

Ч. КИТТЕЛЬ

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Перевод с английского

А. А. ГУСЕВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1967

530.1
К 45
УДК 530 145

Quantum Theory of Solids

C. KITTEL

*Department of Physics
University of California
Berkeley, California*

JOHN WILEY & SONS, INC.
NEW YORK—LONDON
1963

Квантовая теория твердых тел. Ч. Киттель, перевод с английского А. А. Гусева, Изд. «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1967.

По существу книга представляет собой учебный курс физики твердого тела повышенного уровня, охватывающий все основные ее разделы. Теоретические результаты обсуждаются на конкретных экспериментальных данных. Из обширного круга проблем и задач физики твердого тела в книгу отобраны наиболее актуальные вопросы, представляющие большой научный и практический интерес. Изложение ведется на современном научном уровне, на базе тех теоретических методов, которые широко используются в оригинальных статьях, печатаемых в текущей научной литературе по физике твердого тела.

Табл. 9, рис. 86, библиогр. 296 назв.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие переводчика	6
Предисловие автора	8
Глава 1. Математическое введение	11
Общая теория возмущений, зависящих от времени	17
Задачи	22
Глава 2. Акустические фононы	23
Дискретная упругая цепочка	24
Квантовая теория непрерывной упругой струны	30
Акустические колебания с большой длиной волны. Фононы в изотропном кристалле	33
Фононы в конденсированном бозонном газе	36
Задачи	45
Литература	47
Глава 3. Плазмоны, оптические фононы и поляризаационные волны	48
Плазмоны	48
Длинноволновые оптические фононы в изотропном кристалле	52
Взаимодействие оптических фононов с фотонами	56
Задачи	62
Литература	63
Глава 4. Магноны	64
Ферромагнитные магноны	64
Антиферромагнитные магноны	73
Другие вопросы, связанные с ферромагнитными магнонами	79
Задачи	91
Литература	92
Глава 5. Фермионные поля и приближение Хартри—Фока	93
Метод уравнений движения для полей частиц. Уравнение Хартри—Фока	98
Электронный газ в приближениях Хартри и Хартри—Фока	105
Задачи	119
Литература	120
Глава 6. Теория систем многих частиц и ее применение к электронному газу	121
Метод самосогласованного поля	123
Диэлектрический формализм	130

Диэлектрическое экранирование точечных заряженных примесей	135
Численные расчеты энергии корреляции	138
Электрон-электронное взаимодействие	139
Диэлектрический формализм на языке диаграммной техники	141
Задачи	152
Литература	156
Глава 7. Поляроны и электрон-фононное взаимодействие	157
Задачи	177
Литература	179
Глава 8. Сверхпроводимость	180
Задачи	211
Литература	212
Глава 9. Функции Блоха. Общие свойства	214
Теорема Блоха	214
Задачи	233
Литература	234
Глава 10. Зоны Бриллюэна и симметрия кристалла	235
Задачи	253
Литература	253
Глава 11. Динамика электронов в магнитном поле. Эффект де Гааза — Ван Альфена и циклотронный резонанс	254
Свободный электрон в магнитном поле	254
Эффект де Гааза — Ван Альфена	257
Полуклассическое рассмотрение динамики электрона в магнитном поле	263
Топологические свойства орбит в магнитном поле	267
Циклотронный резонанс на сфероидальных энергетических поверхностях	272
Задачи	274
Литература	274
Глава 12. Магнетосопротивление	275
Уравнение переноса для магнетосопротивления	285
Задачи	288
Литература	288
Глава 13. Расчет энергетических зон и поверхностей Ферми	289
Метод Вигнера — Зейтца	290
Приближение почти свободных электронов (обобщенный метод ортогонализированных плоских волн)	294
Задачи	307
Литература	308
Глава 14. Полупроводниковые кристаллы. I. Энергетические зоны, циклотронный резонанс и примесные состояния	310
Энергетические зоны	310
Примесные состояния и уровни Ландау в полупроводниках	329
Уровни Ландау	333
Задачи	336
Литература	337

