согласно формуле

$$\ln(x \pm i\eta) = \ln|x| \pm i\pi\theta(-x), \quad (5.28)$$

где $\theta(x) = 1$, $x > 0$, $\theta(x) = 0$, $x < 0$. Здесь везде имеется в виду главная ветвь логарифма. Появление $\text{Im } \epsilon(q, \omega)$ отражает очень важное физическое явление — *затухание Ландау*, которое будет подробно рассмотрено в 5.1.4.

5.1.3. Статическое экранирование

Рассмотрим сначала отклик электронной системы на статический потенциал. При $\omega = 0$ получаем из (5.26)

$$\begin{aligned} \epsilon(q, 0) = & 1 + \left(\frac{2me^2 k_F}{\pi \hbar^2 q^2} \right) \left(1 + \frac{1 - \xi^2}{2\xi} \ln \left| \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right| \right), \\ \xi = & q/2k_F; \end{aligned} \quad (5.29)$$

мнимые части логарифмов при этом в (5.26) сокращаются. При $q \ll k_F$ находим

$$\epsilon(q, 0) \approx 1 + 1/\lambda^2 q^2, \quad (5.30)$$

где

$$\lambda = (\pi \hbar^2 / 4me^2 k_F)^{1/2}. \quad (5.31)$$

Если $U(q)$ — потенциал точечного заряда Ze , то

$$U(q) = 4\pi Ze^2 / q^2, \quad (5.32)$$

$$V(q) = 4\pi Ze^2 / q^2 \epsilon(q, 0) \approx 4\pi Ze^2 / q^2 + \lambda^{-2} \quad (5.33)$$

при $q \ll k_F$. Обращение преобразования Фурье в (5.33) дает

$$V(r) = (Ze^2/r) \exp(-r/\lambda). \quad (5.34)$$

Следовательно, λ имеет смысл *радиуса экранирования*. Если бы $\epsilon(q, 0)$ была "хорошей" функцией, то поведение $V(r)$ при $r \rightarrow \infty$ определялось бы фурье-образом $V(q)$ при $q \rightarrow 0$, т.е. формулой (5.34). В случае классической статистики для электронов так оно и есть (с другим выражением для λ , которое будет найдено ниже). Для статистики Ферми, однако, как видно из (5.29), $\epsilon(q, 0)$ имеет при $q = 2k_F$ особенность вида

$$\epsilon(q, 0) \sim \text{const} (q - 2k_F) \ln |q - 2k_F|. \quad (5.35)$$

Можно показать¹, что это приводит к появлению у $V(r)$ осциллирующей части:

$$V(r) \approx \text{const} \cdot r^{-3} \cos(2k_F r) \quad (r \rightarrow \infty), \quad (5.36)$$

что согласуется (по крайней мере, качественно) с рассмотрением фриделевских осцилляций в 4.7.3. Еще раз подчеркнем, что существование медленно спадающего осциллирующего "хвоста" экранированного потенциала связано с особенностями (5.35) в $\epsilon(q, 0)$, а оно, в свою очередь, — с существованием поверхности Ферми. Столкновения или конечная температура, размывая эту поверхность, приводят к затуханию "хвоста", но на длине, много большей, чем λ .

Для прояснения физического смысла уравнения (5.34), описывающего плавную часть $V(r)$, выведем его другим способом. Если считать, что $V(r)$ медленно меняется в пространстве, электронную плотность в точке r можно найти по формуле

$$N(r) = \int d\epsilon g(\epsilon) [\exp(\epsilon - \zeta + V(r)/k_B T) + 1]^{-1} = N(\zeta - V(r)), \quad (5.37)$$

где приняты обозначения гл. 3. Если $V(r)$ мал, что, безусловно, справедливо для больших расстояний, то для изменения плотности в точке r по сравнению с невозмущенным случаем получаем

$$\delta N(r) \approx - \frac{\partial N}{\partial \zeta} V(r). \quad (5.38)$$

Тогда самосогласованный потенциал $V(r)$ может быть найден из уравнения Пуассона

$$\Delta V = -4\pi e^2 \delta N. \quad (5.39)$$

Учитывая, что для сферически-симметричных функций

$$\Delta V = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r V(r)), \quad (5.40)$$

подставляя (5.38) и (5.40) в (5.39), получим

$$V(r) = \frac{C}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right), \quad (5.41)$$

где C — пока неопределенная константа (ее можно найти из условия $V(r) \approx Ze^2/r$ при $r \rightarrow 0$, когда экранирование несущественно; отсюда $C = Ze^2$), а

$$\lambda = \left(4\pi e^2 \frac{\partial N}{\partial \zeta}\right)^{-1/2} \quad (5.42)$$

¹ См. Харрисон У. Теория твердого тела: Пер. с англ./Под ред. Р.А. Сурица. — М.: Мир, 1972, гл.3, § 4.

Для статистики Ферми $\partial N/\partial \zeta = g(\zeta_0)$, что в модели свободных электронов дает (5.31). Для классической статистики

$$N \sim \exp(\zeta/k_B T), \quad \partial N/\partial \zeta = N/k_B T \quad \text{и} \quad \lambda = (k_B T/4\pi N e^2)^{1/2} \quad (5.43)$$

Формулы (5.34) и (5.43) были получены П. Дебаем и В.Хюккелем (1923), поэтому λ из (5.43) часто называют *дебаевским* радиусом экранирования, а (5.31) — *томас-фермиевским*. Последнее связано с тем, что (5.37) и (5.39) лежат в основе статистической теории атома Томаса — Ферми.

Статическое экранирование играет важную, решающую роль в физике металлов. Оно приводит к тому, что кулоновская энергия связи ионов ослабляется и металлические структуры стабилизируются в основном энергией зонных электронов (ср. 4.4.2), т.е. вообще имеет смысл говорить о металлической связи как таковой. Н.Ф. Мотт (1949) впервые отметил решающее значение экранирования для критерия металл-изолятор. Дело в том, что в кулоновском потенциале всегда существуют связанные состояния (и даже бесконечное их число), поэтому электрон, ушедший с атома, оказался бы снова связанным возникшей при этом дыркой и не стал бы электроном проводимости. С ростом концентрации электронов λ уменьшается; при некотором критическом значении λ/a_B , где

$$a_B = \hbar^2/m e^2$$

— радиус Бора, в потенциале (5.34) уже нет связанных состояний (учет фриделевских осцилляций не меняет этого вывода). Соответствующее значение концентрации

$$N^{1/3} a_B \approx 0.4. \quad (5.44)$$

Таким образом, по Мотту, если сближать атомы с одним валентным электроном, то до тех пор, пока их плотность меньше критического значения (5.44), система будет изолятором (зонная теория неприменима для описания таких изоляторов), а в точке (5.44) все электроны могут стать свободными. Произойдет переход металл — изолятор первого рода. Качественно критерий (5.44) сходен с рассматривавшимся в 4.4.3, где речь шла об электронах внутренних недостроенных оболочек, которые с самого начала взаимодействуют короткодействующими силами.

Важной характеристикой является число электронов в сфере радиуса λ :

$$Q = N \lambda^3 \sim (k_F a_B)^{3/2}. \quad (5.45)$$

Если $Q \gg 1$, то флуктуации создаваемого ими потенциала малы, и приближение самосогласованного потенциала (хаотических фаз) оправдано. Из (5.45) видно, что это соответствует высоким плотностям. В случае $Q \ll 1$ решающую роль играет корреляция отдельных частиц, и плазменное описание неэффективно.

Следует ожидать из сравнения (5.44) и (5.45), что критерий применимости плазменного описания примерно совпадает с моттовским критерием металл — изолятор.

5.1.4. Плазмон

Рассмотрим теперь высокочастотные свойства плазмы, точнее — случай

$$\omega \gg qv_{\Phi} = \hbar q k_{\Phi} / m. \quad (5.46)$$

Будем интересоваться спектром собственных колебаний, определяемым (см. выше) условием (5.21), принимающим в однородном случае вид

$$\epsilon(q, \omega) = 0. \quad (5.47)$$

Разлагая (5.26) в ряд по степеням ω^{-1} с учетом (5.46) и подставляя результат разложения в (5.47), получим

$$\omega^2 = \omega_p^2(q) = \omega_p^2 + \frac{3}{5} q^2 v_{\Phi}^2 + \hbar^2 q^4 / 4m^2 + \dots, \quad (5.48)$$

где

$$\omega_p^2 = 4\pi Ne^2 / m. \quad (5.49)$$

Итак, для предельной частоты собственных колебаний электронной плотности (плазмонов) получается такое же выражение, как и в 3.7.4. Учет пространственной дисперсии приводит, однако, к тому, что частота плазмона зависит от волнового вектора (рис. 5.1). При некотором значении $k_c \sim \omega_p / v_{\Phi} \sim \lambda^{-1}$ перестает выполняться условие (5.27), появляется мнимая часть $\epsilon(q, \omega)$, а следовательно, и мнимая часть решения уравнения (5.47) (затухание Ландау). При малых $\text{Im } \epsilon(q, \omega)$ мнимая часть частоты может быть найдена из формулы

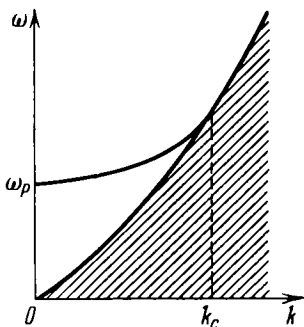
$$\gamma = \omega \left. \frac{\frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re } \epsilon(q, \omega)}{\text{Re } \epsilon(q, \omega)} \right|_{\omega = \omega_p(q)}, \quad (5.50)$$

которая получается заменой $\omega \rightarrow \omega + i\gamma$ в (5.47) и разложением по γ до первого порядка.

Затухание Ландау обусловлено передачей энергии от коллективного возбуждения (плазмона) к одночастичным. Это следует из выражения для $\text{Im } \epsilon(q, \omega)$, которое может быть получено из (5.24) с помощью многократно использованного тождества

$$\text{Im}(x + i\eta)^{-1} = -\pi \delta(x):$$

$$\text{Im } \epsilon(q, \omega) = e^2 \pi^{-1} q^{-2} \int dk [\overline{n(k+q)} - \overline{n(k)}] \delta[E(k+q) - E(k) + \hbar\omega]. \quad (5.51)$$



Отсюда следует, что $\text{Im } \epsilon(q, \omega_p(q))$ отлично от нуля при выполнении законов сохранения энергии и импульса:

$$E(k+q) = E(k) + \hbar\omega_p(q). \quad (5.52)$$

Множитель $\overline{n(k+q)} - \overline{n(k)}$ в (5.51) отличен от нуля при $T = 0$ К, если переходы совершаются

Рис. 5.1. Закон дисперсии плазмона. Заштрихованная область соответствует затуханию Ландау.

из-под поверхности Ферми в свободные состояния, что требует принцип Паули. Утверждение, что затухание Ландау представляет собой передачу энергии одночастичным степеням свободы, можно подтвердить прямым расчетом¹ изменения одноэлектронной энергии под действием потенциала $V(r, t)$.

Пусть на систему действует плазменный потенциал $V(r) e^{-i\omega t} + V^*(r) e^{i\omega t}$. Он вызывает переходы между состояниями ψ_ν , вероятности которых определяются по нестационарной теории возмущений. Вероятность перехода в единицу времени в наименьшем порядке по V равна

$$w_{\nu \rightleftharpoons \nu'} = 2\pi \hbar^{-1} |V_{\nu\nu'}|^2 [\delta(E_\nu - E_{\nu'} - \hbar\omega) + \delta(E_\nu - E_{\nu'} + \hbar\omega)]. \quad (5.53)$$

Тогда полная скорость изменения одноэлектронной энергии равна

$$\begin{aligned} dE_e/dt &= \sum_{\nu\nu'} w_{\nu \rightleftharpoons \nu'} \bar{n}_\nu (1 - \bar{n}_{\nu'}) (E_{\nu'} - E_\nu) = \\ &= 1/2 \sum_{\nu\nu'} w_{\nu \rightleftharpoons \nu'} (E_{\nu'} - E_\nu) [\bar{n}_\nu (1 - \bar{n}_{\nu'}) - \bar{n}_{\nu'} (1 - \bar{n}_\nu)] = \\ &= 1/2 \sum_{\nu\nu'} w_{\nu \rightleftharpoons \nu'} (E_{\nu'} - E_\nu) (\bar{n}_\nu - \bar{n}_{\nu'}) = \\ &= \pi\omega \sum_{\nu\nu'} |V_{\nu\nu'}|^2 (\bar{n}_\nu - \bar{n}_{\nu'}) [\delta(E_\nu - E_{\nu'} + \hbar\omega) - \delta(E_\nu - E_{\nu'} - \hbar\omega)]. \end{aligned} \quad (5.54)$$

Множитель $\bar{n}_\nu (1 - \bar{n}_{\nu'})$ означает, что переходы возможны только из занятых состояний в свободные. Кроме того, учтено, что $x\delta(x \pm \omega) = \mp \omega\delta(x \pm \omega)$. Для свободного электрона $V(r) = V_q \exp(iqr)$, и мы получаем

$$\begin{aligned} dE_e/dt &= 2\pi\omega |V_q|^2 \int dk (2\pi)^{-3} [\bar{n}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \bar{n}(\mathbf{k})] \times \\ &\times [\delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega) - \delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega)] = \\ &= \omega q^2 |V_q|^2 (2\pi)^{-1} e^{-2} \operatorname{Im} \epsilon(\mathbf{q}, \omega), \end{aligned} \quad (5.55)$$

где учтено (5.51), а также нечетность функции $\operatorname{Im} \epsilon(\mathbf{q}, \omega) = -\operatorname{Im} \epsilon(\mathbf{q}, -\omega)$.

С другой стороны, по известной формуле электродинамики сплошных сред², энергия, "запасенная" в слабозатухающей плазменной волне, равна

$$\begin{aligned} E_p &= (4\pi)^{-1} e^{-2} \frac{d}{d\omega} [\omega \operatorname{Re} \epsilon(\mathbf{q}, \omega)]|_{\omega=\omega_p(\mathbf{q})} \int d\mathbf{r} |\nabla V(\mathbf{r})|^2 = \\ &= \omega q^2 |V_q|^2 (4\pi)^{-1} e^{-2} \partial \operatorname{Re} \epsilon(\mathbf{q}, \omega) / \partial \omega, \end{aligned} \quad (5.56)$$

где $-(1/e)\nabla V$ — напряженность электрического поля волны и учтено, что $\operatorname{Re} \epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0$ при $\omega = \omega_p(\mathbf{q})$. Если амплитуда поля волны затухает как $\exp(-\gamma t)$, то потеря энергии волны в единицу времени равна $2\gamma E_p$. Используя (5.50), (5.56) и (5.55), можно получить, что

$$2\gamma E_p = dE_e/dt, \quad (5.57)$$

что и доказывает высказанное утверждение о природе затухания Ландау.

¹ Здесь, в основном, мы следуем работе Ишмухаметова Б.Х., Кацнельсона М.И. — ФММ, 1978, т. 45, с. 484.

² См., например, Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. — М.: Наука, 1967.

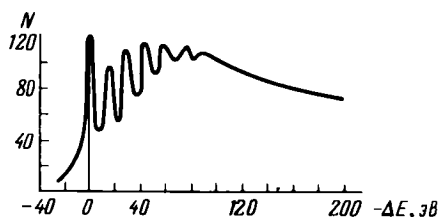
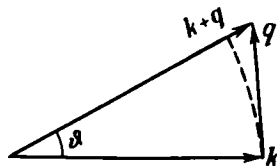


Рис. 5.2. Экспериментальные кривые характеристик потерь для Al (здесь N — число рассеянных электронов).

Рис. 5.3. К определению угла рассеяния ϑ .



Плазмоны наиболее ярко проявляются в экспериментах по так называемым *характеристическим потерям* энергии быстрых электронов (рис. 5.2)¹. Рассеяние последних определяется динамикой плотности электронов проводимости; плазмоны как раз и являются квантами колебаний электронной плотности. Из закона сохранения энергии и импульса для одноплазмонного рассеяния получаем по аналогии с рассеянием на фонах (см. § 2.7)

$$E(k+q) - E(k) = -\hbar\omega_p(q), \quad E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (5.58)$$

где q — вектор рассеяния. Он связан с углом рассеяния ϑ (рис. 5.3) соотношениями, следующими из (5.58):

$$q^2 = 2m\hbar^{-2} [E(k) + E(k+q) - 2\sqrt{E(k)E(k+q)} \cos \vartheta]. \quad (5.59)$$

При малых ϑ , т.е. при $q \ll k$ и $\hbar\omega_p \ll E(k)$, получаем

$$q^2 \approx k^2 [\vartheta^2 + (\hbar\omega_p/2E(k))^2]. \quad (5.60)$$

Итак, изучая зависимость величины потери энергии от угла рассеяния, можно определить спектр плазмонов $\omega_p(q)$. Опытные данные неплохо согласуются и с формулой (5.48), и с существованием предельного угла рассеяния (связанного с k_c на рис. 5.1), при достижении которого спектр характеристических потерь размывается.

К теории характеристических потерь мы вернемся в 5.1.6. Сейчас отметим, что эти потери наблюдаются не только в металлах, но и в полупроводниках, причем под N надо понимать *полное* число валентных электронов, несмотря на то, что они все находятся в целиком заполненной полосе. Как видно из табл. 5.1, значения ω_p для металлов и полупроводников сравнительно близки. Дело в том, что в этих материалах $\hbar\omega_p$ много больше ширины запрещенной полосы G , и электроны реагируют на столь высокочастотное взаимодействие как свободные. Поэтому и под m в (5.49) надо понимать *массу свободного электрона*. Если же $\hbar\omega_p \ll G$, то можно пользоваться приближением эффективной массы, пренебрегая межзонными переходами. При этом под N следует понимать число свободных

¹ Ruthemann G. — Ann. d. Phys., 1948, Bd. 2, s. 113; Lang W. — Optik (Stuttgart), 1948, Bd. 3, s. 233.

Таблица 5.1

Экспериментальные значения энергий плазмонов
для различных металлов¹

Элемент	Al	Be	Mg	Si	Ge	Sb	Na
$\hbar\omega_p$, эВ	15,0	18,9	10,5	16,9	16,0	15,3	5,7

¹ Из обзора: Raether H. Springer Tracts in Modern Physics. – Springer – Verlag, 1965, v. 38, p. 84.

носителей N_c , под m – эффективную массу m^* , а e^2 заменить на e^2/ϵ_0 , где ϵ_0 – статическая диэлектрическая проницаемость (ср. 4.4.1). Таким образом, в полупроводниках существует еще и низкочастотный плазмон с частотой

$$\omega_p^* = (4\pi N_c e^2 / m^* \epsilon_0)^{1/2}, \quad (5.61)$$

проявляющийся, например, в оптических свойствах.

5.1.5 Фононы в плазменной модели

Перейдем теперь к краткому рассмотрению решеточных свойств плазменной модели. Ионы заменялись компенсирующим фоном положительного заряда с плотностью N/Z (где $Z|e|$ – заряд иона). Казалось бы, они должны колебаться с частотой

$$\omega_{pi} = (4\pi N (Ze)^2 / MZ)^{1/2} = (4\pi N Ze^2 / M)^{1/2} \quad (5.62)$$

(M – масса иона), и, следовательно, такая модель не дает возможности описать акустический характер спектра. Здесь, однако, решающую роль играет экранирование. Для ионов можно пренебречь пространственной дисперсией при

$$\omega \gg qv_T, \quad (5.63)$$

где $v_T = (3k_B T / M)^{1/2}$ – тепловая скорость движения ионов (для них принимаем классическую статистику). При этом ионный вклад в диэлектрическую проницаемость равен $-\omega_{pi}^2 / \omega^2$. Если, однако, одновременно с этим

$$\omega \ll qv_\Phi, \quad (5.64)$$

то для электронного вклада необходимо брать статический предел. Неравенства (5.63) и (5.64) совместны в силу того, что $v_\Phi \gg v_T$. Таким образом, движение ионов экранируется электронами как *статическое* (в этом, собственно, и состоит *адиабатическое приближение*, о котором неоднократно говорилось выше). Полная диэлектрическая проницаемость примет вид

$$\epsilon_{\text{полн}}(q, \omega) = \epsilon(q, 0) - \omega_{pi}^2 / \omega^2, \quad (5.65)$$

и уравнение (5.47) дает

$$\omega^2 = \omega_{pi}^2 / \epsilon(q, 0). \quad (5.66)$$

При $q \ll k_\Phi$ для $\epsilon(q, 0)$ используем формулу (5.30) и получаем

$$\omega^2 = s^2 q^2, \quad s = \lambda \omega_{pi} = (Zm/3M)^{1/2} v_\Phi, \quad (5.67)$$

где мы подставили в (5.30) формулы (5.31), (5.62) и равенство $N = k_\Phi^3 / 3\pi^2$. Формула (5.67) (Д. Бом, Т. Стэйвер, 1950) дает оценку *скорости звука* в металлах, находящуюся в разумном согласии с опытом. Плазменная модель нечувствительна к различию между твердыми и жидкими металлами и потому не может описать сдвиговые волны, характерные именно для твердых тел. Тем не менее она прекрасно иллюстрирует физику формирования фононного спектра металлов и проясняет смысл адиабати-

ческого приближения. Согласно (5.66) и (5.35), фононный спектр должен иметь слабую особенность при $q = 2k_F$ (коновская аномалия, открытая В. Коном). Предполагается, что измеряя дисперсию коротковолновых фононов в разных кристаллографических направлениях, можно восстановить вид поверхности Ферми. К сожалению, эти аномалии выражены достаточно слабо, поэтому и сам метод не может конкурировать с другими, прежде всего магнитными.