Глава 15. Полупроводниковые кристаллы. II. Оптическое поглощение и экситоны	338
Экситоны	342
Задачи	351
Литература	352
Глава 16. Электродинамика металлов	353
Аномальный скин-эффект	353
Циклотронный резонанс в металлах	361
Диэлектрическая аномалия	365
Распространение электромагнитных волн в магнитной плазме	367
Спиновый резонанс при обычном скин-эффекте	369
Задача	371
Литература	372
Глава 17. Акустическое затухание в металлах	373
Задачи	384
Литература	384
Глава 18. Теория сплавов	386
Задачи	418
Литература	419
Глава 19. Корреляционные функции и дифракция нейтронов в кристаллах	420
Борновское приближение	420
Дифракция нейтронов	423
Задачи	438
Литература	440
Глава 20. Испускание гамма-лучей без отдачи	441
Задачи	453
Литература	453
Глава 21. Применение функций Грина в физике твердого тела	454
Сверхпроводимость	469
Задачи	475
Литература	475
Приложение. Теория возмущений и электронный газ	476
Литература	485
Общая библиография	486
Предметный указатель	488

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

Автор настоящей книги американский физик Чарлз Киттель, профессор Калифорнийского университета в Беркли (США) хорошо известен нашим читателям как по ряду его книг, вышедших в переводе в последние годы, так и по многочисленным оригинальным исследованиям в различных областях физики твердого тела, особенно физики магнетизма.

В основу книги автор положил лекции по теории твердого тела, прочитанные им для студентов-физиков старших курсов Калифорнийского университета. По характеру изложения и назначению это учебник повышенного уровня, изучение которого — после общего курса физики твердого тела — может служить следующим этапом в овладении этим предметом.

В книге приводится изложение современных способов описания и рассмотрения кристаллов, теоретический анализ наиболее важных свойств металлов, сплавов, диэлектриков, полупроводников и явлений в них с привлечением необходимых сведений об экспериментальных исследованиях. Подробно обсуждаются электрические, тепловые, магнитные свойства твердых тел основных типов. Важную и весьма ценную часть книги составляют оригинальные задачи, помещенные в конце каждой главы.

Для книги Киттеля характерно ее соответствие современным требованиям, предъявляемым к курсу физики твердого тела как научно-прикладной дисциплине. Это относится не только к уровню изложения, но и к содержанию книги. Пути подхода к каждой физической проблеме, математические средства, ход решения, методы расчета и, разумеется, сам круг вопросов тщательно отобранных автором для рассмотрения в книге — все это «быт» любого физика-теоретика, служит предметом дискуссий, активно изучается. Короче говоря, в книге отражены самые актуальные проблемы физики твердого тела. В ней приведены результаты, уже воплощенные в действующие приборы и устройства и еще находящиеся на пороге технического освоения, направления, еще далеко не исчерпанные в научно-теоретическом отношении и активно исследуемые экспериментато-

рами, а также те, которые открывают пути для новых открытий и применений.

Усвоив основной материал и перерешав предлагаемые автором задачи, читатель не только приобретет определенный комплекс необходимых знаний, но и будет достаточно вооружен для того, чтобы изучать оригинальные монографии и обзоры, разбираться в оригинальных статьях и даже самостоятельно «обсчитывать» и анализировать новые проблемы. Иначе говоря, читатель окажется на уровне, близком к тому, на котором ведутся современные исследования, излагаются современные статьи. Отсюда не следует, однако, что курс Киттеля содержит все, что должен знать молодой научный работник, специализирующийся в одной из областей физики твердого тела. Это скорее необходимый минимум, та основа, на которой можно строить более глубокое изучение конкретных проблем и переходить к самостоятельной работе. Как справедливо отмечает автор в своем предисловии, теория твердого тела столь обширна, что никакое изложение в рамках учебного курса не может быть полным. Ряд важных разделов, достаточно хорошо изложенных в других доступных читателю книгах или слишком специальных, автор сознательно не затрагивает. Примерами могут служить общая теория процессов переноса на основе кинетического уравнения, теория ядерного резонанса в твердых телах, трактовка свойств парамагнитных ионов, исходя из спингамильтониана, и др. Однако читатель, добросовестно изучивший настоящую книгу, едва ли встретит серьезные затруднения, когда обратится к соответствующим монографиям и обзорам. Для удобства читателей общая библиография, данная автором, дополнена при переводе основными, имеющимися на русском языке монографиями и учебниками по физике твердого тела и отдельным ее разделам. Эта библиография помещена в конце книги.