5.1.6. Флуктуационно-диссипационная теорема

В заключении этого параграфа исследуем некоторые общие свойства функции $\epsilon(q, \omega)$. Для этого рассмотрим строго задачу об отклике многоэлектронной системы на слабое внешнее воздействие. Внесем в систему пробный заряд, описываемый плотностью

$$eN_{\text{внеш}}(r, t) = ev_q \exp[i(qr - \omega t) + \eta t], \quad (5.68)$$

тогда гамильтониан взаимодействия системы электронов с пробным зарядом будет иметь вид

$$\hat{V} = e^2 \int dr dr' \hat{N}(r) N_{\text{внеш}}(r') / |r - r'| = 4\pi e^2 q^{-2} \hat{N}_q v_q \exp[i(qr - \omega t) + \eta t], \quad (5.69)$$

где $\hat{N}_q$ — фурье-образ оператора плотности электронов. Фурье-преобразование выполняется с учетом (5.22), (5.6), (5.68). Найдем изменение матрицы плотности всей электронной системы $\hat{\rho}$ под действием возмущения $\hat{V}$ в наинизшем порядке. Его можно получить из (5.16), заменяя $|\nu\rangle \rightarrow |n\rangle$, где $|n\rangle$ — собственные состояния многоэлектронной системы. При этом

$$w_n = Z^{-1} \exp(-E_n/k_B T) \quad (5.70)$$

— функция распределения Гиббса, или собственное состояние полной невозмущенной матрицы плотности, Z — статистическая сумма. Итак,

$$\begin{aligned} \rho'_{nm} &= (w_n - w_m) V_{nm} / [E_n - E_m - \hbar(\omega + i\eta)] = \\ &= 4\pi e^2 q^{-2} v_q (w_n - w_m) (N_q)_{nm} / [E_n - E_m - \hbar(\omega + i\eta)]. \end{aligned} \quad (5.71)$$

Для изменения среднего значения $\langle \hat{N}_q \rangle$ под действием возмущения получаем

$$\langle \hat{N}_q \rangle = \sum_{mn} (N_q)_{mn} \rho'_{nm} = 4\pi e^2 q^{-2} v_q \sum_{mn} (w_n - w_m) |(N_q)_{mn}|^2 / [E_n - E_m - \hbar(\omega + i\eta)], \quad (5.72)$$

где мы учли, что $(N_q)_{nm} = (N_q)^*_{mn}$. Диэлектрическая проницаемость есть отношение плотности внешних зарядов v_q к полной плотности зарядов $v_q + \langle \hat{N}_q \rangle$. Так как $\text{div } D = 4\pi ev$, $\text{div } E = 4\pi e(v + \langle \hat{N} \rangle)$, для возмущения вида (5.68) $D_q = -4\pi i q e v_q / q^2$, $E_q = -4\pi i q e (v_q + \langle \hat{N}_q \rangle) / q^2$, то это определение совпадает с обычным $D_q = \epsilon(q, \omega) E_q$.

Из (5.72) получаем

$$\begin{aligned} 1/\epsilon(q, \omega) &= 1 + \langle \hat{N}_q \rangle / v_q = \\ &= 1 + 4\pi e^2 q^{-2} \sum_{mn} (w_n - w_m) |(N_q)_{mn}|^2 / [E_n - E_m - \hbar(\omega + i\eta)]. \end{aligned} \quad (5.73)$$

Формула (5.73) — формально точная. Она мало полезна в конкретных вычислениях, так как требует знания точных собственных функций и энергий многоэлектронной системы. Вместе с тем из нее можно получить важные общие соотношения. Вычислим $\text{Im}[1/\epsilon(q, \omega)]$:

$$\begin{aligned} \text{Im}[1/\epsilon(q, \omega)] &= 4\pi^2 e^2 q^{-2} \sum_{mn} (w_n - w_m) |(N_q)_{mn}|^2 \times \\ &\times \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) = -4\pi^2 e^2 (Zq^2)^{-1} \sum_{mn} \exp(-E_m/k_B T) \times \\ &\times [1 - \exp(-(E_n - E_m)/k_B T)] |(N_q)_{mn}|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) = \\ &= -4\pi^2 e^2 (Zq^2)^{-1} [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)] \times \\ &\times \sum_{mn} \exp(-E_m/k_B T) |(N_q)_{mn}|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (5.74)$$

Выражение в правой части (5.74) может быть связано с коррелятором плотности, введенным в 2.7.1:

$$\begin{aligned} S(q, \omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle N_q(t) N_{-q}(0) \rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \sum_{mn} w_m \langle N_q \rangle_{mn} \exp[i\hbar^{-1}(E_m - E_n)t] \langle N_{-q} \rangle_{nm} = \\ &= 2\pi\hbar \sum_{mn} w_m |\langle N_q \rangle_{mn}|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (5.75)$$

$$S(q, \omega) = -\hbar q^2 (2\pi e^2)^{-1} [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]^{-1} \text{Im}(1/\epsilon(q, \omega)). \quad (5.76)$$

Равенство (5.76) выражает содержание так называемой *флуктуационно-диссипационной теоремы* (в общем виде она была получена Кэлленом и Уэлтоном, 1951). Сейчас мы можем выразить через диэлектрическую проницаемость вероятность рассеяния быстрых электронов. Подставив в формулу (2.138) $v_q = 4\pi e^2/q^2$, а также (5.76), получим

$$\begin{aligned} R &= (4\pi e^2/\hbar q^2)^2 S(q, \omega) = -8\pi e^2/\hbar q^2 \times [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]^{-1} \text{Im}[1/\epsilon(q, \omega)], \\ \omega &= [E(k) - E(k+q)] \hbar^{-1}. \end{aligned} \quad (5.77)$$

В отсутствие затухания надо записать $\epsilon(q, \omega) \rightarrow \epsilon(q, \omega) + i\delta$, $\delta \rightarrow +0$,

$$\text{Im}[1/\epsilon(q, \omega)] = -\pi\delta(\epsilon(q, \omega)). \quad (5.78)$$

Подставляя (5.78) в (5.77), найдем

$$R = 8\pi^2 e^2 (\hbar q^2)^{-1} (\bar{n}_\omega + 1) \delta(\epsilon(q, \omega)), \quad (5.79)$$

где

$$\bar{n}_\omega = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1} \quad (5.80)$$

— планковская функция распределения. Появление δ -функции (5.79) показывает, что рассеяние идет с рождением плазмона с выполнением закона (5.58); появление характерного множителя $\bar{n}_\omega + 1$ (такого же, как для фононов) означает, что плазмоны подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. Впрочем, так как обычно $\hbar\omega_p \sim 10$ эВ, можно всегда считать $\bar{n}_\omega \approx 0$.

Существует очень важная связь между диэлектрической проницаемостью и свободной энергией многоэлектронной системы. Гамильтониан межэлектронного взаимодействия можно записать в виде

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} &= 1/2 \sum_{ij} e^2 / |r_i - r_j| = 2\pi e^2 q^{-2} \sum_{q \neq 0} \hat{N}_q \hat{N}_{-q} = \\ &= 2\pi e^2 q^{-2} \sum_q (\hat{N}_q \hat{N}_{-q} - N) \end{aligned} \quad (5.81)$$

использовано соотношение $\hat{N}_q \hat{N}_{-q} = N^{-1} \sum_{ij} \exp[iq(\hat{r}_i - \hat{r}_j)] |q \rightarrow 0 \rightarrow N$. Свободная энергия равна

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \text{Sp} \exp[-(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}})/k_B T], \quad (5.82)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_0$ — гамильтониан невзаимодействующих электронов. Заменим в (5.81) $e^2 \rightarrow \lambda e^2$ и вычислим $\partial F(\lambda)/\partial \lambda$:

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -\frac{k_B T}{Z(\lambda)} \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z(\lambda)} \text{Sp} \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} \exp\left[-\frac{\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}}}{k_B T}\right] = \langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} \rangle_\lambda, \quad (5.83)$$

где $\langle \rangle_\lambda$ — усреднение по ансамблю Гиббса с заменой $e^2 \rightarrow \lambda e^2$. Подставим (5.81) (5.83) с учетом того, что

$$\langle N_q N_{-q} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega (2\pi)^{-1} S(q, \omega) \quad (5.84)$$

(нужно обратить преобразование Фурье (5.75) и положить $t = 0$). В свою очередь,

$S(q, \omega)$ выражается через $\text{Im} [1/\epsilon(q, \omega)]$ согласно (5.76). В результате находим

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -\hbar \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]^{-1} \times \sum_q \left[\int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon_\lambda(q, \omega)} \right] + \frac{2\pi N e^2}{\hbar q^2} \right], \quad (5.85)$$

где при вычислении $\epsilon_\lambda(q, \omega)$ необходимо заменить $e^2 \rightarrow \lambda e^2$. При $\lambda = 0$ величина F известна (невзаимодействующие электроны). Вычисляя в каком-то приближении (например, хаотических фаз) диэлектрическую проницаемость и интегрируя (5.85) по λ от 0 до 1, находим свободную энергию многоэлектронной системы, а следовательно, и все ее термодинамические свойства.

§ 5.2. Теория ферми-жидкости¹

5.2.1. Основные положения теории Ландау

Как видно из § 5.1, приближение хаотических фаз достаточно полно описывает электронную систему металла в пределе высокой плотности:

$$k_F a_B \gg 1, \quad (5.86)$$

где a_B — боровский радиус. Можно вычислить диэлектрическую проницаемость, по (5.85) найти свободную энергию системы, а из нее определить теплоемкость, сжимаемость и другие термодинамические свойства. Можно учесть эффекты спина и внешнего поля H . Описывались также высокочастотные и "коротковолновые" свойства. Однако в реальных металлах k_F порядка a_B^{-1} , и в количественном отношении приближение хаотических фаз сомнительно (хотя качественно оно охватывает почти все основные черты многочастичной связи). Л.Д. Ландау (1956) предложил феноменологический подход к описанию системы взаимодействующих электронов — теорию ферми-жидкости, применимую и в случае, когда энергия связи порядка кинетической энергии частиц. Применительно к электронам в металле это означает, что $k_F a_B \sim 1$. С другой стороны, в теории ферми-жидкости рассматриваются только достаточно низкочастотные и длинноволновые возбуждения

$$\hbar\omega \ll \xi_0, \quad q \ll k_F \quad (5.87)$$

и статические свойства при

$$k_B T \ll \xi_0, \quad (5.88)$$

так что нельзя корректно рассмотреть, например, влияние ферми-жидкостных эффектов на плазмоны ($\hbar\omega_p \sim \xi_0$); но высокочастотные свойства неплохо описываются и в приближении хаотических фаз. Теория Ландау широко применяется не только в физике твердого тела, но и в теории ядра и нейтронных звезд, жидкого² He^3 и других ферми-систем.

¹ См. монографию Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей (т. 1, нормальные ферми-жидкости): Пер. с англ./Под ред. А.А. Абрикосова. — М.: Мир, 1967.

² Именно для этого типа ферми-систем — нейтральных ферми-жидкостей и была впервые предложена эта теория Ландау Л.Д. — ЖЭТФ, 1956, т. 30, с. 1058. Обобщение теории ферми-жидкости на заряженные ферми-жидкости (электроны в металле) дал Силин В.П. — ЖЭТФ, 1957, т. 33, с.с. 405, 1282; 1958, т. 34, с. 707, т. 35, с. 1243. Кроме того, см. цитированную выше монографию Пайнса Д. и Нозьера Ф.

Выше неоднократно подчеркивалась особая важность понятия квази-частиц. В данном случае выберем в качестве квазичастиц электроны, взаимодействующие с другими квазичастицами и, следовательно, "одетые" облаком электронно-дырочных пар, плазмонов и т. п. (движущийся электрон возмущает состояние системы, примешивая к основному состоянию ферми-газа различные возбуждения: в свою очередь, это влияет на его собственное движение). При "включении" взаимодействия основное состояние системы, вообще говоря, перестраивается. При этом может произойти, например переход металл — изолятор, изменение структуры решетки (см. § 4.4), переход в сверхпроводящее состояние (см. ниже), т.е. радикальное изменение основного состояния и характера токовых состояний. Если, однако, взаимодействие не слишком сильное (и система не сверхпроводящая), характер спектра в общем не изменится. Например, не появляется щель между уровнем основного состояния и первым возбужденным, как это имеет место в сверхпроводниках. Энергетические уровни, конечно, сдвинутся, но будут характеризоваться теми же квантовыми числами (номер зоны, квазимпульс, проекция спина, . . .), что и состояния без взаимодействия. Иными словами, *сохраняется взаимно однозначное соответствие состояний зонных электронов и введенных квазичастиц, которые также описываются статистикой Ферми — Дирака*, подчиняясь принципу Паули. Это первое и основное положение теории Ландау. В случае его выполнения говорят о *нормальной ферми-жидкости*. Опыт показывает, что во многих случаях систему электронов проводимости можно рассматривать как нормальную ферми-жидкость.

Квазичастицы занимают состояния в обратном пространстве, ограниченные поверхностью Ферми. По теореме Ландау — Латинжера (§ 4.8), ограниченный ею объем не меняется при включении взаимодействия, а форма, вообще говоря, может исказиться, но мы не будем этого учитывать, ограничиваясь случаем изотропного закона дисперсии и сферической поверхности Ферми. Так как квазичастицы подчиняются принципу Паули, к ним применимы аргументы § 4.8, и затухание этих квазичастиц на поверхности Ферми обращается в нуль. При выполнении условий (5.87), (5.88) существенны лишь возбуждения с энергией вблизи ξ_0 и квазичастичное описание применимо. Вдали от поверхности Ферми квазичастицы определены плохо и величина их затухания порядка энергии возбуждения.

Второй постулат теории Ландау — это утверждение, что энергия системы $\mathcal{E}$ является функционалом одночастичной функции распределения квазичастиц $\bar{n}_\nu$. Энергия квазичастицы ϵ_ν определяется как изменение полной энергии системы при добавлении частицы в состояние $|\nu\rangle$ (или ее изъятию из этого состояния), т.е. как первая функциональная производная $\mathcal{E}$:

$$\epsilon_\nu = \delta \mathcal{E}[\bar{n}_\nu] / \delta \bar{n}_\nu. \quad (5.89)$$

В системе взаимодействующих квазичастиц ϵ_ν зависит от состояния всех остальных квазичастиц. Фундаментальную роль играет *функция ферми-жидкостного взаимодействия Ландау*, которая равна второй функциональной производной энергии

$$f_{\nu\nu'} = \delta \epsilon_\nu / \delta \bar{n}_{\nu'} = \delta^2 \mathcal{E} / \delta \bar{n}_\nu \delta \bar{n}_{\nu'}. \quad (5.90)$$

Из (5.90) следует, что $f_{\nu\nu'} = f_{\nu'\nu}$. В простейшем случае газа свободных

электронов ν — это импульс и проекция спина $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Функцию $\bar{n}_{p\sigma}$ можно рассматривать как собственные значения матрицы плотности в спиновом пространстве $\bar{n}_{\sigma'\sigma}(\mathbf{p})$. Тогда получаем

$$\delta \mathcal{E} = \sum_{\mathbf{p}} \epsilon_{\sigma\sigma'}(\mathbf{p}) \delta \bar{n}_{\sigma'\sigma}(\mathbf{p}) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} f_{\sigma_1\sigma_2;\sigma'_1\sigma'_2}(\mathbf{p},\mathbf{p}') \delta \bar{n}_{\sigma'_2\sigma'_1}(\mathbf{p}') \delta n_{\sigma_2\sigma_1}(\mathbf{p}) + \dots, \quad (5.91)$$

где подразумевается суммирование по двойным спиновым индексам. В изотропном случае самый общий вид матрицы f таков:

$$f_{\sigma_1\sigma_2;\sigma'_1\sigma'_2}(\mathbf{p},\mathbf{p}') = \varphi(\mathbf{p},\mathbf{p}') \delta_{\sigma_1\sigma_2} \delta_{\sigma'_1\sigma'_2} + \psi(\mathbf{p},\mathbf{p}') \vec{\sigma}_{\sigma_1\sigma_2} \vec{\sigma}_{\sigma'_1\sigma'_2}$$

или, сокращенно,

$$\hat{f}(\mathbf{p},\mathbf{p}') = \varphi(\mathbf{p},\mathbf{p}') + \psi(\mathbf{p},\mathbf{p}') \hat{\vec{\sigma}} \hat{\vec{\sigma}}, \quad (5.92)$$

где $\hat{\vec{\sigma}}$ — матрицы Паули; φ называется функцией *прямого*, а ψ — *обменного* взаимодействия. Последнее является следствием принципа Паули; его генезис (зависимость энергии от спина) пояснялся в 4.5.1 в связи с методом Хартри — Фока — Слэтера. Из приведенных там рассуждений следует энергетическая выгодность параллельной ориентации электронных спинов (это ослабляет кулоновское отталкивание), т.е. обычно

$$\psi(\mathbf{p},\mathbf{p}') < 0. \quad (5.93)$$

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к появлению членов типа $p\sigma$ в (5.92). Оно, однако, гораздо слабее обменного (в $(v_F/c)^2$ раз), и им можно пренебречь.

Равновесная функция распределения может быть выведена на основе только комбинаторных соображений, связанных с принципом Паули. Записывается выражение для энтропии $S[\bar{n}_\nu]$ и используется принцип минимума термодинамического потенциала

$$\frac{\delta}{\delta \bar{n}_\nu} (\mathcal{E} - TS + \zeta N) = 0, \quad (5.94)$$

причем вид $\delta S / \delta \bar{n}_\nu$ вообще не зависит от взаимодействия (нужно просто вычислить статистический вес данного состояния), а роль энергии квазичастицы как раз играет $\delta \mathcal{E} / \delta \bar{n}_\nu$, т.е. величина (5.89). Поэтому можно записать для равновесной функции распределения:

$$\bar{n}_\nu^{(0)} = [\exp((\epsilon_\nu - \zeta)/k_B T) + 1]^{-1}, \quad (5.95)$$

где, однако, ϵ_ν — функционал от $\bar{n}_\nu^{(0)}$.

Рассмотрим далее изотропный случай. При этом p_F в силу теоремы Ландау — Латинжера (или просто в силу взаимно-однозначного соответствия частиц и квазичастиц) определяется обычной формулой (3.33). Вблизи $p = p_F$ энергия, отсчитанная от ζ_0 , записывается в виде

$$\epsilon(\mathbf{p}) - \zeta_0 = v(|\mathbf{p}| - p_F) \equiv \frac{p_F}{m^*} (|\mathbf{p}| - p_F), \quad (5.96)$$

где v имеет смысл скорости квазичастиц на поверхности Ферми, m^* —

по определению, эффективная масса:

$$m^* = p_{\Phi} \left| \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right|^{-1} \Big|_{|p|=p_{\Phi}} \quad (5.97)$$

Это определение m^* несколько отличается от данных ранее. Очевидно, что именно так определенная эффективная масса входит в плотность состояний на уровне Ферми:

$$g(\xi_0) = 2V_0 (2\pi\hbar)^{-3} \int v^{-1} dS = m^* p_{\Phi} V_0 / \pi^2 \hbar^3, \quad (5.98)$$

где dS — элемент площади поверхности Ферми, V_0 — объем элементарной ячейки. Нам важны лишь значения $|p| = p_{\Phi}$. В изотропном случае $f(p, p')|_{|p|=|p'|=p_{\Phi}}$ зависит только от угла ϑ между векторами p и p' . Она может разлагаться по полиномам Лежандра $P_l(\cos \vartheta)$, образующим полную систему функций от ϑ . Обычно вводят безразмерные постоянные A_l, B_l по формулам

$$g(\xi_0) \varphi(p, p') = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) A_l P_l(\cos \vartheta), \quad (5.99)$$

$$g(\xi_0) \psi(p, p') = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) B_l P_l(\cos \vartheta).$$

5.2.2. Термодинамические свойства

Так как функция распределения определяется по (5.95), термодинамические свойства ферми-жидкости выводятся почти как в случае ферми-газа. Единственное различие состоит в том, что спектр ϵ_{ν} сам является функционалом $\bar{n}_{\nu}$ и, следовательно, зависит от T, ξ , внешнего магнитного поля, что и должно учитываться при вычислении производных термодинамического потенциала.

Теплоемкость равна

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}. \quad (5.100)$$

Но энтропия S — функционал¹ от $\bar{n}_{\nu}$. Тогда с учетом (5.94) и (5.89) находим

$$\begin{aligned} C_v &= T \sum_{\nu} \frac{\delta S}{\delta \bar{n}_{\nu}} \frac{\partial \bar{n}_{\nu}}{\partial T} = \sum_{\nu} \frac{\delta (\mathcal{E} - \xi N)}{\delta \bar{n}_{\nu}} \frac{\partial \bar{n}_{\nu}}{\partial T} = \\ &= \sum_{\nu} (\epsilon_{\nu} - \xi) \frac{\partial \bar{n}_{\nu}}{\partial T} = \int d\epsilon g(\epsilon) (\epsilon - \xi) \frac{\partial \bar{n}}{\partial T}. \end{aligned} \quad (5.101)$$

Вычисляем далее $\partial \bar{n} / \partial T$:

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial T} = \frac{\partial \bar{n}}{\partial \epsilon} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\epsilon - \xi}{T} \right) = - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \epsilon} \left[\frac{\epsilon - \xi}{T} - \frac{\partial}{\partial T} (\epsilon - \xi) \right]. \quad (5.102)$$

¹ Его явный вид см., например, Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976, ч. 1, § 55.

Используя вычисления зоммерфельдовских интегралов (в 3.5.2), получим для теплоемкости

$$C_v = \int d\epsilon g(\epsilon) \left(-\frac{\partial \bar{n}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \left[\frac{(\epsilon - \zeta)^2}{T} - \frac{1}{2} \frac{\partial (\epsilon - \zeta)^2}{\partial T} \right] \approx \\ \approx \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} \left[\frac{g(\zeta_0)}{T} - \frac{1}{2} \frac{\partial g(\zeta_0)}{\partial T} \right]. \quad (5.103)$$

Если $\partial g(\zeta_0)/\partial T$ конечно при $T \rightarrow 0$, вторым членом можно пренебречь. С учетом (5.98) находим для перенормировки теплоемкости по сравнению с ферми-газом:

$$C_v/C_v^{(0)} = g(\zeta_0)/g^{(0)}(\zeta_0) = m^*/m. \quad (5.104)$$

Эффективная масса определяется с помощью кинетического уравнения в 5.2.3. Таким образом, в низшем порядке по $k_B T/\zeta_0$ влияние ферми-жидкостного взаимодействия на теплоемкость сводится лишь к перенормировке эффективной массы. В следующих порядках по $k_B T/\zeta_0$ эти эффекты более существенны и приводят к неаналитической зависимости¹

$$C_v = \gamma T - BT^3 \ln(T/T_0). \quad (5.105)$$

Далее найдем перенормировку сжимаемости κ . Так как ζ — потенциал Гиббса на одну частицу, то при $T = \text{const}$ имеем

$$d\zeta = \frac{V}{N} dp \quad (5.106)$$

(здесь p — давление, N — полное число частиц в системе). Тогда, поскольку ζ зависит от N, V только через отношение N/V , получим

$$\frac{1}{\kappa} \equiv -\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{N}{V} \left(-\frac{\partial \zeta}{\partial V} \right) = \frac{N^2}{V^2} \frac{\partial \zeta}{\partial N}. \quad (5.107)$$

При $T = 0$ К химический потенциал совпадает с энергией последнего заполненного уровня. При удалении одной частицы, во-первых, изменяется p_Φ , а во-вторых, корреляционная поправка к энергии за счет изменения $\delta \bar{n}$:

$$\delta \zeta_0 = \frac{\partial \zeta_0}{\partial p_\Phi} \delta p_\Phi - \frac{1}{2} \text{Sp}_\sigma \text{Sp}_{\sigma'} \int (2\pi\hbar)^{-3} d\mathbf{p}' V_0 f(\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma') \delta \bar{n}_{\mathbf{p}'\sigma'}. \quad (5.108)$$

Согласно соотношению $N = V p_\Phi^3 / 3\pi^2 \hbar^3$

$$\delta N = V p_\Phi^2 \delta p_\Phi / \pi^2 \hbar^3; \quad (5.109)$$

из (5.97) следует

$$\frac{\partial \zeta_0}{\partial p_\Phi} \delta p_\Phi = \frac{\pi^2 \hbar^3}{V p_\Phi^2} \frac{\partial \zeta_0 \delta N}{\partial p_\Phi} = \frac{\pi^2 \hbar^3}{m^* V p_\Phi} \delta N. \quad (5.110)$$

Во втором члене мы должны положить

$$\delta \bar{n}_{\mathbf{p}'\sigma'} = g^{-1}(\zeta_0) \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'} - \zeta_0) \delta N, \quad (5.111)$$

¹ Полный вывод этой зависимости см. в работе. *Pethick C.J., Carneiro G.M.* — Phys. Rev. A, 1973, v. 7, p. 304.