Можно надеяться, что настоящая книга окажется полезной в качестве дополнительного пособия для студентов университетов и физико-технических вузов, изучающих те или иные вопросы физики твердого тела. Преподаватели вузов найдут в ней много материала для лекций и семинаров; научные работники физики (как теоретики, так и экспериментаторы) могут пользоваться книгой как справочным пособием по теоретическим вопросам; молодым специалистам и инженерам, работающим в одном из конкретных направлений физики твердого тела, книга может помочь в повышении их научной квалификации.

А. А. Гусев

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Задача настоящего учебника — изложить основные положения квантовой теории твердых тел для студентов, прослушавших годовой курс квантовой механики и специализирующихся в области теоретической физики, а также в области экспериментальной физики твердого тела. Книга предназначена в качестве пособия по годовому курсу квантовой теории твердых тел, читаемому для оканчивающих институт; такой курс следует непосредственно за общим курсом физики твердого тела, соответствующим по своему уровню по меньшей мере второму изданию моей предыдущей книги «Введение в физику твердого тела». В ней изложена большая часть физических основ теории, однако автор надеется, что в следующем издании ему удастся довести физическую интерпретацию результатов до уровня, который необходим для чтения настоящей книги.

Я пытался по возможности всюду подчеркивать единство в подходе к различным вопросам. Первая часть книги посвящена фононным, магнонным и электронным волнам и их интерпретации; кульминационным пунктом этой части является теория сверхпроводимости. Во второй части книги рассматриваются поверхности Ферми и волновые функции электронов в металлах, сплавах, полупроводниках и диэлектриках, причем значительное внимание уделено интерпретации важнейших типов экспериментов, существенных для понимания обсуждаемых явлений. Третья часть посвящена корреляционным функциям и их применению к зависящим от времени эффектам в твердых телах; здесь же дано краткое введение в метод квантовых функций Грина. Последовательность глав, особенно во второй части, нельзя признать строго логичной — я пытался избежать такой концентрации материала, которая требовала бы от читателя особых усилий или распыления внимания. Первая часть является в определенной мере самостоятельным, хотя и кратким курсом теории поля и физики частиц, который, как заметил автор, оказался интересным также для студентов, специализирующихся в этих областях физики.

Некоторые важные теоретические расчеты в физике твердого тела слишком длинны, сложны, громоздки и утомительны

и поэтому не излагаются полностью. С другой стороны, схематическое изложение таких расчетов не имеет никакой педагогической ценности. В качестве примера можно привести полную теорию блоховских электронов в магнитном поле, развитую Блаутом, Ротом, Ванье, Коном и другими; эта теория в книге отсутствует, хотя менее полная трактовка изложена. Другим примером может служить теория ферми-газа, разработанная советскими физиками, а также Латинджером на основе теории Ландау; очевидно, что эта группа работ выходит за рамки книги, так же как и ряд других теоретических исследований проблемы многих тел. Такой вопрос, как свойства парамагнитных ионов в различных кристаллах, представлялся мне слишком специальным и поэтому не подходящим для включения в настоящий общий курс. При написании книги стало совершенно очевидным, что ни при каком уровне и характере изложения в учебнике, подобном данной книге, нельзя сколько-нибудь полно осветить все основные аспекты теории твердого тела — эта область физики слишком обширна. Представлялось также естественным не излагать сколько-нибудь подробно ряд вопросов, уже отраженных в ранее опубликованных и доступных читателю книгах; к числу таких вопросов относится обычная теория процессов переноса, имеющаяся, например, в книге Вильсона или в книге Займана, проблема взаимодействия фононов, изложенная в книге Пайерлса, ядерный магнетизм, которому посвящена монография Абрагама. В этих книгах перечисленные вопросы рассмотрены столь полно, что было бы нелепо заниматься пересказом. Я отказался также от попытки изложить весь материал методом функций Грина, так как опасался, что содержание книги станет тогда почти полностью недоступным экспериментаторам. Однако тем самым многим студентам предоставляется возможность взять в качестве тем для курсовых работ применения функций Грина к проблеме многих тел. Здесь не рассматривается также квантовая теория процессов переноса. Однако по многим относящимся к теме книги вопросам имеются, к счастью, отличные монографии и обзоры, в частности фундаментальная серия книг *Solid State Physics* и отдельные тома второго издания *Handbuch der Physik*. Более подробное изложение вопросов, выходящих за рамки настоящей книги, читатели могут найти как в этих изданиях, так и в других книгах, специально посвященных отдельным разделам физики твердого тела.