где множитель $g^{-1}(\xi_0)$ определяется из условия

$$\text{Sp}_{\sigma'} \int (2\pi\hbar)^{-3} d\mathbf{p}' V_0 \delta \bar{n}_{\mathbf{p}'\sigma'} = \delta N. \quad (5.112)$$

При этом $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ заменяется своим значением, усредненным по углам векторов $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$ и спинам σ, σ' , т.е. $[g(\xi_0)]^{-1} A_0$ (см. (5.99)). Подставляя (5.110), (5.111), (5.98) в (5.108), получим

$$\partial \xi / \partial N = \pi^2 \hbar^3 (1 + A_0) / m^* V p_F \quad (5.113)$$

или для перенормировки сжимаемости

$$\kappa / \kappa_0 = (m^* / m) (1 / (1 + A_0)). \quad (5.114)$$

Аналогичный расчет проведем для парамагнитной восприимчивости. При включении внешнего магнитного поля H изменение энергии частицы равно

$$\begin{aligned} \delta \epsilon_{\mathbf{p}\sigma} &= -\mu (H \hat{\sigma}) + \text{Sp}_{\sigma'} V_0 \int (2\pi\hbar)^{-3} d\mathbf{p}' f(\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma') \delta \bar{n}_{\mathbf{p}'\sigma'} = \\ &= -\mu (H \sigma) + \text{Sp}_{\sigma'} V_0 \int (2\pi\hbar)^{-3} d\mathbf{p}' f(\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma') \frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{p}'\sigma'}}{\partial \epsilon_{\mathbf{p}'\sigma'}} \delta \epsilon_{\mathbf{p}'\sigma'} = \\ &= -\mu (H \sigma) - \text{Sp}_{\sigma'} V_0 \int (2\pi\hbar)^{-3} d\mathbf{p}' \times \\ &\times f(\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma') \delta (\epsilon_{\mathbf{p}'\sigma'} - \xi_0) \delta \epsilon_{\mathbf{p}'\sigma'}. \end{aligned} \quad (5.115)$$

Здесь μ — магнитный момент свободного электрона. Ищем решение интегрального уравнения (5.115) в виде

$$\delta \epsilon_{\mathbf{p}'\sigma'} = -\gamma (H \sigma). \quad (5.116)$$

Подставляя f из выражения (5.92) и учитывая, что

$$\text{Sp}_{\sigma'} \hat{\sigma}' = 0, \quad \text{Sp}_{\sigma'} (\hat{\sigma} \hat{\sigma}') \hat{\sigma}' = 2 \hat{\sigma}, \quad (5.117)$$

найдем $\gamma = \mu - \gamma B_0$, или

$$\gamma = \mu / (1 + B_0). \quad (5.118)$$

Восприимчивость χ определяется из выражения для магнитного момента:

$$\begin{aligned} \chi H &= \mu \text{Sp}_{\sigma} V_0 \int (2\pi\hbar)^{-3} d\mathbf{p} \hat{\sigma} \delta \hat{n}_{\mathbf{p}\sigma} = \\ &= \mu \text{Sp}_{\sigma} V_0 \int (2\pi\hbar)^{-3} d\mathbf{p} \hat{\sigma} \frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{p}\sigma}}{\partial \epsilon_{\mathbf{p}\sigma}} \delta \epsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \mu^2 g(\xi_0) H / (1 + B_0). \end{aligned} \quad (5.119)$$

Таким образом, здесь перенормировка равна

$$\chi / \chi_0 = (m^* / m) [1 / (1 + B_0)]. \quad (5.120)$$

В силу (5.93), обменное взаимодействие усиливает спиновый парамагнетизм на $(1 + B_0) < 1$. Этот вывод имеет важное значение для теории магнетизма переходных металлов (см. § 5.6), когда обменное взаимодействие станет настолько сильным, что $B_0 = -1$.

5.2.3. Кинетическое уравнение для квазичастиц

Описание нестационарных процессов в ферми-жидкости, в частности, волн различного типа, электропроводности и т. п., производится на основе кинетического уравнения¹. При этом энергия $\epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \sigma)$ играет роль одночастичного гамильтониана (в неоднородном случае необходим учет ее зависимости от $\mathbf{r}$). Для простоты не будем сначала учитывать спиновые эффекты. Тогда квазиклассическое кинетическое уравнение примет вид (ср. (3.159))

$$\frac{\partial \bar{n}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial \bar{n}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial \bar{n}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{p}} = I[\bar{n}], \quad (5.121)$$

где $I[\bar{n}]$ — интеграл столкновений. Учитывая уравнения Гамильтона

$$\dot{\mathbf{r}} = \partial \epsilon / \partial \mathbf{p}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\partial \epsilon / \partial \mathbf{r}, \quad (5.122)$$

получим

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mathbf{p}} = I[\bar{n}]. \quad (5.123)$$

В отсутствие ферми-жидкостных связей (5.123) приняло бы вид

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mathbf{r}} + e \left(E + \frac{1}{c} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{H} \right] \right) \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mathbf{p}} = I[\bar{n}], \quad (5.124)$$

где $E, \mathbf{H}$ — напряженности действующих на частицу электрического и магнитного полей. Если явно учитывать дальнедействующий характер сил между электронами в металлах, E и $\mathbf{H}$ (точнее, $\mathbf{B}$) должны включать в себя не только поля внешних источников, но и самосогласованное поле, связанное с движением самих электронов (см. § 5.1). Поля $E, \mathbf{B}$ определяются из уравнений Максвелла, где плотности тока и заряда включают в себя и внешние источники, и индуцированные. Последние определяются функцией распределения $\bar{n}$, как это будет указано ниже.

Ферми-жидкостное взаимодействие дает корреляционные поправки к приближению самосогласованного поля. При этом в $\partial \epsilon / \partial \mathbf{r}$ появляется, согласно (5.90), еще один член

$$F_c(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \sigma) \equiv \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\text{корр}} = \text{Sp}_{\sigma'} V_0 \int (2\pi\hbar)^{-3} d\mathbf{p}' f(\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma') \frac{\partial \bar{n}(\mathbf{p}', \mathbf{r}, \sigma')}{\partial \mathbf{r}}. \quad (5.125)$$

В силу того, что корреляционная связь короткодействующая, а рассматривается слабо неоднородное состояние (в силу (5.87) только на это и можно претендовать), не учтена возможная нелокальность связи (5.125), т.е. зависимость $\delta \epsilon(\mathbf{r})$ от $\delta \bar{n}(\mathbf{r}'), \mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$.

Ограничимся простейшим случаем $\mathbf{H} = 0$ и опустим спиновые переменные. В первом порядке по E и по $\delta \bar{n} = \bar{n} - \bar{n}_0$ можно в члене $\frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mathbf{p}}$ заменить $\bar{n}$ на $\bar{n}_0$. Тогда, добавляя (5.125) в (5.124), получим

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \delta \bar{n}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \delta \bar{n}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} - \\ & - \frac{\partial \bar{n}_0(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \sum_{\mathbf{p}'} f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\partial \delta \bar{n}(\mathbf{p}', \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} + eE \frac{\partial \bar{n}_0(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = I[\bar{n}]. \end{aligned} \quad (5.126)$$

Проанализируем структуру интеграла столкновений. Для упругого изотропного рассеяния на примесях получаем аналогично (3.168)

$$\begin{aligned} I[\bar{n}] &= \sum_{\mathbf{p}} W_{pp'} \delta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \epsilon_{\mathbf{p}'} [\bar{n}_{\mathbf{p}} (1 - \bar{n}_{\mathbf{p}'} - \bar{n}_{\mathbf{p}'} (1 - \bar{n}_{\mathbf{p}}))] = \\ &= \sum_{\mathbf{p}} W_{pp'} \delta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \epsilon_{\mathbf{p}'} (\bar{n}_{\mathbf{p}} - \bar{n}_{\mathbf{p}'})). \end{aligned} \quad (5.127)$$

¹ Подробности см. в обзоре Силина В.П. — ФММ, 1970, т. 29, с. 681.

Здесь ϵ_p — полная энергия в p -м состоянии, равная сумме равновесного значения ϵ_p^0 и ее изменения, связанного с изменением $\delta \bar{n}_p$:

$$\delta \epsilon_p = \sum_{p'} f(p, p') \delta \bar{n}_{p'}. \quad (5.128)$$

Для состояний, слабо отличающихся от равновесного,

$$I[\bar{n}] = \sum_p W_{pp'} \delta(\epsilon_p^0 + \delta \epsilon_p - \epsilon_{p'}^0 - \delta \epsilon_{p'}) [\bar{n}_{p'}^0 + \delta \bar{n}_{p'} - \bar{n}_p^0 - \delta \bar{n}_p]. \quad (5.129)$$

Запишем равновесную функцию Ферми в виде

$$\bar{n}_p^0 \approx \bar{n}_0(\epsilon_p^0 + \delta \epsilon_p) - \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon_p} \delta \epsilon_p \quad (5.130)$$

и учтем, что из-за наличия в (5.129) δ -функции члены $\bar{n}_0(\epsilon_p^0 + \delta \epsilon_p) - \bar{n}_0(\epsilon_{p'}^0 + \delta \epsilon_{p'})$ не дают вклад в $I[\bar{n}]$. Тогда интеграл столкновений в наименьшем порядке по $\delta \bar{n}_p$ имеет вид

$$I[\bar{n}] = \sum_p W_{pp'} \delta(\epsilon_p^0 - \epsilon_{p'}^0) [\delta \tilde{n}_{p'} - \delta \tilde{n}_p], \quad (5.131)$$

где $\delta \tilde{n}_p = \delta \bar{n}_p - (\partial \bar{n}_0(p)/\partial \epsilon_p) \delta \epsilon_p$,

или

$$\delta \tilde{n}_p = \delta \bar{n}_p - \frac{\partial \bar{n}_0(p)}{\partial \epsilon_p} \sum_{p'} f(p, p') \delta \bar{n}_{p'}. \quad (5.132)$$

Кинетическое уравнение (5.126) приобретает вид

$$\frac{\partial \delta \bar{n}_p}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_p}{\partial p} \frac{\partial \delta \tilde{n}_p}{\partial r} + eE \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial p} = I[\delta \tilde{n}_p]. \quad (5.133)$$

Из (5.133) следует, что во всех случаях, когда можно пренебречь временной производной (для статических электрических, термо- и гальвано-магнитных явлений, при аномальном скин-эффекте и т. п.), кинетическое уравнение имеет обычный вид с заменой $\delta \bar{n}_p \rightarrow \delta \tilde{n}_p$. Последнее означает лишь перенормировку констант (эффективной массы, при учете спиновых переменных — магнитного момента и т. п.). Это и является обоснованием зонной теории. В высокочастотных свойствах ферми-жидкостная связь проявляется в появлении новых типов волн и изменении закона дисперсии "старых". Из-за недостатка места эти вопросы здесь не рассматриваются (см. цитированный на стр. 206 обзор Силина и монографию Платцмана и Вольфа на стр. 276).

Вычислим теперь перенормировку эффективной массы квазичастиц. В отсутствие процессов столкновения и внешнего поля кинетическое уравнение (5.133), с учетом (5.132), дает уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} + \text{div } j = 0, \quad (5.134)$$

где $\delta \rho = \sum_p \delta \bar{n}_p$ имеет смысл изменения плотности числа квазичастиц, а, следовательно, плотность тока j имеет вид

$$j = \sum_p v_p \delta \bar{n}_p = \sum_p v_p (\delta \bar{n}_p - \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon_p} \sum_{p'} f(p, p') \delta \bar{n}_{p'}), \quad (5.135)$$

где $v_p = \partial \epsilon_p / \partial p$. Ток, переносимый одной квазичастицей, равен

$$j_p = \frac{\delta j}{\delta \bar{n}_p} = v_p - \sum_{p'} \frac{\partial \bar{n}_0}{\partial \epsilon_{p'}} f(p, p') v_{p'}. \quad (5.136)$$

С другой стороны, в силу существования взаимно однозначного соответствия между состояниями частиц и квазичастиц, поток, связанный с добавлением одной квази-

частицы в состоянии p , равен p/m . Подставляя $v_p = p/m^*$, получаем

$$\frac{p}{m} = \frac{p}{m^*} - \sum_{p'} \frac{\partial \bar{n}_{p'}}{\partial \epsilon_{p'}} f(p, p') \frac{p'}{m^*}, \quad (5.137)$$

где p, p' лежат на поверхности Ферми. Умножая левую и правую части на p/p_F^2 , вводя угол ϑ между p, p' и подставляя разложение (5.99), получаем

$$m^{-1} = m^{*-1} [1 + \frac{1}{2} \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) A_l P_l(\cos \vartheta)]. \quad (5.138)$$

Учитывая, что

$$\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta P_l(\cos \vartheta) = 0 \quad (l \neq 1),$$

$$\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta P_1(\cos \vartheta) = \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos^2 \vartheta = 2/3,$$

находим

$$m^* = m(1 + A_1). \quad (5.139)$$

В заключение напомним, как определяется плотность тока квазичастиц через $\delta \bar{n}_p$:

$$j = \sum_p v_p \delta \bar{n}_p, \quad (5.140)$$

что согласуется с обычным определением (v_p – скорость квазичастицы, и именно $\delta \bar{n}_p$ удовлетворяет при $\partial \bar{n}_p / \partial t = 0$ кинетическому уравнению обычного вида).

Итак, теория ферми-жидкости дает обоснование зонной теории, приводя во многих случаях к результатам, аналогичным получающимся в модели невзаимодействующих электронов с произвольным законом дисперсии. Новых эффектов следует ожидать, во-первых, в высокочастотных свойствах, а во-вторых, в тех случаях, где сама теория нормальной ферми-жидкости нуждается в модификациях (сверхпроводимость, возможно, некоторые неупорядоченные системы и соединения переходных d -металлов и РЗМ).

Можно показать, что теория нормальной ферми-жидкости справедлива (в изотропном случае), если¹

$$1 + A_l > 0, \quad 1 + B_l > 0, \quad l = 1, 2, \dots \quad (5.141)$$

При нарушении одного из условий (5.141) происходит фазовый переход в электронной подсистеме. Например, когда $1 + B_0 \rightarrow 0$, расхожимость испытывает спиновая восприимчивость (т.е. происходит ферромагнитный переход), когда $1 + A_0 \rightarrow 0$ – сжимаемость (это приведет к скачку объема) и т. д. Не вполне ясно, где в этой схеме место перехода металл – изолятор, обусловленного корреляцией, и может ли он быть описан таким способом. Вообще вопрос о границах применимости теории Ландау – один из наиболее важных и сложных в теории многих частиц. До сих пор в этом отношении не получено достаточно общих и надежных результатов.

§ 5.3. Электрон-фононное взаимодействие

5.3.1. Постановка задачи

До сих пор мы пренебрегали взаимодействием двух основных типов элементарных возбуждений в твердых телах – электронов и фононов. В действительности такое взаимодействие очень существенно и определяет многие свойства твердых тел. Основные эффекты таковы.

¹ См. Померанчук И.Я. – ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 524.

1. Перенормировка фононного спектра и даже перестройка решетки из-за взаимодействия фононов с электронами (см. 4.4.2). Фактически в металлах даже "затравочный" акустический фононный спектр обусловлен электронами (5.1.5.), и тут нужно быть очень осторожным, чтобы не учесть электрон-фононное взаимодействие дважды.

2. Перенормировка электронного спектра: подобно тому как квази-частицы Ландау — это электрон, "одетый" облаком электронно-дырочных возбуждений, реальный носитель тока "одет" еще и фононами. Примером такого носителя является полярон (см. 5.3.3).

3. Электрон при своем движении вызывает возмущение фононной подсистемы, которое, в свою очередь, сказывается на других электронах. Это приводит к возникновению электрон-электронного взаимодействия и, в конечном счете, благодаря его особым свойствам к такому важнейшему явлению, как сверхпроводимость (см. 5.3.4).

4. Электрон, рассеиваясь на фононах, передает им свой импульс и энергию. Именно эти процессы определяют температурный ход сопротивления и других кинетических коэффициентов в металлах (см. 5.3.2).

Для расчета этих эффектов надо записать гамильтониан электрон-фононного взаимодействия. В адиабатическом приближении (см. § 1.8, а также 5.1.5) электронная подсистема описывается гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}(\hat{p}_i, \hat{r}_i, R_l)$, где $\hat{p}_i, \hat{r}_i$ — импульсы и координаты электронов, R_l — координаты ионов, от которых $\hat{\mathcal{H}}$ зависит как от параметров. Считая их отклонения от положения равновесия R_l^0 малыми, оставим в $\hat{\mathcal{H}}$ только линейные члены по смещениям¹ $u_l = R_l - R_l^0$. Далее, если u_l не зависит от R_l , гамильтониан взаимодействия должен обращаться в нуль, ибо энергия не меняется при сдвиге решетки как целого. Следовательно, в гамильтониане могут входить лишь производные $\partial u_\alpha / \partial R_\beta$ ($\alpha, \beta = x, y, z$). В него также не может входить антисимметричный тензор $\partial u_\alpha / \partial R_\beta - \partial u_\beta / \partial R_\alpha$, который отличен от нуля при повороте решетки как целого на малый угол $\delta\varphi$ вокруг оси, заданной единичным вектором n :

$$\delta u_l = \delta\varphi [n R_l] \quad (5.142)$$

(предоставляем читателям доказать это). Следовательно, гамильтониан взаимодействия электронов с фононами должен быть линейным по тензору деформации

$$u_{\alpha\beta}(R) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial R_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial R_\alpha} \right), \quad (5.143)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \sum_l \Lambda_{\alpha\beta}(\hat{p}_i, \hat{r}_i; R_l^0) u_{\alpha\beta}(R_l^0) \quad (5.144)$$

(под повторяющимся тензорным индексом подразумевается суммирование). Оператор Λ называется деформационным потенциалом, способы его вычисления здесь не обсуждаются².

¹ Ради простоты предположим, что в каждой ячейке решетки находится один атом, и будем рассматривать только акустические ветви колебаний, поэтому l — индекс ячейки.

² Несколько устаревшее, но очень ясное физическое обсуждение этого можно найти в книге *Займан Дж. Электроны и фононы*: Пер. с англ./Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир, 1962.

Учтем теперь выражение для $u(R_l^0)$, которое может быть получено из формулы (2.145), а также (2.16)

$$u(R_l^0) = i \sum_{qj} (\hbar/2MN\omega_{qj})^{1/2} \exp(iqR_l^0) e_{qj} (b_{qj}^+ - b_{-qj}), \quad (5.145)$$

$$\omega_{qj} = s_j |q|, \quad (5.146)$$

где s_j — скорости звука. По (5.143) легко вычислить $u_{\alpha\beta}$. Запишем матричный элемент гамильтониана (5.144), отвечающий рассеянию электрона из состояния $|k'\rangle$ в состояние $|k\rangle$ (зонный индекс для простоты опускаем; межзонным рассеянием пренебрегаем) с одновременным поглощением или испусканием фонона $|qj\rangle$. При этом Λ действует только на электронные переменные, а b^+ , b — на фононные, матричные элементы последних равны¹

$$\langle N_{qj} | b_{qj}^+ | N_{qj} - 1 \rangle = \sqrt{N_{qj}}, \quad \langle N_{qj} | b_{qj} | N_{qj} + 1 \rangle = \sqrt{N_{qj} + 1}, \quad (5.147)$$

где N_{qj} — число фононов в соответствующем состоянии. В итоге получаем

$$\begin{aligned} \langle k, N_{qj} | \mathcal{H}_{\text{int}} | k', N_{qj} + 1 \rangle &= [\hbar(N_{qj} + 1)/2MN\omega_{qj}]^{1/2} \times \\ &\times \frac{1}{2} (q_{\alpha} e_{qj, \beta} + q_{\beta} e_{qj, \alpha}) \sum_l \exp(iqR_l^0) \int dr \psi_{k'}^*(r) \Lambda_{\alpha\beta}(\hat{p}, r; R_l^0) \psi_k(r). \end{aligned} \quad (5.148)$$

Воспользуемся теоремой Блоха (4.2.1). Заменим в (5.148) под знаком интеграла $r \rightarrow r - R_l^0$ и учтем, что в силу пространственной однородности $\Lambda(\hat{p}, r; R_l^0)$ зависит лишь от $r - R_l^0$. Тогда

$$\int dr \psi_{k'}^*(r) \Lambda_{\alpha\beta}(\hat{p}, r; R_l^0) \psi_k(r) = \exp[i(k' - k)R_l^0] \Lambda_{k'k}^{\alpha\beta}. \quad (5.149)$$

Далее

$$\sum_l \exp[i(k' - k + q)R_l^0] = \sum_g \delta_{k' - k + q, b_g^*}, \quad (5.150)$$

где b_g^* — векторы обратной решетки (см. (1.22)). Подставляя (5.149), (5.150) в (5.148), находим

$$\begin{aligned} \langle k, N_{qj} | \hat{H}_{\text{int}} | k, N_{qj} + 1 \rangle &= \frac{1}{2} [\hbar(N_{qj} + 1)/2MN\omega_{qj}]^{1/2} \times \\ &\times (q_{\alpha} e_{qj, \beta} + q_{\beta} e_{qj, \alpha}) \Lambda_{k'k}^{\alpha\beta} \sum_g \delta_{k' - k + q, b_g^*}. \end{aligned} \quad (5.151)$$

Для процесса с испусканием фонона надо сделать замену $N_{qj} + 1 \rightarrow N_{qj}$, согласно (5.147). Из (5.146) следует, что при $q \rightarrow 0$ вероятность такого процесса, пропорциональная квадрату модуля матричного элемента, обращается в нуль $\sim q$.

Теперь можно записать интеграл столкновений электронов с фононами (см. 3.6.1). Число электронов, рассеянных из состояния k и в это состояние в единицу времени, запишется так:

$$\begin{aligned} I[\bar{n}_k] &= b_+ - b_- = \sum_q [w(k'q; k) [\bar{n}_{k'} (1 - \bar{n}_k) N_q - \\ &- \bar{n}_k (1 - \bar{n}_{k'}) (N_q + 1)] \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - \hbar\omega_q) \sum_g \delta_{k', k + q + b_g^*} - \\ &- w(k'; kq) [\bar{n}_{k'} (1 - \bar{n}_k) (N_q + 1) - \bar{n}_k (1 - \bar{n}_{k'}) N_q] \times \\ &\times \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'} + \hbar\omega_q) \sum_g \delta_{k', k + q + b_g^*} \end{aligned} \quad (5.152)$$

¹ Выражение (5.147) легко получить из определения b^+ , b в 2.2.4.

(для простоты опускаем индекс j у чисел фононов). Здесь $w(k', q; k)$ и $w(k'; kq)$ — квантовомеханические вероятности соответствующих переходов с испусканием и поглощением фононов, вычисленные в первом порядке теории возмущений (конечные состояния указаны первыми).

5.3.2. Температурная зависимость электропроводности металлов

Воспользуемся полученным интегралом столкновений и оценим вклад электрон-фононного рассеяния в электросопротивление металлов. Мы не будем решать кинетическое уравнение, а воспользуемся простыми по количественным соображениями¹.

Прежде всего отметим, что в отличие от рассеяния нейтронов на решетке, рассеяние на нулевых колебаниях не дает вклад в сопротивление. Нетрудно убедиться, что при $N_q = 0$ интеграл столкновений (5.152) равен нулю. Для этого необходимо заменить $k \rightleftharpoons k'$ в b_- и воспользоваться равенством

$$w(k; k'q) = w(k'q; k), \quad (5.153)$$

справедливым в низшем порядке теории возмущений².

Первый расчет электропроводности, данный Блохом (1930), основывался на предположении о равновесии фононов, т.е. о возможности использования в (5.152) для N_q выражения (2.55). Это, конечно, требует обоснования. Если в системе нет примесей и других дефектов и мы пренебрегаем процессами переброса (см. ниже), импульс, переданный от электронов фононам, частично возвращается в электронную подсистему и возникает совместный дрейф электронов и фононов с постоянной скоростью. При этом сопротивление вообще будет равно нулю (ср. 2.4.3). Для того чтобы получить конечное его значение, одна из подсистем должна поглощать импульс, будучи жестко закрепленной. Роль такой системы играют примеси или решетка как целое (*процессы переброса*). Обмен импульсом между подсистемами изображен на рис. 5.4. Эффект неравновесной фононной подсистемы в рассматриваемых условиях называется *увлечением*. Оно существенно, если рассеяние на примесях достаточно слабое, а процессы переброса затруднены. Так, если поверхность Ферми не касается границ зоны Бриллюэна (рис. 5.5, а, б)³, процессы переброса разрешены только при достаточно больших волновых векторах фонона q , а при низких температурах число таких фононов экспоненциально мало:

$$N_q \sim \exp(-\hbar\omega_q/k_B T). \quad (5.154)$$

Для открытых поверхностей Ферми (рис. 5.5, б) процессы переброса

¹ Здесь в основном мы следуем Ландау Л.Д., Компанейцу А.С. Электропроводность металлов. — Харьков: ОНТИ, 1935; см. также цитированную в 5.3.1 монографию Займана Дж., а также Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. — М.: Наука, 1979.

² См., например, Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974, § 126.

³ Или границ элементарной ячейки обратного пространства, выбранной любым способом.

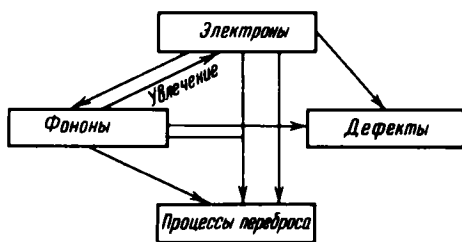


Рис. 5.4. Схема передачи импульса при рассеянии.

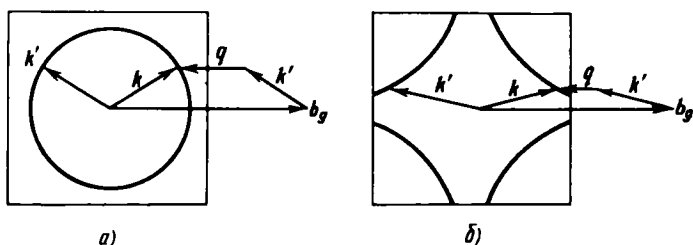


Рис. 5.5. К определению процессов переброса: для закрытой (а) и для открытой поверхностей Ферми (б).

разрешены при сколь угодно малых q . Опыт показывает, что эффекты увлечения слабо проявляются в сопротивлении металлов, но заметно — в термо-э.д.с.¹ В тех сравнительно редких случаях, когда поверхность Ферми замкнута, это связано с тем, что фононы передают импульс дефектам; впрочем, расстояние от поверхности Ферми до границ зоны Бриллюэна не бывает большим, а, значит, экспоненциальная малость N_q в (5.154) может проявиться только при очень низких температурах. В дальнейшем мы будем считать фононы равновесными.

Оценим типичные значения w при высоких и низких температурах ($T \gg \theta_D$) и ($T \ll \theta_D$). При $T \gg \theta_D$ возбуждены все фононы, и средний переданный импульс q порядка постоянной обратной решетки. Все характерные электронные энергии в металлах, в том числе деформационные потенциалы, порядка ξ_0 . Величина $\hbar/M\omega_q$, входящая в (5.151), порядка $\hbar^2/Mk_B\theta_D$. Согласно (5.67)

$$m/M \sim (s/v_\Phi)^2 \sim (k_B\theta_D/\xi_0)^2,$$

откуда

$$\hbar^2/Mk_B\theta_D \sim (k_B\theta_D/\xi_0)(1/k_\Phi^2).$$

Так как w имеет размерность обратного времени, можно записать:

$$w \sim k_B\theta_D/\hbar. \quad (5.155)$$

При $T \gg \theta_D$ энергия фонона мала по сравнению с тепловым размытием "фермиевской ступеньки", поэтому ею можно пренебречь в δ -функциях в (5.152) и считать рассеяние упругим. Частота столкновений пропорциональна w и числу фононов $N_q \sim T/\theta_D$. Поэтому для удельного электро-сопротивления можно записать:

$$\rho = \sigma^{-1} = (m/Ne^2)(1/\bar{\tau}), \quad 1/\bar{\tau} \sim k_B T/\hbar, \quad T \gg \theta_D. \quad (5.156)$$

¹ См. цитированные на стр. 299 и 301 монографии Займана Дж. и Лифшица Е.М. и Питаевского Л.П.

Итак, при высоких температурах сопротивление растет линейно с ростом T . Этот результат уже был получен в модели "блуждающих" электронов (§ 3.4). Так как при $T \gg \theta_D$ рассеяние можно считать упругим и приблизительно изотропным (ибо возбуждены фононы со всеми значениями q и рассеяние на разные углы примерно равновероятно), все выводы § 3.6, в частности, закон Видемана — Франца, остаются в силе.

Более интересен случай *низких температур*. При этом характерные величины ω_q порядка $k_B T/\hbar$, а характерные величины q порядка

$$q \sim k_B T/\hbar s \sim (k_B T/\hbar v_\Phi) (M/m)^{1/2}. \quad (5.157)$$

Тогда оценка для w , аналогичная проведенной выше для ω_q , дает

$$w \sim k_B T/\hbar, \quad T \ll \theta_D \quad (5.158)$$

(выкладки предоставляем читателю в качестве упражнения; надо аккуратно подсчитать степени температуры и безразмерного параметра m/M и воспользоваться соображениями размерности). Энергия фонона порядка величины теплового размытия поверхности Ферми, так что в смысле релаксации энергии каждое столкновение эффективно. Иное дело — релаксация импульса. При $T \ll \theta_D$ из (5.157) находим

$$q/k_\Phi \sim (k_B T/\xi_0) (M/m)^{1/2} \sim T/\theta_D \ll 1. \quad (5.159)$$

Следовательно, переданный импульс мал и рассеяние происходит на малые углы. Процесс рассеяния можно представить как медленную диффузию электронного импульса, получаемого от электрического поля, по поверхности Ферми. Вероятность рассеяния W пропорциональна числу столкновений с фононами и w , характеризующей эффективность столкновений. Фононы заполняют шар в q -пространстве радиусом (5.157); закон сохранения импульса определяет k' при каждом данном k ; закон сохранения энергии

$$\epsilon_k = \epsilon_{k+q} \pm \hbar \omega_q \quad (5.160)$$

фиксирует направление вектора q при его заданной величине. Для свободных электронов

$$\epsilon_{k+q} - \epsilon_k \approx \hbar^2 k q/m.$$

В силу условия $s \ll v_\Phi$ (5.160) дает $qk \approx 0$, т.е. вектор q должен быть направлен перпендикулярно фиксированному вектору k . Это условие выделяет сечение заполненного фононами шара в q -пространстве. Число столкновений пропорционально площади сечения, т.е. $(T/\theta_D)^2$. Так как W и w должны иметь одинаковые размерности, получаем

$$W \sim w (T/\theta_D)^2 \sim k_B T^3/\hbar \theta_D^2. \quad (5.161)$$

Весь импульс, получаемый от поля электронной подсистемой за данный промежуток времени, должен в точности компенсироваться его рассеянием при диффузии электронов в k -пространстве. Поток частиц в единицу времени пропорционален произведению коэффициента диффузии D на градиент функции распределения в импульсном пространстве; среднее значение последнего пропорционально полному току j . С другой стороны, изменение импульса за счет электрического поля в единицу времени про-

порционально его напряженности E . Итак,

$$E \sim D_j, \text{ или } \rho \sim D. \quad (5.162)$$

Коэффициент пропорциональности характеризует не процесс рассеяния, а электронную подсистему. В частности, для вырожденной статистики он не может зависеть от температуры (так как от нее не зависит характерная скорость электронов).

Определим зависимость от T коэффициента диффузии. По аналогии с обычной диффузией в газах можно записать для среднего изменения волнового вектора за время Δt :

$$\overline{(\Delta q)^2} \sim D \Delta t. \quad (5.163)$$

За время W^{-1} величина q^2 изменяется примерно на квадрат величины (5.157), откуда

$$D \sim W (k_B T / \hbar s)^2 \sim T^5 / \theta_D^4. \quad (5.164)$$

С учетом (5.163) и (5.164) и соображений размерности имеем для ρ

$$\rho \sim \frac{m}{Ne^2} \frac{k_B T}{\hbar} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4. \quad (5.165)$$

Итак, сопротивление металлов при низких температурах, обусловленное электрон-фононным рассеянием, убывает с понижением T как T^5 . Для процессов релаксации энергии (теплопроводности) роль времени релаксации играет просто W^{-1} , а не $W^{-1} (T/\theta_D)^2$, как для релаксации импульса. Поэтому при низких температурах закон Видемана — Франца должен нарушаться (конечно, в том случае, если дефектов сравнительно немного и основную роль играет все же электрон-фононное рассеяние).

Рассуждения, приведенные в § 4.8, показывают, что электрон-электронное рассеяние дает вклад в частоту релаксации порядка

$$\bar{\tau}_{ee}^{-1} \sim (k_B T)^2 / \hbar \zeta_0 \quad (5.166)$$

(но только в том случае, если поверхность Ферми открытая и разрешены процессы переброса). Сравнение (5.165) с (5.166) показывает, что вклад (5.166) становится равным частоте релаксации импульса при рассеянии на фононах лишь при низких температурах

$$T \lesssim \theta_D (k_B \theta_D / \zeta_0)^{1/3}.$$

Фактически, однако, вклад электронно-электронного рассеяния в $\bar{\tau}^{-1}$ значительно меньше предсказанного по (5.166); по-видимому, он содержит малые численные множители. Во всяком случае, экспериментальное выделение вклада $\sim T^2$ в сопротивлении металлов затруднено, а интерпретация данных часто неоднозначна.

5.3.3. Полярон

Перейдем теперь к рассмотрению другого эффекта электрон-фононной связи — перенормировке спектра носителей тока. Особенно значителен этот эффект в ионных кристаллах, оксидах и халкогенидах d - и f -элементов и некоторых других полупроводниках. В основном электрон вза-

имодействует с продольными оптическими модами колебаний решетки, ибо они сопровождаются возникновением дипольного момента и значительных кулоновских сил (в 5.3.2 мы могли не учитывать оптические фононы, так как их число при низких температурах экспоненциально мало; здесь, как мы увидим, существенны виртуальные фононы и взаимодействие с ними очень важно даже при $T = 0\text{K}$)¹.

Пренебрежем для простоты дисперсией частоты оптических фононов и запишем их гамильтониан в виде

$$\hat{H}_{\text{фон}} = \hbar\omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q. \quad (5.167)$$

Вектор поляризации P пропорционален смещениям атомов подрешеток и может быть записан в виде

$$P = eF \sum_q e_q [b_q \exp(iqr) + b_q^\dagger \exp(-iqr)], \quad (5.168)$$

где e_q — вектор поляризации фонона, F — вещественная (в силу эрмитовости оператора P) постоянная, которую мы определим ниже. Плотность поляризационного заряда, как известно из электродинамики, равна

$$\rho = -\operatorname{div} P = iFe \sum_q e_q q [b_q \exp(iqr) - b_q^\dagger \exp(-iqr)]. \quad (5.169)$$

Из (5.169) видно, что вклад в возмущение плотности заряда дает только продольная мода, для которой $e_q \parallel q$ (для двух других оптических мод в решетке с двумя атомами на элементарную ячейку $e_q \perp q$ — поперечные моды). При этом оператор плотности "решеточного" заряда равен

$$\rho = e \sum_q [\nu_q \exp(iqr) + \nu_q^\dagger \exp(-iqr)], \quad \nu_q = iF |q| b_q. \quad (5.170)$$

Тогда, аналогично (5.69), потенциальная энергия электрона в точке r (электростатический потенциал, умноженный на e) равна

$$\begin{aligned} V(r) &= 4\pi e^2 \sum_q q^{-2} [\nu_q \exp(iqr) + \nu_q^\dagger \exp(-iqr)] = \\ &= 4\pi i F e^2 \sum_q |q|^{-1} [b_q \exp(iqr) + b_q^\dagger \exp(-iqr)]. \end{aligned} \quad (5.171)$$

Взаимодействие электронов с оптическими фононами приводит, в частности, к возникновению эффективного притяжения между электронами. Рассмотрим случай электронов, находящихся на большом расстоянии, когда интересующий нас эффект можно, по-видимому, рассматривать по теории возмущений. Первый электрон переводит (виртуально) систему в возбужденное состояние $|q\rangle$, соответствующее рождению оптического фонона. Затем этот фонон поглощается (виртуально) вторым электроном. Математически это выражается в известной формуле для энергии основного состояния во втором порядке теории возмущений:

$$\Delta E(r_1, r_2) = - \frac{1}{\hbar\omega_0} \sum_q [\langle 0 | V(r_1) | q \rangle \langle q | V(r_2) | 0 \rangle +$$

¹ Наше изложение близко к монографии Киттеля Ч. Квантовая теория твердого тела: Пер. с англ./Под ред. А.А. Гусева — М.: Наука, 1967, гл. 7.

$$+ \langle 0 | V(r_2) | q \rangle \langle q | V(r_1) | 0 \rangle =$$

$$= - \frac{2}{\hbar \omega_0} \langle 0 | V(r_1) V(r_2) | 0 \rangle, \quad (5.172)$$

где $\hbar \omega_0$ — энергия возбуждения и мы воспользовались условием полноты

$$\sum_q \langle \varphi | q \rangle \langle q | \psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle. \quad (5.173)$$

Вспомним теперь, что при усреднении по основному состоянию

$$\langle 0 | b_q b_{q'}^\dagger | 0 \rangle = \delta_{qq'}, \quad \langle 0 | b_q^\dagger b_{q'} | 0 \rangle = 0. \quad (5.174)$$

Подставляя (5.171) в (5.172) и проводя несложные выкладки, найдем

$$\Delta E(r_1, r_2) = - (8\pi e^2 F^2 / \hbar \omega_0) (e^2 / |r_1 - r_2|). \quad (5.175)$$

Выясним, какому случаю это выражение соответствует. В отсутствие поляризации решетки энергия связи двух электронов равна $e^2 / \epsilon_\infty |r_1 - r_2|$, где ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость на высоких частотах (когда решетка не успевает отреагировать на возмущение!). Реально же энергия связи имеет вид $e^2 / \epsilon_0 |r_1 - r_2|$, где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость. Это различие объясняется наличием притяжения между электронами (см. (5.175)):

$$\epsilon_0^{-1} = \epsilon_\infty^{-1} - 8\pi e^2 F^2 / \hbar \omega_0. \quad (5.176)$$

Это выражение дает возможность выразить константу связи через наблюдаемые величины.

Вычислим теперь перенормировку спектра электрона при слабом взаимодействии во втором порядке теории возмущений

$$\Delta E_k = - \sum_q |\langle k; 0 | V | k - q; q \rangle|^2 / (E_{k-q} + \hbar \omega_0 - E_k), \quad (5.177)$$

где E_k — невозмущенная энергия электрона, $|k; 0\rangle$ — состояние с электроном с волновым вектором k и без фононов, а $|k - q, q\rangle$ — состояние с фононом $|q\rangle$ и (согласно закону сохранения импульса) электроном в состоянии $|k - q\rangle$. Матричный элемент в (5.177), согласно (5.171), равен $4\pi i F e^2 / |q|$. Поэтому

$$\Delta E_k = - (4\pi F e^2)^2 V_0 \int (2\pi)^{-3} dq q^{-2} [(\hbar^2 / 2m)((k - q)^2 - k^2) + \hbar \omega_0]^{-1} =$$

$$= - 8m F^2 e^4 V_0 \hbar^{-2} \pi^{-1} \int_0^\infty dq \int_{-1}^1 dx (2kqx + q^2 + 2m\omega_0 / \hbar)^{-1}. \quad (5.178)$$

Вычисляя интеграл, получаем для медленных электронов с $k \ll (m\omega_0 / \hbar)^{1/2}$ с учетом (5.178) (здесь проще всего вычислить интеграл разложением по k до второго порядка):

$$\tilde{E}_k = E_k + \Delta E_k = \hbar^2 k^2 / 2m^* - \alpha \hbar \omega_0, \quad m^* = m(1 + \alpha/6), \quad (5.179)$$

где

$$\alpha = (e^2 / 2 \hbar \omega_0) (2m\omega_0 / \hbar)^{1/2} (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0) \quad (5.180)$$

используемая в теории полярона безразмерная постоянная; мы положили $\alpha \leq 1$. Итак, электрон-фоонное взаимодействие приводит к увеличению эффективной массы носителей тока (как электрон-электронное, см. (5.139)).

Мы рассмотрели так называемый *полярон слабой связи* (Фрелих с сотр. 1950). При $1 \leq \alpha \leq 10$ говорят о промежуточной, а при $\alpha \gg 10$ — о сильной связи. Полярон сильной связи представляет собой автолокализованное состояние электрона в решетке¹.

Рассмотрим вкратце подход Пекара (1946), применимый в случае сильной связи. Электрон создает смещение решетки, понижая тем самым полную энергию системы. Последняя состоит из следующих слагаемых: кинетической энергии электрона

$$T[\psi] = \frac{\hbar^2}{2m} \int dr |\nabla \psi(r)|^2, \quad (5.181)$$

где $\psi(r)$ — волновая функция; электростатической энергии деформированной решетки²

$$U[P] = 2\pi\epsilon^* \int dr P^2(r), \quad (5.182)$$

где ϵ^* — эффективная диэлектрическая проницаемость:

$$1/\epsilon^* = 1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0, \quad (5.183)$$

которая входит в выражение для F (5.176), а следовательно, для P (5.168), и энергии взаимодействия поляризации решетки с создаваемой электронами электрической индукцией $D[\psi, r]$:

$$V = - \int dr P(r) D[\psi, r], \quad (5.184)$$

$$D[\psi, r] = e \int dr' (r - r') / (|r - r'|)^3 |\psi(r')|^2. \quad (5.185)$$

Гамильтониан задачи имеет вид

$$\hat{H} = T + U + V; \quad (5.186)$$

он справедлив в адиабатическом приближении (смещения считаются статическими). Это справедливо, если $\hbar\omega_0$ много меньше характерных электронных энергий.

Минимизация (5.186) по P при $\psi = \text{const}$ дает

$$P(r) = (4\pi\epsilon^*)^{-1} D[\psi, r]. \quad (5.187)$$

Подставляя (5.187) в (5.186), получим

$$\hat{H}[\psi, r] = \hbar^2 (2m)^{-1} \int dr |\nabla \psi|^2 - (8\pi\epsilon^*)^{-1} \int dr D^2[\psi, r]. \quad (5.188)$$

¹ Идея о существовании таких состояний была высказана Ландау Л.Д.: Sow. Phys., 1933, 3, p. 664; Френкелем Я.И. — Sow. Phys., 1936, 9, p. 158. Теорию полярона сильной и промежуточной связи разрабатывали Пекар С.И., Фейнман Р., Боголюбов Н.Н., Тябликов С.В. и многие другие. Подробное положение теории см. в монографии: Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. — М. — Л.: Гостехиздат, 1951, а также в сб.: Поляроны/Под ред. Ю.А. Фирсова. — М.: Наука, 1975, где имеется очень подробная библиография.

² См. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1957.

Если обозначить через l характерный размер области, в которой "захвачен" электрон (на самом деле эта область может перемещаться по кристаллу как целое), то первый член порядка $\hbar^2/ml^2$, а второй¹ — порядка e^2/ϵ^*l . Минимизация по l дает

$$\frac{\partial}{\partial l} \left[\frac{\hbar^2}{ml^2} - \frac{e^2}{\epsilon^*l} \right] \Big|_{l=l_0} = 0, \quad l_0 \sim \frac{\hbar^2 \epsilon^*}{me^2}. \quad (5.189)$$

Тогда

$$E(l_0) \sim -me^4/\hbar^2 \epsilon^{*2} \sim -\hbar\omega_0 \alpha^2. \quad (5.190)$$

С.И. Пекар нашел энергию основного состояния гамильтониана (5.188) прямым вариационным методом (см. 4.5.1) с использованием пробной функции вида

$$\psi(r) = (\beta_1 + \beta_2 r + \beta_3 r^2) e^{-\beta_4 r}. \quad (5.191)$$

Результат таков:

$$E_0 = -0,1088 \alpha^2 \hbar\omega_0. \quad (5.192)$$

Рассматривая движущийся полярон, т.е. считая ψ, D, P функциями $r - vt$, добавляя кинетическую энергию ионов, можно определить его эффективную массу. Минимальная энергия при фиксированной малой скорости v имеет вид

$$E = E_0 + m^* v^2/2, \quad (5.193)$$

где m^* естественно считать эффективной массой полярона².

Л.Д. Ландау и С.И. Пекар (1948) получили для эффективной массы при $\alpha \sim 10$ (случай NaCl) перенормировку в сотни раз. Таким образом, полярон сильной связи является очень медленной (тяжелой) квазичастицей. В связи с этим может измениться характер процессов переноса, в которых он участвует. Дело в том, что обычное кинетическое уравнение применимо в случае, когда время свободного пробега $\bar{\tau}$ много больше времени удара. Тогда за время $\bar{\tau}$ успевает произойти много столкновений и будет утрачена часть информации о движении электрон-фононной системы, так что оставшаяся часть исчерпывающим образом описывается электронной и фононной функциями распределения, но не более сложными характеристиками, описывающими скоррелированное движение многих электронов и фононов. Для очень тяжелых квазичастиц и сильного рассеяния время пробега порядка времени удара, и подход, основанный на кинетическом уравнении, перестает быть применимым (или, по крайней мере, нуждается в модификации). Поляронный перенос — это сложная и далеко не до конца исследованная проблема. Она решается по-разному в зависимости от того, велик ли радиус полярона l_0 по сравнению с периодом решетки d (все наши выкладки относились к случаю полярона большого радиуса $l_0 \gg d$; в противном случае говорят о поляроне малого

¹ Первый член можно оценить из соотношения неопределенностей: если неопределенность координаты электрона в яме $\sim l$, то импульс $\sim \hbar/l$, а кинетическая энергия $\sim \hbar^2/ml^2$; второй член — электростатическая энергия электрона в области избыточного положительного заряда размером l .

² См. работу Ландау Л.Д., Пекар С.И. — ЖЭТФ, 1948, т. 18, с. 419.

радиуса). Наиболее, по-видимому, сложен случай кинетических свойств поляронов большого радиуса промежуточной и сильной связи.

5.3.4. Феномен Купера

В 5.3.3 мы видели, что электрон-фононное взаимодействие приводит к эффективному притяжению между электронами. Последнее вызывает радикальную перестройку основного состояния электронной подсистемы — переход в сверхпроводящее состояние. Здесь мы рассмотрим задачу, решение которой указывает на такую неустойчивость (Купер Л., 1956). Рассмотрим взаимодействие двух электронов, потенциал которого имеет вид $V(r_1 - r_2)$; оба электрона находятся в состояниях на поверхности Ферми. Уравнение Шредингера для пары имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) \psi(r_1, r_2) + V(r_1 - r_2) \psi(r_1, r_2) =$$

$$= (E + \hbar^2 k_F^2/m) \psi(r_1, r_2), \quad (5.194)$$

где энергия E отсчитывается от удвоенной энергии Ферми. Разложим $\psi(r_1, r_2)$, $V(r_1 - r_2)$ в двойные ряды Фурье:

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_{k_1, k_2} \exp i(k_1 r_1 + k_2 r_2) \psi_{k_1, k_2}, \quad (5.195)$$

$$V(r_1 - r_2) = \sum_q \exp i q (r_1 - r_2) V_q.$$

Преобразуем вторую сумму в (5.194):

$$\sum_{q, k_1, k_2} V_q \psi_{k_1, k_2} \exp [i(k_1 + q)r_1 + i(k_2 - q)r_2] =$$

$$= \sum_{q, k'_1, k'_2} V_q \psi_{k'_1 - q, k'_2 + q} \exp [i(k'_1 r_1 + k'_2 r_2)]. \quad (5.196)$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых экспонентах (в силу их ортонормированности), получаем из (5.194) в силу (5.195) и (5.196)

$$\frac{\hbar^2}{2m} [(k_1^2 - k_F^2) + (k_2^2 - k_F^2)] \psi_{k_1, k_2} + \frac{1}{N} \sum_q V_q \psi_{k_1 - q, k_2 + q} = E \psi_{k_1, k_2}. \quad (5.197)$$

Введем новые переменные — квазиимпульс центра масс $\vec{\kappa}$ и квазиимпульс относительного движения K по формулам

$$\vec{\kappa} = k_1 + k_2, \quad k_1 = \vec{\kappa}/2 + K, \quad (5.198)$$

$$K = \frac{1}{2} (k_1 - k_2), \quad k_2 = \vec{\kappa}/2 - K.$$

Нетрудно убедиться, что (5.197) связывает только ψ с одним значением $\vec{\kappa}$.

Выберем значение $\vec{k} = 0$ (это соответствует рассмотрению покоящейся пары; движущуюся пару можно рассматривать простым переходом к движущейся системе отсчета). Обозначив

$$\epsilon_K = \frac{\hbar^2}{2m} (K^2 - k_F^2), \quad \varphi_K \equiv \psi_{K, -K}, \quad (5.199)$$

получаем из (5.197)

$$2\epsilon_K \varphi_K + \frac{1}{N} \sum_q V_q \varphi_{K-q} = E \varphi_K. \quad (5.200)$$

Это уравнение аналогично рассматривавшемуся в 4.7.1. Для того чтобы его решить, нам необходимо проанализировать вид V_q . Отметим до этого еще одно обстоятельство. До сих пор мы ничего не говорили об ориентации спинов выбранной электронной пары. Она должна иметь наименьшую энергию; для двухэлектронной системы это, в силу антисимметричности волновой функции электронов и некоторых общих теорем квантовой механики, достигается при антипараллельных спинах¹. Итак, мы рассматриваем пару электронов с антипараллельными спинами и нулевым суммарным импульсом.

Теперь займемся потенциалом. Притяжение между электронами эффективно лишь в слое толщиной $\hbar\omega_D$ (ω_D — дебаевская частота) вблизи поверхности Ферми.

Дело в том, что эффективное взаимодействие возникает в результате применения теории возмущений, а величины соответствующих вкладов в энергию от виртуальных возбужденных состояний быстро спадают с ростом энергии возбуждения; $\hbar\omega_D$ — это минимальная характерная энергия связи, и, следовательно, она задает масштаб изменения V_q .

Далее мы должны считать, что рассеяние идет только в состоянии, лежащие выше поверхности Ферми; рассеяние под поверхность Ферми запрещено принципом Паули. Чтобы учесть это обстоятельство, надо в (5.200) ввести зависимость V_q не только от q , но и от K (конечно, он перестает быть фурье-образом парного потенциала, но весь физический смысл при этом полностью сохраняется; более строгое рассмотрение подтверждает такой простой и не вполне даже корректный математический подход). Итак, выбираем фононный вклад в V_q в виде

$$V_q^{\text{ph}} = \begin{cases} -V & \text{при } 0 \leq \epsilon_K, \epsilon_{K-q} \leq \hbar\omega_D, \\ 0 & \text{в других случаях} \end{cases} \quad (5.201)$$

($V > 0$). Кроме того, нам надо как-то учесть экранированное кулоновское отталкивание между электронами. Оно действует более или менее равномерно по всей энергетической полосе. Смоделируем его таким

¹ Это следует из того, что антипараллельным спинам соответствует антисимметричная спиновая и симметричная координатная волновая функция. Последняя может нигде не обращаться в нуль и, следовательно, описывать основное состояние. См. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974, §§ 62, 63.

вкладом в потенциал:

$$V_q^e = \begin{cases} U & \text{при } 0 \leq \epsilon_K, \epsilon_K - q \leq \hbar\omega_c, \\ 0 & \text{в других случаях,} \end{cases} \quad (5.202)$$

где $\hbar\omega_c$ — энергия порядка ширины полосы.

Теперь положим $V_q = V_q^{ph} + V_q^e$. Из (5.200) легко получить

$$\varphi_K = (V\Delta_1 - U\Delta_2)/(2\epsilon_K - E), \quad 0 < \epsilon_K < \hbar\omega_D, \\ \varphi_K = -U\Delta_2/(2\epsilon_K - E), \quad \hbar\omega_D < \epsilon_K < \hbar\omega_c, \quad (5.203)$$

где

$$\Delta_1 = \frac{1}{N} \sum_k \varphi_k \quad (0 < \epsilon_k < \hbar\omega_D), \quad \Delta_2 = \frac{1}{N} \sum_k \varphi_k \quad (0 < \epsilon_k < \hbar\omega_c). \quad (5.204)$$

Подставляя (5.203) в (5.204), получим

$$\Delta_1 = (V\Delta_1 - U\Delta_2) \Lambda_1, \quad \Delta_2 = \Delta_1 - U\Delta_2 (\Lambda_2 - \Lambda_1), \quad (5.205)$$

где введены обозначения:

$$\Lambda_1 = \frac{1}{N} \sum_k (2\epsilon_k - E)^{-1} \quad (0 < \epsilon_k < \hbar\omega_D), \\ \Lambda_2 = \frac{1}{N} \sum_k (2\epsilon_k - E)^{-1} \quad (0 < \epsilon_k < \hbar\omega_c). \quad (5.206)$$

Условие разрешимости системы (5.205) имеет вид

$$\begin{vmatrix} 1 - V\Lambda_1 & U\Lambda_1 \\ -1 & 1 + U(\Lambda_2 - \Lambda_1) \end{vmatrix} = 0 \quad (5.207)$$

или, если раскрыть детерминант,

$$1 - V\Lambda_1 + U\Lambda_2 + UV(\Lambda_2 - \Lambda_1) \Lambda_1 = 0. \quad (5.208)$$

Перепишем (5.208) в виде

$$1 - [V - U + VU(\Lambda_2 - \Lambda_1)] \Lambda_1 + U(\Lambda_2 - \Lambda_1) = 0$$

или

$$1 = V_{\text{эфф}} \Lambda_1, \quad (5.209)$$

где

$$V_{\text{эфф}} = V - U [1 + U(\Lambda_2 - \Lambda_1)]^{-1} \quad (5.210)$$

Плотность состояний $g(\epsilon)$ в слое $0 < \epsilon_k < \hbar\omega_D$ и (с меньшей точностью) в слое $0 < \epsilon_k < \hbar\omega_c$ может считаться постоянной. Тогда

$$\Lambda_1 = g \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon (2\epsilon - E)^{-1} = (g/2) \ln |(2\hbar\omega_D - E)/E|, \\ \Lambda_2 = (g/2) \ln |(2\hbar\omega_c - E)/E| \quad (E < 0). \quad (5.211)$$

Положим $|E| \ll \hbar\omega_D, \hbar\omega_c$. При этом

$$\Lambda_2 \approx \Lambda_1 + (g/2) \ln(\omega_c/\omega_D) \quad (5.212)$$

и

$$V_{\text{эфф}} = V \cdot U \left(1 + \frac{gU}{2} \ln \frac{\omega_c}{\omega_D} \right)^{-1} \quad (5.213)$$

В силу того, что $\ln(\omega_c/\omega_D) \gg 1$, вклад кулоновского взаимодействия резко ослабляется¹ (Боголюбов Н.Н., Толмачев В.В., Ширков Д.В., 1958). Поэтому обычно $V_{\text{эфф}} > 0$. При этом уравнение (5.209) имеет решение

$$E = \hbar\omega_D \exp(-2/g V_{\text{эфф}}), \quad (5.214)$$

описывающее, как легко понять из сопоставления с § 4.7, связанное состояние двух электронов (*куперовскую пару*). Ее размер ξ может быть оценен как из (5.203), так и из простых размерных соображений. Образование связанного состояния вблизи поверхности Ферми приводит к неопределенности их импульсов δp такой, что

$$p_F \delta p / m \sim |E|. \quad (5.215)$$

С другой стороны, из соотношения неопределенностей $\delta p \sim \hbar/\xi$, откуда получаем

$$\xi \sim \hbar p_F / m |E| \gg d. \quad (5.216)$$

Таким образом, куперовскую пару не следует представлять как какой-то точечный объект; ее размер велик по сравнению с периодом решетки. Тем не менее она представляет собой устойчивое образование и движется как единое целое.

Условие $|E| \ll \hbar\omega_D$ выполняется при $gV_{\text{эфф}} \lesssim 1$. В силу существования поверхности Ферми g конечно (для одноэлектронной задачи g обращается в трехмерном случае в нуль на краях полосы). Именно поэтому связанное состояние возникает здесь при сколь угодно малом $V_{\text{эфф}} > 0$. Подобная неустойчивость (энергетическая выгода связывания электронов в куперовские пары) приводит к радикальному изменению свойств системы. Феномен Купера лежит в основе микроскопической теории сверхпроводимости (Дж. Бардин, Л. Купер, Дж. Шриффер 1957; Н.Н. Боголюбов, 1958). Мы не будем здесь рассматривать ее подробно, но изложим лишь некоторые простейшие результаты феноменологической теории, основанной на представлении о сверхпроводимости как макроскопическом квантовом явлении. Основы такой трактовки заложили Ф. и Г. Лондоны (1935), а сама теория создана Л.Д. Ландау и В.Л. Гинзбургом (1950).

§ 5.4. Сверхпроводимость

Перечислим сначала некоторые основные опытные факты. Само явление сверхпроводимости было открыто в 1911 году Г. Камерлинг-Оннесом на ртути, потом оно было обнаружено у огромного числа металлов и сое-

¹ См., например, Боголюбов Н.Н., Толмачев В.В., Ширков Д.В. Новый метод в теории сверхпроводимости. М.: Изд-во АН СССР, 1958.

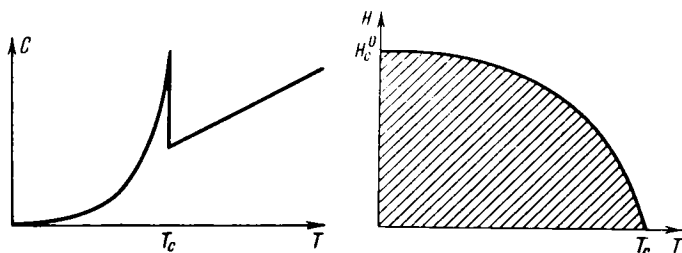


Рис. 5.6. Аномалия теплоемкости C вблизи температуры T_c сверхпроводящего перехода.

Рис. 5.7. Фазовая диаграмма на плоскости (HT) нормального и сверхпроводящего (заштрихованная область) состояний.

динений. Суть явления заключается в том, что при охлаждении металла до некоторой температуры T_c его электрическое сопротивление скачком обращается в нуль. Впоследствии выяснилось, что в точке перехода теплоемкость испытывает скачок (рис. 5.6) и, следовательно, переход в сверхпроводящее состояние является *фазовым переходом второго рода*. Оказалось, что сверхпроводник можно перевести в нормальное состояние не только нагревом, но и помещая в достаточно сильное магнитное поле H_c , величина которого уменьшается с ростом температуры, обращаясь плавно в нуль при $T = T_c$ (рис. 5.7). В 1933 году В.Мейсснер и Р.Оксенфельд открыли явление выталкивания магнитного поля величиной $H < H_c$ из сверхпроводника (рис. 5.8). В толще сверхпроводника магнитная индукция $B = 0$. Кривая индукции бесконечно длинного сверхпроводящего цилиндра в поле, параллельном его оси, показана на рис. 5.9, а). Затем выяснилось, что помимо такого поведения (*сверхпроводники первого рода*) встречается и более сложное, изображенное на рис. 5.9, б), когда в некотором интервале полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ поле частично проникает в сверхпроводник (*сверхпроводник второго рода*). В достаточно слабых полях любой сверхпроводник ведет себя как *идеальный диамагнетик*. Отметим, что если бы сверхпроводник был "обычным" металлом, но с равной нулю проводимостью, закон Ома давал бы $E = 0$ в толще сверхпроводника, отсюда из уравнения Максвелла

$$\operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t}$$

следовало бы $\partial B / \partial t = 0$, т.е. при переходе в сверхпроводящее состояние в достаточно слабом магнитном поле оно замораживалось бы, а не выталкивалось из образца.

Таковы, в предельно кратком изложении, основные свойства сверхпроводников. Не останавливаясь на термодинамике сверхпроводящего перехода, сконцентрируем наше внимание на необычных свойствах основного состояния сверхпроводников. Отметим только еще, что если сверхпроводимость действительно связана с феноменом Купера, а, следовательно, ее исчезновение — с разрушением куперовских пар, T_c должна быть порядка $|\epsilon| / k_B$, $|\epsilon|$ — энергия связи (5.214). Обычно реальные $T_c \sim 1 \div 10 \text{ K}$ (одно из наивысших значений $T_c = 23,2 \text{ K}$ для соединения Nb_3Ge).

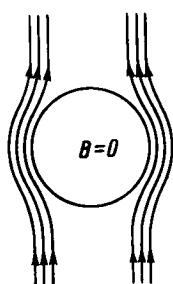


Рис. 5.8. Эффект Мейсснера.

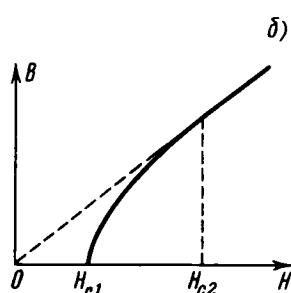
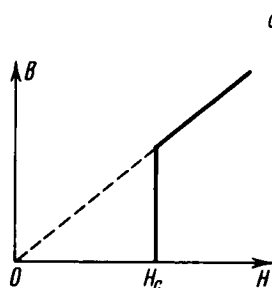


Рис. 5.9. Кривые намагничивания сверхпроводников: первого (а) и второго рода (б).

Итак, в чем же причина сверхпроводимости? Возникшие куперовские пары являются уже не фермионами, а бозонами (волновая функция двух куперовских пар не меняет знак при перестановке их координат). Мы видели раньше, что вероятность рассеяния в состояние, где есть уже N бозонов, пропорциональна $N+1$, так что бозоны стремятся собраться в одном квантовомеханическом состоянии (в идеальном газе при $T=0\text{K}$ собираются все бозоны — это явление называют бозе-эйнштейновской конденсацией; в системе же взаимодействующих бозе-частиц в основном состоянии находятся не все частицы). Куперовские пары не могут поодиночке отдавать импульс центрам рассеяния, так как движение пар сильно коррелировано, а несвязанных электронов при $T=0\text{K}$ нет (чтобы их получить, надо затратить энергию порядка $|\epsilon|$ на разрушение пары).

Так как макроскопическое число куперовских пар движется скоррелированно, формируется волновая функция всей системы, имеющая макроскопический смысл (для неспаренных электронов это невозможно, ибо по принципу Паули они не могут быть в одном состоянии). Мы имеем в виду не волновую функцию $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ в конфигурационном пространстве, которую можно ввести всегда, а функцию $\psi(r)$, зависящую от трех пространственных переменных. Наглядно можно представить себе $\psi(r)$ как волновую функцию любой куперовской пары из числа совершающих скоррелированное движение. Точнее, нужно ввести операторы рождения и уничтожения куперовской пары в точке r (аналогичные до некоторой степени известным нам фоновым операторам), тогда $\psi(r)$ есть среднее значение оператора уничтожения. Запишем $\psi(r)$ в виде

$$\psi(r) = [\frac{1}{2} N_s(r)]^{1/2} \exp i\theta(r), \quad (5.217)$$

где N_s, θ — вещественные функции ($N_s > 0$). Будем считать, что сверхпроводящий ток j связан с ψ обычной квантовомеханической формулой

$$j = \frac{e\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*); \quad (5.218)$$

здесь $2e$ — заряд куперовской пары, $2m$ — ее масса, $N_s/2$ — плотность числа пар, а N_s — плотность числа спаренных электронов. Подставляя (5.217)

в (5.218), найдем

$$j = \frac{e\hbar}{2m} N_s \nabla \theta. \quad (5.219)$$

Магнитное поле входит в гамильтониан и в выражение для тока (5.218) заменой

$$-i\hbar \nabla \rightarrow -i\hbar \nabla - \frac{2e}{c} A \quad \text{или} \quad \nabla \rightarrow \nabla - \frac{2ie}{\hbar c} A$$

при действии на ψ и $\nabla \rightarrow \nabla + \frac{2ie}{\hbar c} A$ при действии на ψ^* , где A — вектор-потенциал (заряд пары $2e$!). Тогда вместо (5.219) будем иметь

$$j = (e\hbar/2m) N_s (\nabla \theta - 2eA/\hbar c). \quad (5.220)$$

В однородном сверхпроводнике $N_s = \text{const.}$ Применяя операцию ротора к (5.220), найдем с учетом того, что $\text{rot} A = B$,

$$\text{rot} j = -N_s e^2 B / mc \quad (5.221)$$

(Ф. Лондон, Г. Лондон, 1935). (5.221) заменяет для сверхпроводников закон Ома. В свою очередь, индукция B связана с током j уравнением Максвелла

$$\text{rot} B = 4\pi c^{-1} j. \quad (5.222)$$

Применяя операцию ротора в (5.222) с учетом (5.221) и тождества $\text{rot rot} B = \text{grad div} B - \Delta B = -\Delta B$ ($\text{div} B = 0$), получим

$$\Delta B - \frac{4\pi N_s e^2}{mc^2} B = 0. \quad (5.223)$$

В одномерном случае (B зависит только от x) решение (5.223) для образца, занимающего полупространство ($x > 0$), имеет вид

$$B(x) = B(0) \exp(-x/\delta_L), \quad (5.224)$$

где

$$\delta_L = (mc^2/4\pi N_s e^2)^{1/2} \quad (5.225)$$

называется лондоновской глубиной проникновения. Итак, поле и ток в сверхпроводнике сконцентрированы в слое толщины δ_L . Если N_s порядка плотности валентных электронов, то $\delta_L \sim 3 \cdot 10^{-5}$ см. В отличие от магнетика, где магнитная индукция уменьшается из-за молекулярных токов в объеме, в сверхпроводнике "выталкивание" поля обеспечивается поверхностным током, текущим в слое толщиной порядка δ_L .

Уравнение Ф. и Г. Лондонов (5.221), не учитывающее пространственной дисперсии, т.е. нелокальной связи j с B , по аналогии со скин-эффектом в металле, применимо в случае плавного изменения поля — там по сравнению с длиной свободного пробега, здесь — по сравнению с размером пары ξ (5.216), задающей характерный масштаб нелокальности.

Возможен обратный случай

$$\delta_L \ll \xi, \quad (5.226)$$

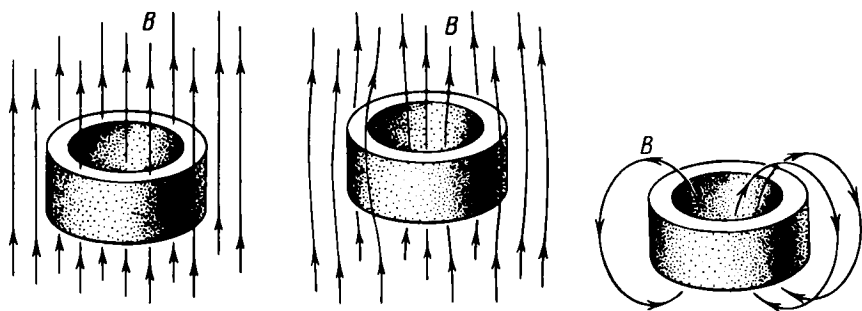


Рис. 5.10. Захват магнитного потока сверхпроводящим кольцом.

называемый *пиппардовским*, аналогичный предельно аномальному скин-эффекту в металлах (3.7.2). Повторяя качественные рассуждения А.Б.Пиппарда, основанные на понятии эффективных пар с плотностью

$$N_s^2 \Phi \Phi = N_s (\delta / \xi), \quad (5.227)$$

где δ — глубина проникновения (только такая их часть взаимодействует с полем), получаем аналогично (3.267)

$$\delta \sim (\delta_L^2 \xi)^{1/3} \quad (5.228)$$

(Пиппард, 1953).

Вернемся к обычному (*лондоновскому*) случаю. Поразительным явлением, связанным с выталкиванием магнитного поля из сверхпроводника, является квантование магнитного потока (Ф. Лондон, 1950). Поместим кольцо толщиной много большей δ_L в магнитном поле и потом переведем его в сверхпроводящее состояние. Силовые линии вытолкнутся из образца, а после того, как внешнее поле выключили, замкнутся (рис. 5.10). Пересечь образец силовые линии не могут, поэтому определенный магнитный поток Φ будет захвачен кольцом.

В толще кольца $j = 0$ и при интегрировании (5.220) по любому замкнутому контуру внутри кольца получаем

$$\Delta \theta = (2e / \hbar c) \oint A dl = 2e \Phi / \hbar c, \quad (5.229)$$

где $\Delta \theta$ — изменение фазы при обходе по замкнутому контуру, и мы воспользовались теоремой Стокса, связывающей циркуляцию вектора A с потоком его ротора B . Но так как при обходе по замкнутому контуру мы вернулись в ту же точку, а $\psi(r)$ — однозначная функция, то должно быть

$$\Delta \theta = 2\pi n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.230)$$

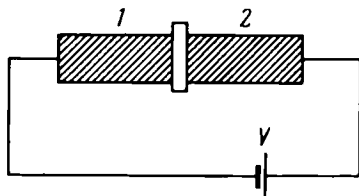
Подставляя (5.230) в (5.229), находим

$$\Phi = \Phi_0 n, \quad \Phi_0 = \pi \hbar c / |e| \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2. \quad (5.231)$$

Φ_0 называют *квантом потока*. Итак, находим, что кольцо может захватить только вполне определенный магнитный поток, кратный Φ_0 . Это эффект наблюдался экспериментально и является прямым проявлением законов квантовой механики в макроскопическом масштабе.

Другим примером макроскопического квантового эффекта является эффект Джозефсона (предсказанный им в 1962 году). Рассмотрим два сверхпроводника, соединенных тонким слоем изолятора (рис. 5.11)¹. Пусть к переходу приложена разность потенциалов V , а амплитуду вероятности проникновения куперовских пар через изолятор из-за туннельного эффекта обозначим через K без ограничения общности ее можно считать вещественной). Тогда для волновых функций по обе стороны барьера ψ_1, ψ_2

Рис. 5.11. Эффект Джозефсона.



получаем систему связанных уравнений

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = U_1 \psi_1 + K \psi_2, \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = U_2 \psi_2 + K \psi_1, \quad (5.232)$$

$U_1 - U_2 = 2eV$. Выберем величину $\frac{1}{2}(U_1 + U_2)$ за начало отсчета энергий. Тогда $U_1 \rightarrow eV, U_2 \rightarrow -eV$. Используя подстановки

$$\psi_{1,2} = (N_{s(1,2)}/2)^{1/2} \exp i\theta_{1,2},$$

приравнявая вещественные и мнимые части, получаем после несложных выкладок:

$$\frac{dN_{s1}}{dt} = \frac{2K}{\hbar} (N_{s1} N_{s2})^{1/2} \sin(\theta_2 - \theta_1),$$

$$\frac{dN_{s2}}{dt} = -\frac{2K}{\hbar} (N_{s1} N_{s2})^{1/2} \sin(\theta_2 - \theta_1),$$

(5.233)

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{K}{\hbar} (N_{s1} N_{s2})^{1/2} \cos(\theta_2 - \theta_1) - \frac{eV}{\hbar},$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \frac{K}{\hbar} (N_{s1} N_{s2})^{1/2} \cos(\theta_2 - \theta_1) + \frac{eV}{\hbar}.$$

Отсюда следует, что $dN_{s1}/dt = -dN_{s2}/dt$. Эта величина связана с током, текущим через переход:

$$J = 2e \frac{dN_{s1}}{dt} = \frac{2eK}{\hbar} (N_{s1} N_{s2})^{1/2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \equiv J_0 \sin(\theta_2 - \theta_1). \quad (5.234)$$

¹ Мы следуем здесь изложению, приведенному в книге Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике, т.9 (Квантовая механика II): Пер. с англ./Под ред. Я.А. Смородинского — М.: Мир, 1967, гл. 19, § 9.

Из второй пары уравнений (5.233) следует, что

$$\frac{d}{dt} (\theta_2 - \theta_1) = \frac{2eV}{\hbar} \equiv \omega_V, \quad \theta_2 - \theta_1 = \delta_0 + \omega_V t. \quad (5.235)$$

(5.234) и (5.235) означают, что при приложении *постоянной* разности потенциалов через переход течет *переменный* ток с частотой ω_V . Реально эффект можно наблюдать так: кроме постоянного напряжения V приложить еще переменное $v \cos \omega t$, причем $v \ll V$. Тогда

$$\theta_2 - \theta_1 = \delta_0 + 2eVt/\hbar + (2ev/\hbar\omega) \sin \omega t,$$

и с точностью до линейных членов по v имеем

$$\begin{aligned} J &\approx J_0 \left[\sin(\delta_0 + \omega_V t) + \frac{2ev}{\hbar\omega} \sin \omega t \cos(\delta_0 + \omega_V t) \right] \approx \\ &\approx J_0 \left\{ \sin(\delta_0 + \omega_V t) + \frac{eV}{\hbar\omega} [\sin(\delta_0 + (\omega + \omega_V)t) + \right. \\ &\quad \left. + \sin(\delta_0 + (\omega - \omega_V)t)] \right\}. \end{aligned} \quad (5.236)$$

При $\omega = \omega_V$ среднее значение последнего члена не равно нулю, и наблюдается резонансное возрастание постоянного тока через переход. Эффект Джозефсона, в частности, дает возможность очень точного измерения напряжения, а также магнитного поля (см. сноску на стр. 317).

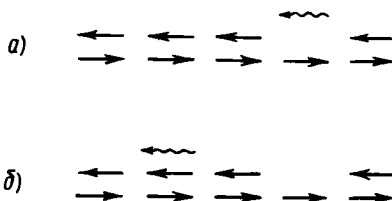
В заключение этого раздела вернемся к вопросу о различии свойств сверхпроводников первого и второго рода. Оказывается, для сверхпроводников второго рода поверхностное натяжение на границе раздела нормальной и сверхпроводящей фаз *отрицательно*¹. Тогда увеличение свободной энергии при проникновении поля в сверхпроводник и возникновении при этом области нормальной фазы может компенсироваться при $H > H_{c1}$ выигрышем в поверхностной энергии за счет образования границы раздела фаз. Аналогично, начиная с нормальной фазы (большие поля), образование сверхпроводящей фазы выгодно при $H < H_{c2}$. Итак, при $H_{c1} < H < H_{c2}$ образец находится в *смешанном состоянии*. При $H_{c1} < H < H_{c2}$ выгодно иметь как можно большую поверхность раздела фаз, поэтому области нормальной фазы имеют форму нитей (максимальную поверхность при данном объеме). При этом каждая нить нормальной фазы должна содержать поток не менее чем Φ_0 (и не более, ибо выгодно все же уменьшить энергию магнитного поля каждой нити). Взаимодействие между нитями приводит к их упорядочению в некоторую двумерную решетку (А.А. Абрикосов, 1957).

§ 5.5. Экситоны

Здесь мы очень кратко рассмотрим еще один тип элементарных возбуждений, играющих важную роль в структуре энергетического спектра полупроводников и изоляторов. Речь пойдет об электрически нейтральных (бестоковых) электронно-дырочных возбуждениях, называемых *экситонами*. Поясним данное определение (несомненно, несколько примитивное) конкретными примерами.

¹ См. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. — М.: Наука, 1978, гл.5.

Рис. 5.12. Типы возбужденных экситонных состояний: френкелевский электронно-дырочный бестоковый экситон (а); электронно-дырочное токовое возбуждение (б) (прямая стрелка соответствует состоянию $|0\rangle$, волнистая – состоянию $|1\rangle$).



Рассмотрим молекулярный кристалл, в котором по определению энергия связи электронов друг с другом и с ядрами в молекуле велика по сравнению с энергией межмолекулярной связи. Такой кристалл может состоять только из молекул с насыщенными химическими связями (или из атомов инертных газов). Пусть на m -м узле мы перевели один из электронов молекулы из основного состояния $|0\rangle$ в возбужденное $|1\rangle$, соответственно в состоянии $|0\rangle$ осталась дырка (рис. 5.12, а). Возбужденный электрон и дырка могут распространяться независимо, образуя токовые состояния (см. рис. 5.12, б), или совместно как возбужденное состояние узла, образуя бестоковые состояния (рис. 5.12, а). Во втором случае мы получаем по сравнению с первым выигрыш в энергии на величину кулоновского отталкивания электронов на узле в состоянии $|1\rangle$ и в состоянии $|0\rangle$ (межмолекулярными вкладами в энергию в нулевом приближении можно пренебречь). Такое связанное состояние электрона и дырки на одном узле (т.е. просто возбужденное состояние узла), распространяющееся по кристаллу как целое, называется *френкелевским экситоном* (И.И. Френкель, 1931). Оценим его энергию. Гамильтониан молекулярного кристалла имеет вид

$$\hat{H} = \sum_m \hat{H}_m + \frac{1}{2} \sum_{mn} \hat{V}_{mn}, \quad (5.237)$$

здесь $\hat{H}_m$ – гамильтониан электронов в m -й молекуле, $\hat{V}_{mn}$ – гамильтониан межмолекулярного взаимодействия, обычно диполь-дипольного:

$$\hat{V}_{mn} = \hat{d}_n \hat{d}_m / |R_m - R_n|^3 - 3 (\hat{d}_n (R_m - R_n)) (\hat{d}_m (R_m - R_n)) / |R_m - R_n|^5, \quad (5.238)$$

где $\hat{d}_m$ – оператор дипольного момента m -й молекулы, R_m – вектор того же узла (для простоты рассматривается случай одной молекулы в элементарной ячейке). В нулевом приближении по $\hat{V}$ волновую функцию кристалла с возбужденной m -й молекулой можно выбрать в виде произведения волновых функций отдельных молекул:

$$\Psi_m = \varphi_m^{(1)} \prod_{n \neq m} \varphi_n^{(0)}, \quad (5.239)$$

где $\varphi_m^{(0,1)}$ – волновая функция m -й молекулы в состоянии $(0,1)$. Эффекты антисимметрии (принцип Паули) в интересующей нас задаче малосущественны, и мы будем ими пренебрегать. Это справедливо для возбуждений без изменения спина молекулы (*синглетные экситоны*). Для так называемых *триплетных экситонов* (с изменением спина) обменные эффекты играют решающую роль. Матричные элементы гамильтониана (5.237) на функциях (5.239) таковы (см. аналогичные выкладки в 4.5.1):

$$\langle \Psi_m | \hat{H} | \Psi_l \rangle = \Delta + \langle \varphi_m^{(1)} | \hat{H}_m | \varphi_m^{(1)} \rangle - \langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}_m | \varphi_m^{(0)} \rangle + \langle \varphi_m^{(1)} | \hat{V}_{ml} | \varphi_m^{(0)} \rangle \equiv \Delta + v_{ml}, \quad (5.240)$$

где $\Delta = \langle \varphi_m^{(1)} | \hat{H}_m | \varphi_m^{(1)} \rangle - \langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}_m | \varphi_m^{(0)} \rangle$

– энергия возбуждения в молекуле (за начало отсчета принята энергия состояния $|0\rangle$, т.е. основного). Матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия v_{ml} зависит только от разности $R_m - R_l$. Тогда, как в задаче об электронном спектре в методе ЛКАО (4.5.3), можно сразу записать спектр и собственные функции

$$E(k) = \Delta + v(k), \quad \psi_k = \sum_m \Psi_m \exp(ikR_m), \quad (5.241)$$

где k – квазиимпульс, пробегающий зону Бриллюэна, $v(k)$ – фурье-образ v_{ml} . Итак,

взаимодействие между молекулами размывает возбужденный уровень в экситонную полосу. Скорость экситонов, как обычно, равна $(1/\hbar) \partial E / \partial k$. Они не переносят ток, но переносят энергию; кроме того, могут проявляться в оптических спектрах¹.

Другой предельный случай – связанное состояние электрона и дырки с радиусом, много большим постоянной решетки – часто реализуется в полупроводниках (*экситоны Ванье – Мотта*). Если электрон и дырка описываются в приближении эффективной массы, а их взаимодействие с помощью статической диэлектрической проницаемости, получим эффективный гамильтониан в виде

$$\hat{H} = -\hbar^2 \Delta_e / 2m_e - \hbar^2 \Delta_h / 2m_h - e^2 / \epsilon_0 |r_e - r_h|, \quad (5.242)$$

где индексы e, h относятся к переменным и параметрам электрона (дырки). Это задача об атоме водорода с заменой $m \rightarrow m_e, M \rightarrow m_h$ (M – масса ядра), $e^2 \rightarrow e^2 / \epsilon_0$. Мы можем сразу написать выражение для спектра

$$E_n(K) = -(\mu e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_0^2) (1/n^2) + (\hbar^2 K^2 / 2(m_e + m_h)), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.243)$$

где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная масса, K – квазиимпульс центра масс. Радиус связанного состояния при $n = 1$

$$a \approx \hbar^2 \epsilon_0 / \mu e^2 \quad (5.244)$$

велик в силу тех же причин, что и при рассмотрении примесных состояний в полупроводниках (см. 4.4.1): малость m_e , а следовательно, и μ (обычно $m_h \gg m_e$ и $\mu \approx m_e$) и большие значения ϵ_0 . Выполнение неравенства $a \gg d$ и оправдывает учет влияния кристаллического окружения введением статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 .

Более сложным видом элементарных возбуждений является *бизекситоны* – связанные состояния двух экситонов Ванье – Мотта типа молекулы H_2 . Они вполне стабильны². Однако, так как дырки все же значительно легче протонов, велика энергия нулевых колебаний такой “молекулы”, разрыхляющая ее. Поэтому энергия связи бизекситона, выраженная в единицах $\mu e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_0^2$, значительно меньше энергии связи H_2 , выраженной в единицах $me^4 / 2\hbar^2$. Использование лазеров дает возможность создавать в полупроводниках большие концентрации экситонов $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, когда

$$na^3 \sim 1. \quad (5.245)$$

При этом экситоны образуют уже не газ, а жидкость. Она могла бы быть подобной жидкому водороду (состоять из бизекситонов), либо жидким щелочным металлам (образовать двухкомпонентную электронно-дырочную плазму). Из-за малой энергии связи бизекситона реализуется вторая возможность (Л.В. Келдыш, 1968). При выполнении условия (5.245) из-за экранирования кулоновского потенциала исчезает связанное состояние электрона и дырки и экситоны разваливаются (ср. обсуждение моттовского перехода в 5.1.3 и формулу (5.44)). Образование электронно-дырочной плазмы есть переход металл – изолятор в системе возбужденных светом носителей тока. Металлическая электронно-дырочная жидкость образует капли, которые можно наблюдать различными способами. Ее изучение представляет собой бурно развивающийся раздел физики полупроводников.

§ 5.6. Переходные металлы и их соединения³

5.6.1. Свойства d - и f -состояний

Интересную группу твердых тел представляют вещества, содержащие в своем составе элементы переходных групп, атомы которых имеют недо-

¹ См., например, *Агранович В.М.* Теория экситонов. – М.: Наука, 1968.

² См., *Райс Т., Хенсел Дж., Филлипс Т., Томас Г.* Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках: Пер. с англ./Под ред. Т.И. Галкиной и Б.Г. Журкина. – М.: Мир, 1980, с.22.

³ См. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. – М.: Наука, 1971; *Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А.* – УФН, 1962, т.77, с.377, т.78, с.3; *Тэйлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений: Пер. с англ./Под ред. С.В. Вонсовского. – М.: Мир, 1974.

строенные d - или f -подоболочки (слои) (см. гл. 1). Среди этих веществ встречаются металлы, полупроводники и изоляторы; к ним применима большая часть общих представлений теории твердого тела, изложенных нами ранее, но с важной оговоркой: в этих соединениях значительно большую роль играют многоэлектронные эффекты. Наиболее ярко они проявляются в явлении магнитного упорядочения, которое практически вообще не обнаружено в веществах, не содержащих переходные элементы в своем составе. В тех случаях, когда такие вещества не обладают магнитным порядком, они все равно имеют необычные тепловые, магнитные, оптические, электрические и даже механические свойства. В конечном счете природа этих аномалий (о которых речь будет идти в 5.6.3) связана с особым характером d - и f -состояний.

Начнем рассмотрение с атома переходного элемента. Имеется несколько групп элементов с заполняющимися d - и f -подоболочками, электронные конфигурации этих атомов приведены в табл. 1.10 и в § 3.1. Следует обратить внимание на малый радиус d - и особенно f -электронных слоев по сравнению с характерными твердотельными расстояниями (в качестве таковых выбрано расстояние между ближайшими ионами в металлическом состоянии соответствующего элемента). Другая интересная особенность — скачкообразный ход заполнения d - и f -слоев в середине и конце каждого ряда (при изменении порядкового номера на единицу заполнение меняется на два электрона). Ситуация в конце ряда ясна — это обычный эффект повышенной устойчивости заполненной оболочки; а второй, например, для хрома — здесь мы сталкиваемся с невозможным с одноэлектронной точки зрения фактом — сразу два состояния ($3d$ и $4s$) заполнены частично. Казалось бы, либо энергия $4s$ -состояний ниже, чем $3d$, — тогда должна быть конфигурация основного состояния $3d^4 4s^2$, либо наоборот — тогда должно быть $3d^6 4s^0$. Это указывает на недостаточность одноэлектронного подхода к описанию атомов переходных металлов. Конкретно нам необходимо вспомнить о существовании обменно-корреляционного взаимодействия (см. 4.5.1), приводящего к формированию магнитного момента атома. Как уже отмечалось в 4.5.1, эффект связан с тем, что электроны с параллельными спинами находятся на больших средних расстояниях, чем с антипараллельными (в силу принципа Паули), а значит, слабее отталкиваются. Если это взаимодействие достаточно велико по сравнению с характерными одноэлектронными энергиями возбуждений (например, переход из $3d^5$ в $4s^1$ -состояния), которые для переходных элементов сравнительно малы, энергетически выгоднее иметь два частично заполненных состояния, но не иметь электронов с антипараллельными спинами.

Итак, изолированные атомы обладают магнитными моментами (причем, конечно, не только атомы переходных элементов, но и атомы с частично заполненными s - и p -состояниями). Их величина может быть определена в соответствии с правилом Хунда¹, согласно которому в основном состоянии при данной конфигурации максимален полный спиновый момент S и при фиксированном S — орбитальный момент L . Полный момент атома J формируется за счет спин-орбитальной связи, он равен $L + S$ для более

¹ См., например, Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974, § 67.

чем наполовину заполненного слоя и $|L - S|$ в обратном случае (для слоя, заполненного точно наполовину, $L = 0$ и $J = S$).

Что же происходит с электронными состояниями при объединении атомов в кристалл? Для нас прежде всего существенны состояния незаполненных слоев, непосредственно определяющие все свойства кристалла, помимо предельно высокочастотных. Как отмечалось в 4.4.3, при формировании полосы из атомных состояний мы выигрываем в кинетической энергии (тем сильнее, чем сильнее перекрытие волновых функций) и проигрываем в энергии кулоновского отталкивания электронов. Если радиус соответствующего электронного слоя превышает расстояние между соседними атомами (ионами), решающим оказывается первый фактор, и возникают блоховские состояния. Взаимодействие при этом надо учитывать в рамках теории ферми-жидкости или аналогичных подходов. Такая ситуация реализуется для электронов внешних s - и p -слоев: либо они коллективизируются между всеми атомами (в металле), либо между парами соседних узлов, образуют ковалентные связи в кристаллах типа кремния, либо, наконец, заполняют оболочку в части атомов в ионных кристаллах (см. § 1.7). Для состояний f -электронов справедлив противоположный подход. Они сохраняют свой атомоподобный характер¹, не образуя полосы и почти не участвуя в химической связи (непосредственно, а не через влияние на валентные электроны). Магнитные моменты f -элементов в соединениях или в металлическом состоянии обычно близки к магнитным моментам соответствующих атомов.

Для d -состояний могут реализоваться оба случая (переход между ними, согласно 4.4.3, является резким). Атомоподобный характер d -состояний сохраняется во многих полупроводниковых соединениях, например NiO . В других случаях происходят переходы металл – изолятор, связанные с изменением характера d -состояний и формированием полосы. В чистых d -металлах, как будет видно ниже, скорее реализуется "зонный" предел, хотя и с появлением некоторых черт атомоподобного локализованного поведения d -состояний.

Начнем наше рассмотрение со случая локализованных d - (или f -) состояний. Тогда каждый атом переходного элемента обладает магнитным моментом. Движение электронов, связанное с изменением их числа на некоторых узлах решетки, энергетически невыгодно, и единственный тип низколежащих (по энергии) возбуждений связан с вращением моментов друг относительно друга (спиновые волны). Такая ситуация описывается моделью Гайзенберга (1928), которую мы сейчас кратко и рассмотрим.

5.6.2. Модель Гайзенберга

Начнем рассмотрение с системы двух электронов, взаимодействующих посредством потенциала $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, который будем рассматривать как возмущение. В отсутствие взаимодействия электроны находились в состояниях φ_1 и φ_2 . Полная волновая функция двух невзаимодействующих электронов должна быть антисимметричной относительно перестановки спиновых и пространственных координат, с другой стороны, она представляет

¹ Исключая случаи так называемой промежуточной валентности, см. Хомский Д.И. – УФН, 1979, т.129, с.443.

собой произведение координатной и спиновой волновых функций:

$$\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) = \Phi(r_1, r_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (5.246)$$

Для параллельных спинов (полный спин $S = 1$) перестановка σ_1 и σ_2 ничего не меняет, поэтому

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \chi(\sigma_2, \sigma_1) \text{ и } \Phi(r_1, r_2) = -\Phi(r_2, r_1).$$

Тогда

$$\Phi_{S=1}(r_1, r_2) = 2^{-1/2} [\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1)]. \quad (5.247)$$

Для антипараллельных спинов ($S = 0$), как доказывается в любом курсе квантовой механики, $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = -\chi(\sigma_2, \sigma_1)$ и, следовательно, $\Phi(r_1, r_2) = \Phi(r_2, r_1)$. Тогда

$$\Phi_{S=0}(r_1, r_2) = 2^{-1/2} [\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1)]. \quad (5.248)$$

В отсутствие взаимодействия энергия не зависит от полного спина. В первом порядке теории возмущений поправка к энергии за счет взаимодействия равна

$$\Delta E_S = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\Phi_S(r_1, r_2)|^2 V(r_1 - r_2) = A \pm J, \quad (5.249)$$

где

$$A = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_1(r_1)|^2 |\varphi_2(r_2)|^2 V(r_1 - r_2), \quad (5.250)$$

$$J = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2(r_1) \varphi_1(r_2) \varphi_2^*(r_2) V(r_1 - r_2);$$

знак минус в (5.249) соответствует $S = 1$, а плюс — $S = 0$. Можно ввести оператор полного спина

$$\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2,$$

квадрат которого равен $S(S+1)$:

$$S(S+1) = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \hat{s}_2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)2 + 2\hat{s}_1 \hat{s}_2 = \frac{3}{2} + 2\hat{s}_1 \hat{s}_2. \quad (5.251)$$

Отсюда следует, что оператор с собственными значениями -1 для $S = 1$ и $+1$ для $S = 0$ может быть представлен в виде

$$\hat{P} = 1 - S(S+1) = -\frac{1}{2}(1 + 4\hat{s}_1 \hat{s}_2). \quad (5.252)$$

Тогда выражение (5.249) можно представить в виде

$$\Delta E = A - \frac{1}{2}J - 2\hat{s}_1 \hat{s}_2. \quad (5.253)$$

Итак, антисимметричность полной волновой функции системы двух взаимодействующих электронов приводит к зависимости энергии от взаимной ориентации спинов вида (5.253) (П. Дирак, 1929). Это взаимодействие, называемое *обменным*, значительно превышает магнитное диполь-дипольное взаимодействие спиновых моментов, которое пропорционально $(v/c)^2$, где v — средняя скорость электронов, c — скорость света в вакууме. Гипотеза об обменной природе сил, ответственных за магнитное упорядочение, была высказана независимо Я.И. Френкелем и В. Гайзенбергом (1928). Для системы многих электронов зависящая от спина часть гамильтониана

взаимодействия записывается в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = - \sum_{ik} J_{ik} \hat{s}_i \hat{s}_k, \quad (5.254)$$

где сумма берется по всем электронам. Выражение (5.254) – самое общее, которое можно построить из операторов спина при учете только парных спиновых взаимодействий для спина $1/2$, ибо $\hat{s}_i^2 = 3/4$ и никаких функций, кроме линейной, из $\hat{s}_i \hat{s}_k$ построить нельзя.

К выражениям же типа (5.250) и ему подобным не стоит относиться слишком серьезно. Во-первых, взаимодействие не всегда можно учитывать по теории возмущений, а, во-вторых, существуют вклады в J совершенно другой природы. Рассмотрим кратко так называемый *кинетический обмен*.

Пусть у нас два электрона находятся на двух соседних узлах в невырожденном орбитальном состоянии (рис. 5.13). Энергия отталкивания двух электронов на одном узле больше, чем на разных, на величину U , а матричный элемент гамильтониана, отвечающий переходам электрона с узла на узел (в возбужденное состояние) $\beta \ll U$. Тогда для антипараллельной ориентации спинов (рис. 5.13, а) такой виртуальный процесс, учтенный во втором порядке теории возмущений, понижает энергию системы на $2\beta^2/U$ (двойка здесь появилась из-за вклада двух электронных переходов), а для параллельной ориентации (рис. 5.13, б) он запрещен. Соответствующий вклад в обменный интеграл равен полуразности энергий при разных ориентациях спина:

$$J = - \beta^2/U. \quad (5.255)$$

Реально в соединениях переходных металлов основную роль играет обменное взаимодействие примерно аналогичного типа, обусловленное возбужденными состояниями анионов разделяющих ионы переходных элементов (*косвенный обмен Крамерса – Андерсона*). Результирующий обменный интеграл может быть как положительным (как (5.250)), так и отрицательным (как (5.255)).

Обычно считается, что обменный интеграл между d (f)-электронами на разных узлах не зависит от того, в каких орбитальных состояниях они на-

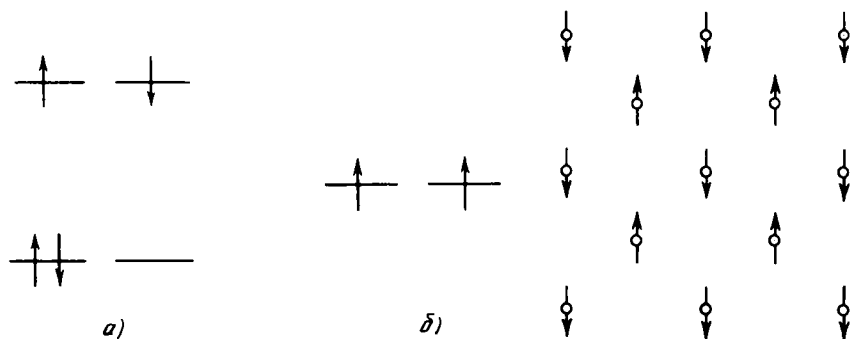


Рис. 5.13. Косвенный обмен: понижение энергии за счет виртуальных переходов при антиферромагнитном упорядочении спинов (а), по сравнению с ферромагнитным состоянием (б).

Рис. 5.14. Коллинеарная антиферромагнитная структура в плоском аналоге ОЦК решетке.

ходятся. Тогда в (5.254) можно просуммировать по всем электронам на каждом узле и опустив энергию внутриузельного обмена, получить

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (5.256)$$

где сумма берется уже по узлам, а $\hat{S}_i$ — полный спин $d(f)$ -слоя. Модель, описываемую гамильтонианом (5.256), называют *моделью Гайзенберга*. Мы будем использовать еще одно часто применяемое упрощение — приближение ближайших соседей:

$$J_{ij} = \begin{cases} J, & \text{если } i, j \text{ — ближайшие соседи,} \\ 0, & \text{во всех других случаях.} \end{cases} \quad (5.257)$$

Если $J > 0$ в модели (5.256), энергетически наиболее выгодно параллельное упорядочение всех спинов (*ферромагнетизм*). При $J < 0$, если решетку можно разбить на две подрешетки A и B , так что для любого атома из A все ближайшие соседи будут из B и наоборот, энергетически выгодно, чтобы спины в A были параллельны друг другу и антипараллельны спинам из B (рис. 5.14). Такое упорядочение называют *антиферромагнитным* (точнее — *коллинеарной антиферромагнитной структурой*). Если атомы в A и в B — разные, суммарный магнитный момент при таком упорядочении может быть не равен нулю. Тогда говорят о *ферримагнетизме*. Решетки, допускающие указанное выше разбиение на две подрешетки, называются *альтернирующими*. Так, простая и объемноцентрированная кубические решетки альтернирующие, а ГЦК решетка — нет (существен тип подрешетки, образованной атомами переходного элемента).

Следует, однако, иметь в виду, что спин подрешетки $\sum_{i \in A} \hat{S}_i$, как можно проверить, не коммутирует с гамильтонианом (5.256), поэтому состояние, изображенное на рис. 5.14, не может быть в квантовом случае основным (и вообще не есть собственное состояние гамильтониана). Ф. Андерсон (1951) доказал, однако, что среднее значение гамильтониана в этом состоянии отличается от энергии основного состояния на величину, малую по параметру $(2S)^{-1}$ (z — число ближайших соседей, S — величина спина на узле) ¹. В одномерном случае, однако, квантовые эффекты настолько существенны, что основное состояние вообще не антиферромагнитно (Л. Хьюлтен, 1936) ².

Ниже мы ограничимся рассмотрением только ферромагнитного случая ($J > 0$). Начнем анализ гамильтониана (5.256) с *приближения молекулярного поля* (введенного П. Вейссом еще задолго до создания квантовой механики). При этом мы заменим энергию взаимодействия двух спинов энергией их взаимодействия с самосогласованным полем, определяемым их средними значениями:

$$2\hat{S}_i \hat{S}_j \rightarrow \hat{S}_i \langle S \rangle + \hat{S}_j \langle S \rangle. \quad (5.258)$$

Тогда

$$\hat{\mathcal{H}} = - 2zJ \langle S \rangle \sum_i \hat{S}_i. \quad (5.259)$$

¹ См. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. — М.: Наука, 1971, с. 680.

² См. *Маттис Д.* Теория магнетизма: Пер. с англ./Под ред. И.М. Лифшица и М.И. Каганова. — М.: Мир, 1967.

Задача о вычислении статистической суммы Z гамильтониана Гайзенберга свелась к вычислению статистической суммы спина во внешнем поле:

$$Z = \text{Sp} \exp(-\hat{\mathcal{H}}/k_B T) = Z_1^N, \quad (5.260)$$

где

$$\begin{aligned} Z_1 &= \text{Sp} \exp(-\mathbf{x} \hat{\mathbf{S}}/S) = \sum_{M=-S}^{+S} \exp(-xM/S) = \\ &= [\exp(-x) - \exp(x(S+1)/S)] [1 - \exp(x/S)]^{-1} = \\ &= \text{sh}((2S+1)x/2S) (\text{sh} x/2S)^{-1}. \end{aligned} \quad (5.261)$$

Мы обозначили здесь

$$\mathbf{x} = (2JzS/k_B T) \langle \mathbf{S} \rangle \equiv n\mathbf{x} \quad (5.262)$$

($\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении вектора $\langle \mathbf{S} \rangle$) и воспользовались формулой для суммы членов геометрической прогрессии. Среднее значение $\langle \mathbf{S} \rangle$ определяется из (5.261):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S} \rangle &= Z^{-1} \text{Sp} \hat{\mathbf{S}} \exp(-\mathbf{x} \hat{\mathbf{S}}/S) = -n\mathbf{S} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathbf{x}} = \\ &= -n\mathbf{S} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathbf{x}} = n\mathbf{S} B_S(x), \end{aligned} \quad (5.263)$$

где

$$B_S(x) = [(2S+1)/2S] \text{cth} [(2S+1)x/2S] - (1/2S) \text{cth}(x/2S) \quad (5.264)$$

называется *функцией Бриллюэна*. Ее график для разных S изображены на рис. 5.15. С учетом (5.262), (5.264) можно получить уравнение для x :

$$\frac{k_B T}{2JzS^2} x = B_S(x), \quad (5.265)$$

которое имеет нетривиальные решения $x \neq 0$ при выполнении условия

$$1 < 2JzS^2 B'_S(0)/k_B T = 2JzS(S+1)/3k_B T \quad (5.266)$$

(рис. 5.16), или

$$T < T_C \equiv 2JzS(S+1)/3k_B. \quad (5.267)$$

Кроме того, существует решение $x = 0$, т.е. $\langle \mathbf{S} \rangle = 0$, однако оно не дает минимума энергии, равной, согласно (5.259),

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = -2zJN \langle \mathbf{S} \rangle^2. \quad (5.268)$$

Итак, при температурах, меньших некоторой (называемой *точкой Кюри* T_C), в системе существует спонтанная намагниченность:

$$\mathbf{M} = g\mu_B \langle \mathbf{S} \rangle \quad (5.269)$$

(где g — g -фактор), исчезающая при высоких температурах. Это *фазовый переход второго рода ферромагнетик — парамагнетик*.

Вычислим магнитную восприимчивость χ при $T > T_C$. Во внешнем магнитном поле $\mathbf{h}$ к гамильтониану добавится член

$$\hat{\mathcal{H}}_h = -g\mu_B \mathbf{h} \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i, \quad (5.270)$$

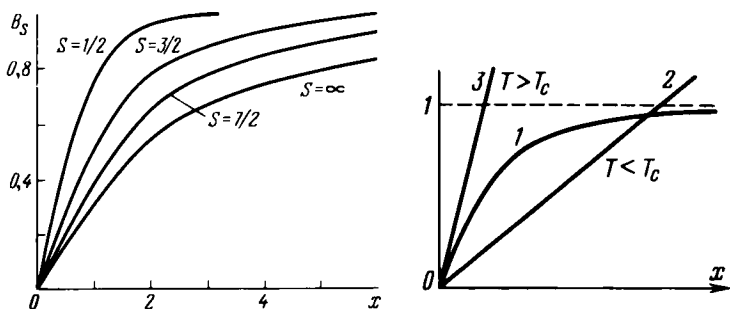


Рис. 5.15. График функции Бриллюэна (5.264) для различных значений спина S .

Рис. 5.16. Графическое решение уравнения (5.265): 1 — правая часть уравнения (5.265), 2 — левая часть уравнения (5.265) при $T < T_C$, 3 — левая часть уравнения (5.265) при $T > T_C$.

при этом в (5.263) надо заменить $x \rightarrow x + y$, где

$$y = g\mu_B \hbar S / k_B T \equiv y_n \quad (5.271)$$

(мы учли, что $\langle S \rangle \parallel \hbar = \hbar n$). Тогда

$$\begin{aligned} x &= (2JzS^2 / k_B T) B_S(x + y) \approx \\ &\approx (2JzS^2 / k_B T) B'_S(0)(x + y) = T_C T^{-1} (x + y), \\ x &= y (T / T_C - 1)^{-1}, \end{aligned} \quad (5.272)$$

так как в достаточно слабых полях $x, y \ll 1$ и можно положить $B_S(x + y) \approx B'_S(0)(x + y)$.

Для намагнитченности получаем, с учетом (5.262), (5.267) и (5.271),

$$\begin{aligned} M &= g\mu_B \langle S \rangle = g\mu_B k_B T x / JzS = (g\mu_B T / JzS) y (T / T_C - 1)^{-1} = \\ &= g^2 \mu_B^2 S(S + 1) \hbar / 3 k_B (T - T_C) \end{aligned} \quad (5.273)$$

или

$$\chi = g^2 \mu_B^2 (S(S + 1) / 3 k_B (T - T_C)) \quad (5.274)$$

— закон Кюри — Вейсса. При $T \rightarrow T_C$ χ расходится.

Приближение самосогласованного поля в целом неплохо описывает свойства модели Гайзенберга. Отказываясь от детального рассмотрения взаимодействия спинов, оно, однако, не учитывает корреляций в их направлении и их движении, которая особенно существенна, во-первых, вблизи точки Кюри и, во-вторых, при низких температурах. Проблема учета спиновых корреляций вблизи T_C относится к теории фазовых переходов. Специфика твердого тела и квантовый характер спинов при этом не проявляются (в силу очень глубоких и тонких причин), так что на этом вопросе мы не будем останавливаться, отсылая читателя к литературе по статистической физике и теории фазовых переходов. Что касается скоррелированности движения спинов при $T \ll T_C$, то она допускает исчерпывающее описание на языке элементарных возбуждений (квазичастиц) — спиновых волн. Этот вопрос мы сейчас и рассмотрим.

Введем, как обычно делается в квантовой механике, операторы $\hat{S}_i^z, \hat{S}_i^{\pm} = \hat{S}_i^x \pm i\hat{S}_i^y$, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[\hat{S}_i^+, \hat{S}_j^-]_- = 2\hat{S}_i^z \delta_{ij}, [\hat{S}_i^z, \hat{S}_j^{\pm}]_- = \pm \hat{S}_i^{\pm} \delta_{ij}, \quad (5.275)$$

которые легко вывести из исходных соотношений для компонент спина:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_i^x, \hat{S}_j^y]_- &= i\hat{S}_i^z \delta_{ij}, \quad [\hat{S}_i^y, \hat{S}_j^z]_- = i\hat{S}_i^x \delta_{ij}, \\ [\hat{S}_i^z, \hat{S}_j^x]_- &= i\hat{S}_i^y \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (5.276)$$

Оператор $\hat{S}_i^+$ увеличивает, а $\hat{S}_i^-$ — уменьшает проекцию спина на узле i на единицу.

Рассмотрим состояние с одним перевернутым спином:

$$\psi = \sum_i c(i) \hat{S}_i^- |0\rangle, \quad (5.277)$$

где $|0\rangle$ — основное состояние ферромагнетика (проекция спина на каждом узле S). Уравнение движения для оператора $\hat{S}_i^-$ имеет вид

$$i\hbar \frac{d\hat{S}_i^-}{dt} = [\hat{S}_i^-, \hat{\mathcal{H}}]_- = - \sum'_{jk} J_{jk} [\hat{S}_i^-, \hat{S}_j, \hat{S}_k]. \quad (5.278)$$

Вычислим коммутатор в (5.278) с учетом соотношений

$$\hat{S}_j \hat{S}_k = \frac{1}{2} (\hat{S}_j^+ \hat{S}_k^- + \hat{S}_j^- \hat{S}_k^+) + \hat{S}_j^z \hat{S}_k^z \quad (5.279)$$

$$\text{и} \quad [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}]_- = [\hat{A}, \hat{B}]_- \hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]_-. \quad (5.280)$$

В результате получаем из (5.279), (5.280) и (5.275)

$$\begin{aligned} [\hat{S}_i^-, \hat{S}_j \hat{S}_k] &= [\hat{S}_i^-, \hat{S}_j] \hat{S}_k + \hat{S}_j [\hat{S}_i^-, \hat{S}_k] = \\ &= \frac{1}{2} [\hat{S}_i^-, \hat{S}_j^+] \hat{S}_k^- + [\hat{S}_i^-, \hat{S}_j^z] \hat{S}_k^z + \frac{1}{2} \hat{S}_j^- [\hat{S}_i^-, \hat{S}_k^+] + \hat{S}_j^z [\hat{S}_i^-, \hat{S}_k^z] = \\ &= -\delta_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_k^- + \delta_{ij} \hat{S}_i^- \hat{S}_k^z - \delta_{ik} \hat{S}_j^- \hat{S}_i^z + \delta_{ik} \hat{S}_j^z \hat{S}_i^- = \\ &= -\delta_{ij} \hat{S}_k^- (\hat{S}_i^z - \delta_{ik}) + \delta_{ij} \hat{S}_i^- \hat{S}_k^z - \delta_{ik} \hat{S}_j^- \hat{S}_i^z + \delta_{ik} \hat{S}_i^- (\hat{S}_j^z - \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (5.281)$$

Действуя на состояние $|0\rangle$, оператор $\hat{S}_i^z$ дает число S при любом значении i . Кроме того, нас интересует лишь случай $j \neq k$. Тогда

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{S}_i^-}{dt} |0\rangle &= S \sum'_{jk} J_{jk} [\delta_{ij} (\hat{S}_i^- - \hat{S}_k^-) |0\rangle + \\ &+ \delta_{ik} (\hat{S}_i^- - \hat{S}_j^-) |0\rangle] = 2S \sum'_j J_{ij} (\hat{S}_i^- - \hat{S}_j^-) |0\rangle \end{aligned} \quad (5.282)$$

($J_{ij} = J_{ji}$). Тогда уравнение Шредингера для функции ψ примет вид

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= E\psi = 2S \sum'_{ij} c(i) J_{ij} (\hat{S}_i^- - \hat{S}_j^-) |0\rangle = \\ &= 2S \sum'_{ij} J_{ij} (c(i) - c(j)) \hat{S}_j^- |0\rangle. \end{aligned} \quad (5.283)$$

(5.283) тождественно удовлетворяется, если

$$Ec(i) = 2S \sum_j J_{ij} [c(i) - c(j)] . \quad (5.284)$$

Так как J_{ij} зависит лишь от $R_i - R_j$, как обычно, ищем решение в виде бегущей волны

$$c(i) = \exp(ikR_i) . \quad (5.285)$$

При этом

$$E(k) = 2S \sum_j J_{ij} [1 - \exp(ik(R_i - R_j))] . \quad (5.286)$$

В приближении ближайших соседей (5.257)

$$E(k) = 2JS \sum_{\delta} [1 - \exp(ikR_{\delta})] , \quad (5.287)$$

где R_{δ} — векторы ближайших соседей. При малых k в изотропном случае $2 \sum_{\delta} (1 - \exp(ikR_{\delta})) \approx \sum_{\delta} (kR_{\delta})^2$,

$$\sum_{\delta} (kR_{\delta})^2 = \frac{1}{3} z k^2 d^2$$

и

$$E(k) \approx Dk^2 d^2 , D = \frac{1}{3} z JS \approx k_B T_C / 2(S + 1) . \quad (5.288)$$

D называется константой жесткости спиновых волн. Обращение $E(k)$ в нуль при $k \rightarrow 0$ является следствием симметрии модели (см. соответствующие замечания об акустических ветвях колебаний в 2.2.3). Действительно, для поворота всех спинов на один и тот же угол не нужно затрачивать энергию, поэтому для поворота спинов на узлах на сколь угодно мало отличающиеся углы ($k \rightarrow 0$, когда $c(i) \rightarrow \text{const}$) нужно затратить сколь угодно малую энергию.

Во внешнем магнитном поле или при учете слабого спин-орбитального взаимодействия, выделяющих энергетически наиболее выгодные направления спина относительно кристаллографических осей (*магнитная анизотропия*), симметрия нарушается и в спектре спиновых волн появляется щель. Обычно она мала по сравнению с $k_B T$, и мы не будем ее учитывать.

При низких температурах ($T \ll T_C$) спиновых волн мало, и в правой части (5.275) можно положить $\hat{S}_i^z \approx S$. Тогда $(2S)^{-1/2} \hat{S}_i^+ , (2S)^{1/2} \hat{S}_i^-$ удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям (как для фононов), и, согласно (5.277), спиновые волны порождаются почти бозевскими операторами. Тогда при низких температурах их функция распределения определяется формулой Планка (см. (2.55) и (2.159))

$$\bar{N}_k = [\exp(E_k/k_B T) - 1]^{-1} . \quad (5.289)$$

Полное число спиновых волн определяет отклонение величины намагниченности от ее значения при $T=0$ К (насыщения):

$$\langle \hat{S}^z \rangle / S - 1 = - (NS)^{-1} \sum_k \bar{N}_k \equiv - (d^3 / 8 \pi^3 S) \int dk \bar{N}_k . \quad (5.290)$$

При низких температурах ($D \gg k_B T$) существенны малые k , и мы можем

пользоваться формулой (5.288), а интегрирование распространить на все k . Тогда

$$\begin{aligned} d^3 \int d k \bar{N}_k &= 4 \pi \int_0^{+\infty} (k d)^2 d(k d) [\exp(D k^2 d^2 / k_B T) - 1]^{-1} = \\ &= 4 \pi (k_B T / D)^{3/2} \int_0^{+\infty} dx x^2 (\exp x^2 - 1)^{-1}. \end{aligned} \quad (5.291)$$

Входящий в (5.291) интеграл равен

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dx x^2 (\exp x^2 - 1)^{-1} &= \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} dy y^{1/2} (e^y - 1)^{-1} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dy y^{1/2} e^{-ny} = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} dy y^{1/2} e^{-y} \sum_{n=1}^{+\infty} n^{-3/2} = (\sqrt{\pi}/4) \zeta(3/2), \end{aligned}$$

где $\zeta(x)$ — ζ -функция Римана. С учетом (5.291) и (5.290) получаем

$$\langle \hat{S}^z \rangle / S - 1 = -C(T/T_C)^{3/2}, \quad (5.292)$$

где C — числовой множитель, зависящий от S . Эта формула впервые была получена Ф. Блохом (1930), и она довольно хорошо подтверждается экспериментально для многих ферромагнетиков. Приближение самосогласованного поля, как видно из решения уравнения (5.265), дало бы экспоненциально малое значение для величины (5.292) при $T \rightarrow 0$ К, что противоречит опыту.

5.6.3. d -металлы

Выше уже говорилось, что электроны в d -металлах занимают в некотором смысле промежуточное положение между локализованными d -электронами в магнитных изоляторах и обычными коллективизированными электронами. В целом вопрос о природе d -состояний решается скорее в пользу зонной модели¹. На существование d -полосы в d -металлах указывают, во-первых, прямые данные рентгеновской, электронной и оптической спектроскопии, дающие непосредственную информацию о структуре энергетического спектра. Во-вторых, для d -металлов характерны большие значения линейного члена в теплоемкости, которые можно объяснить, только учитывая большую плотность состояний d -электронов: тем самым приходится считать, что последние образуют ферми-газ (или, так же, ферми-жидкость), так как теплоемкость локализованной подсистемы не пропорциональна первой степени температуры (а пропорциональна числу спиновых волн, т.е. $T^{3/2}$). В-третьих, прямое исследование поверхности Ферми d -металлов с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена и других методов указывает на их очень сложную структуру, которую очень трудно понять без учета коллективизации d -состояний.

Перечисленные аргументы применимы ко всем d -металлам, как обладающим, так и не обладающим магнитным порядком. Из 24 чистых d -элемен-

¹ Более подробно см. Фридель Дж. — В сб.: Физика металлов, т. I. Электроны/Под ред. Дж. Займана; Пер. с англ./Под ред. М.Я. Азбеля. — М.: Мир, 1972.

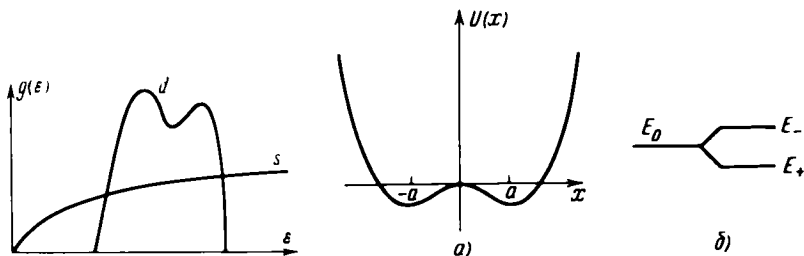


Рис. 5.17. Схематический вид функции плотности электронных состояний $g(\epsilon)$ в переходных d -металлах, для d - и s -полосы.

Рис. 5.18. Определение связывающих и антисвязывающих состояний.

тов два (Cr и Mn) антиферромагнетики, а три (Fe, Co, Ni) — ферромагнетики. Об их свойствах мы поговорим особо, а пока отметим, что парамагнетизм остальных d -металлов определенно не согласуется с локализованной моделью. Вместе с тем этот парамагнетизм часто не похож на паулевский, а это указывает на то, что чисто зонное описание d -состояний не является все же исчерпывающим. d -зона и соответствующая ей энергетическая полоса обладают рядом особенностей. Прежде всего из-за сравнительно слабого перекрытия волновых функций d -типа полоса довольно узкая; соответственно плотность d -состояний очень велика. Типичной является "двугорбая" зависимость плотности состояний от энергии, изображенная на рис. 5.17 (вместе с соответствующей кривой для s -состояний). Она объясняется с помощью следующих простых соображений (Мотт, 1935).

Рассмотрим двухатомную молекулу с потенциалом, изображенным на рис. 5.18, а. Если потенциальный барьер между двумя ямами достаточно велик, в качестве функций нулевого приближения можно выбрать в виде $\varphi_{1,2}(x) = \varphi(x \pm a)$, где $\varphi(x)$ — волновая функция электрона в одной яме с энергией E_0 . Учет перекрытия приведет к расщеплению уровня E_0 на два (рис. 5.18, б), причем нижнему соответствует симметричная волновая функция (относительно пространственных координат), имеющая максимум между центрами атомов (ее называют *связывающей орбиталью*), а верхнему уровню — антисимметричная (*антисвязывающая*). Разделение состояний на связывающие и антисвязывающие довольно типично для узких полос, описываемых приближением ЛКАО (см. п. 4.5.3). Уровни $E_{\pm}$ (см. рис. 5.18, б) и размываются в кристалле в два горба плотности состояний¹. Заполнение первого горба (связывающие состояния) сопровождается выигрышем энергии по сравнению с изолированными атомами, а второго — проигрышем. Этим объясняется известный факт повышения энергии связи (и вследствие этого тугоплавкости) в середине каждого ряда переходных d -элементов. Подобная корреляция заполнения d -полосы с энергией связи, кстати, тоже свидетельствует о большом вкладе d -состояний в химическую связь и об их коллективизированном характере.

¹ Что касается расщепления d -состояний в кристаллическом поле, иногда выдвигаемым в качестве объяснения "двугорбости", то зонные расчеты показывают что оно весьма незначительно и значительно менее важно, чем разделение состояний на связывающие и антисвязывающие.

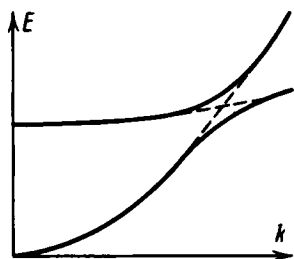


Рис. 5.19. Гибридизация s - и d -состояний.

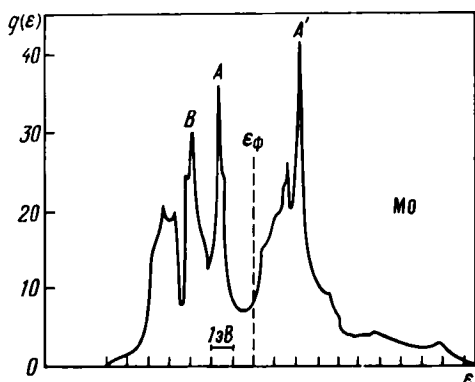


Рис. 5.20. Плотность электронных состояний в зависимости от энергии $g(\epsilon)$ в Мо согласно зонному расчету.

На сложную структуру плотности d -состояний влияет также их перекрытие по энергии с s -состояниями электронов проводимости. Как мы видели в связи с рассмотрением приближения слабой связи (см. п. 4.2.5), вблизи точки пересечения энергетических кривых происходит резкая перестройка спектра (гибридизация состояний), изображенная на рис. 5.19. Это, естественно, сильно сказывается на плотности состояний. На рис. 5.20 изображена для примера плотность состояний молибдена¹.

Теперь обсудим вопрос о температурной зависимости восприимчивости χ переходных d -металлов. Она весьма необычна. Для ряда d -металлов магнитная восприимчивость довольно заметно убывает с повышением температуры, для других — возрастает, а для Pd она имеет при некоторой температуре даже максимум. Кое-какие особенности зависимости $\chi(T)$ могут быть поняты на основании формулы (3.106) для паулевской восприимчивости при произвольном законе дисперсии, перепишем ее здесь в несколько ином виде:

$$\chi_{\text{п}}(T) = \chi_{\text{п}}(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{Б}} T)^2 \frac{\partial^2 \ln g(\epsilon)}{\partial \epsilon^2} \right], \quad \epsilon = \xi_0. \quad (5.293)$$

Так как функция $g(\epsilon)$ велика и резко меняется с изменением ϵ , второй член в (5.293) действительно может быть велик и может иметь разный знак. Эта формула все же не может объяснить, скажем, немонотонную зависимость $\chi(T)$ у Pd. Это связано с существенной ролью корреляции d -электронов. В простейшем варианте она учитывается через ферми-жидкостное усиление (5.120) с введением температурной зависимости в числителе и знаменателе этой формулы:

$$\chi(T) = \chi_{\text{п}}(T) [1 + B_0 [\chi_{\text{п}}(T)/\chi_{\text{п}}(0)]]^{-1}. \quad (5.294)$$

При $1 + B_0 \ll 1$ (как это имеет место для Pd) температурная зависимость может стать весьма сильной и немонотонной. Тем не менее и формула

¹ См. Koelling D. et al. — Phys. Rev. B. — 1974, v. 10, p. 4889.

(5.294) не охватывает всех случаев. Некоторые сплавы и соединения переходных металлов, а также чистые Fe, Co, Ni, являясь при достаточно низких температурах ферромагнетиками, в парамагнитной области имеют скорее кюри-вейссовскую зависимость $\chi(T)$, чем паулевскую или ферми-жидкостную (при этом в них d -электроны также несомненно коллективизированы). Это объясняется следующим обстоятельством. Квази-одночастичное описание считается неплохим для основного состояния d -подсистемы. Термодинамика же определяется не только энергией основного состояния, но и энтропией. Энтропия одночастичных степеней свободы мала, в силу принципа Паули (она пропорциональна числу термически активных электронов, т.е. $k_B T/\xi_0$). С другой стороны, в системе сильно взаимодействующих частиц существуют сравнительно низкоэнергетические коллективные возбуждения — флуктуации спиновой плотности. В ферромагнетиках это — спиновые волны, которые связаны с вращением моментов с "расфазировкой" вида $\exp(iqR)$ и существуют независимо от того, описываются ли моменты моделью Гайзенберга; для любой модели, инвариантной относительно поворота всех спинов на один и тот же угол, их частота будет стремиться к нулю при $q \rightarrow 0$. В парамагнетике это — так называемые *парамагноны*, которые сильно затухают и не являются поэтому элементарными возбуждениями в обычном смысле, но вклад в термодинамику дают¹. Так как вклад одноэлектронных степеней свободы в энтропию подавлен, она определяется в основном спиновыми флуктуациями, ответственными, в частности, за закон Кюри — Вейсса.

Вышесказанное относится и к ферромагнитным d -металлам. Условие неустойчивости по отношению к формированию ферромагнетизма может быть получено по теории ферми-жидкости из расходимости восприимчивости χ :

$$1 + B_0 < 0, \text{ или } 1 < g(\xi_0)I, \quad (5.295)$$

где I — модуль усредненного по углам, обменного взаимодействия $\psi(\psi < 0)$. Формула (5.295) называется *критерием Стонера*. У Fe, Co, Ni действительно самые высокие значения плотности состояний $g(\xi_0)$ у ферми-поверхности из всех чистых переходных d -элементов. Е. Стонер (1936) построил теорию ферромагнетизма переходных d -металлов, основанную на представлении о термодинамике ферми-газа с энергией, зависящей от направления спина:

$$\epsilon_{\uparrow, \downarrow}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) \mp \Delta, \quad (5.296)$$

где Δ определялось сомосогласованно как произведение I на полный спин $(2N)^{-1}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$ (по аналогии с (5.259); среднее поле пропорционально намагниченности); последний находится по обычным одноэлектронным формулам:

$$N_{\uparrow, \downarrow} = \int d\epsilon g(\epsilon) [\exp((\epsilon \mp \Delta)/k_B T) + 1]^{-1}. \quad (5.297)$$

¹ Согласно (5.85), в свободную энергию вклад дают особенности $1/\epsilon(q, \omega)$; в спиновых системах аналогичную роль играет зависящая от q и ω восприимчивость. Если особенность не является полюсом на вещественной оси ω , ей не соответствует никакое элементарное возбуждение, но вклад в термодинамику от нее будет иметь место. Парамагноны связаны с особенностями восприимчивости χ с большой мнимой частью ω .

Для основного состояния получается критерий (5.295); при конечных температурах теория Стонера не адекватна по отмеченным выше причинам. В настоящее время она заменена различными вариантами так называемой спин-флуктуационной теории магнетизма коллективизированных электронов¹.

В заключение отметим, что сильно коррелированный характер d -электронов, по нашему мнению (не являющемуся, впрочем, общепринятым), может проявиться в неадекватности ферми-жидкостного подхода даже для основного состояния. Соответствующие аргументы, основанные на рассмотрении простой модельной задачи, изложены, например, в одной из наших статей².

5.6.4. Магнетизм $4f$ -металлов

Что касается $4f$ -(РЗМ) металлов, в них, как отмечалось выше, $4f$ -состояние, как правило, хорошо локализовано и сохраняет атомоподобный характер. Магнитный момент на атом $4f$ -элемента в металле почти такой же, как для изолированных атомов. Определяется он не спиновым, а полным моментом атома. В d -металлах орбитальные моменты разрушаются при переходе от атомных состояний к блоховским, а магнетизм Fe, Co, Ni – почти чисто спиновый (с небольшой примесью поляризации орбитального момента за счет спин-орбитального взаимодействия). В f -металлах практически все внутриоболочечные взаимодействия, в том числе и спин-орбитальное, сильнее, чем поправки к энергии f -состояний в кристалле по сравнению с атомами, поэтому в качестве нулевого приближения надо брать классификацию состояний f -слоя как в изолированном атоме (по LSJ).

Итак, f -подсистему можно вроде бы описывать моделью Гайзенберга (с заменой $\hat{S}_i \rightarrow \hat{J}_i$). Какие же магнитные структуры реализуются в РЗМ? Опытные факты дают нам следующее.

1. Все "тяжелые" РЗМ от Gd и до Tm (исключая Yb) ферромагнитны при низких температурах. При повышении температуры ферромагнетизм сменяется не парамагнетизмом, а антиферромагнетизмом (исключая Gd) и только в результате еще одного фазового перехода при дальнейшем повышении температуры – ланжевенновским парамагнетизмом (т.е. парамагнетизмом с кюри-вейссовской зависимостью восприимчивости $\chi(T)$).

2. Все "легкие" РЗМ от Ce до Eu, по-видимому, антиферромагнитны.

Элемент Yb является паулевским парамагнетиком. Различные типы антиферромагнитного упорядочения в РЗМ не похожи на известную нам коллинеарную структуру (рис. 5.14), а представляют собой какие-то сложные стоячие волны распределения направления спинов по узлам кристалла (рис. 5.21) с периодом, вообще говоря, не соизмеримым с периодом решетки. В некоторых ферромагнетиках (например, Ho, Er) на ферромагне-

¹ См., например, обстоятельный обзор Moriya T. – J. Mag. Mag. Mater, 1979, v. 14, p. 1; см. пер. с англ./ Под ред. С.В. Вонсовского. – УНФ, 1981, т. 135, с.117.

² См. Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. – В сб.: Проблемы современной физики (к 100-летию со дня рождения А.Ф. Иоффе) Под ред. А.П. Александрова. – Л.: Наука, 1980, с. 233.

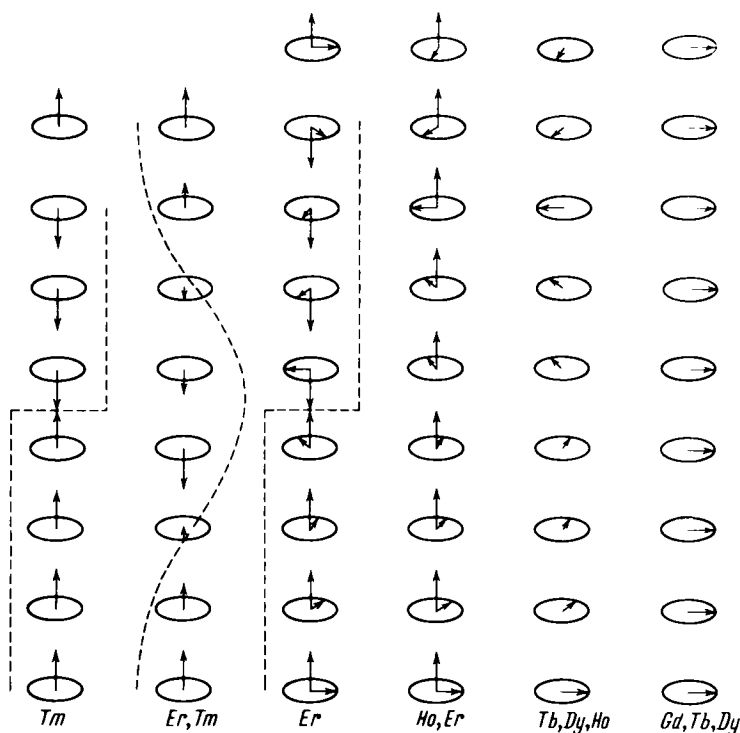


Рис. 5.21. Схематическое изображение неколлинеарных атомных магнитных структур в тяжелых РЗМ.

тизм накладывается спиральное упорядочение спинов в перпендикулярной плоскости¹.

Такое сложное магнитное поведение связано со специфическим характером обменного взаимодействия между магнитными моментами f -подсистемы.

Перекрытие волновых функций f -состояний на разных узлах ничтожно (даже для ближайших соседей) и несравненно большее значение имеет обменное взаимодействие f -электронов с электронами проводимости ($s - f$ = обменная модель, С.П. Шубин, С.В. Вонсовский, 1935; С.В. Вонсовский, 1946). f -момент вызывает поляризацию спиновой плотности электронов проводимости $\sigma(r)$, спадающую с расстоянием по такому же закону, как и полная плотность вокруг заряженной примеси (см. § 4.7.3):

$$\sigma(r) \approx \cos(2k_{\Phi} r)/r^3. \quad (5.298)$$

В свою очередь, поляризованная спиновая плотность на расстоянии r от первого f -момента из-за $s - f$ -обменной связи стремится выстроить второй f -момент в определенном направлении. Поэтому эффективный $f - f$ -обмен-

¹ Подробнее о магнитной структуре РЗМ можно прочесть в монографии Вонсовского С.В. Магнетизм. — М.: Наука, 1971, с.с. 567–572.

ный интеграл спадает с расстоянием по закону (5.298). Это взаимодействие называется косвенным обменным взаимодействием Рудермана — Киттеля — Касуя — Иосида (РККИ). Так как указанный нами процесс отвечает вкладу в энергию второго порядка теории возмущений по $s - f$ -обменному интегралу I и идет через возбужденные состояния электронов проводимости, характерная энергия для которых — энергия Ферми ξ_0 , эффективное обменное взаимодействие между соседними узлами порядка I^2/ξ_0 ($|I| \ll \xi_0$). Его медленное убывание с расстоянием, а главное, осциллирующий характер и несоизмеримость периода осцилляций с периодом решетки и приводит к столь большому разнообразию сложных магнитных структур. Здесь еще следует иметь в виду, что (5.298) справедливо для изотропного закона дисперсии s -электронов. Так как реальная поверхность Ферми анизотропна, период осцилляций косвенного обменного взаимодействия различен в разных направлениях, что еще более усложняет характер магнитных атомных структур в РЗМ.

§ 5.7. Заключение

Рассмотрение многоэлектронных эффектов завершает изложение введения в квантовую теорию твердого тела и местами вплотную подводит к наиболее актуальным вопросам этой теории в ее современной форме. По-видимому, самым большим достижением многоэлектронной теории является концепция квазичастиц, развивающая и обобщающая обычную зонную одноэлектронную теорию. Вместе с тем взаимодействие (корреляционные эффекты) приводит к формированию коллективных элементарных возбуждений (плазмоны, экситоны, спиновые волны и т.п.), а в некоторых случаях — к радикальной перестройке основного состояния (переход металл — изолятор, сверхпроводимость, магнитное упорядочение и т.п.) или свойств носителей тока (например, в случае поляронов); именно взаимодействием различных элементарных возбуждений определяются процессы рассеяния и, следовательно, кинетические свойства твердых тел.

Нам представляется, что изложенный в курсе материал может в достаточной мере подготовить читателя к дальнейшему более глубокому и математически строгому изучению перечисленных вопросов на современном уровне с использованием также и методов квантовой теории поля. Эти методы очень сильно упрощают вычисления и вносят, при умелом использовании, четкость в изложение, но не выводят, в конечном счете, из круга общих представлений о роли многочастичных эффектов, с которыми мы познакомились в настоящей книге.