В настоящую книгу включены задачи, и по своему характеру она является учебником; истории развития тех или иных проблем я не касался. Я совершенно сознательно старался избегать упоминания имен, подчеркивания приоритетов и оценок

заслуг тех или иных ученых. Точные литературные ссылки и имена даются только тогда, когда неупоминание автора выглядело бы просто бестактным или же в случаях, когда работа только что появилась и еще не отражена в обзорах. Если бы я поставил себе целью дать полную библиографию, то она заняла бы столько же места, сколько и текст книги. По многим вопросам обширная библиография имеется в обзорах, опубликованных в упомянутых выше серийных изданиях. Становится все более ясно, что многие активно работающие исследователи не могут найти время ни для того, чтобы писать книги, ни для того, — если они уже и решились на это, — чтобы отметить заслуги всех своих коллег, сделавших вклад в развитие такой обширной области науки.

Ряд весьма важных результатов содержится в задачах, помещенных в конце большинства глав. Автор настоятельно рекомендует читателю прочитывать их при проработке текста, но еще лучше перерешать все задачи.

Несколько слов об обозначениях: $[\, ,]$ — коммутатор; $\{ \, , \}$ — антикоммутатор; обозначения c , c^+ обычно используются для фермионных операторов. Почти всюду используются единицы, в которых принято $\hbar=1$, но в конечных результатах \hbar появляется. Для блоховских функций, соответствующих состояниям с волновым вектором \mathbf{k} , используются дираковские обозначения $|\mathbf{k}\rangle$. Когда удобно, объем образца Ω мы считаем равным единичному объему; большая буква N обычно обозначает полное число частиц, малая, т. е. n , — их концентрацию. Буква Ψ обычно используется для обозначения полевых операторов, а Φ — для вектора состояния.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить здесь ряд лиц за всю оказанную мне помощь. Коэн, Харрисон, Кон, Сул, Фридель, Бланден, Аргир, Купер, Сильверстейн, Дрейфус, Холли, Махан, Милс и Ширд предложили ряд улучшений в изложении многих вопросов. Мой коллега Хопфилд успешно разрешал бесчисленные парадоксы, которые возникали при написании книги. В Стенфорде Спаркс и его помощники (в частности, Уайт, Эдлер, Нордвед, Мотозуки и Ортенбергер) указали много ошибок в первом варианте рукописи данной книги. Пайерлс любезно согласился на то, чтобы моя книга имела то же название, что и его ранее вышедшая и в высшей степени полезная книга. Перепечатка рукописи с большим искусством была осуществлена Элинор Торнхилл, без помощи которой в Беркли было бы написано мало книг по физике. Сью Лимоли любезно помогла мне в чтении корректур.

Математическое введение

Ниже для удобства дана сводка некоторых определений и результатов, которые будут использоваться в ходе изложения в основном тексте книги.

Обратная решетка. Напомним несколько важных свойств обратной решетки. Базисные векторы обратной решетки \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* связаны с базисными векторами элементарных трансляций прямой решетки \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} соотношениями

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}. \quad (1.1)$$

Это определение содержит множитель 2π , который в учебниках кристаллографии при введении понятия обратной решетки обычно отсутствует. При рассмотрении процессов взаимодействия волн с периодической решеткой часто приходится сталкиваться с записью закона сохранения волнового вектора, в которой появляется добавочный член в виде произведения 2π на вектор обратной решетки в кристаллографическом его определении. В связи с этим нам представляется удобным сразу включить множитель 2π в определение вектора обратной решетки. Во всех прочих отношениях наши обозначения совпадают с общепринятыми, только звездочка, разумеется, не означает комплексного сопряжения. Все базисные векторы — вещественные величины. Заметим, что $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 2\pi$, $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0$ и т. д.

Из основ векторного исчисления и определения (1.1) сразу следует, что

$$V_c^* = \frac{(2\pi)^3}{V_c}, \quad (1.2)$$

где V_c^* — объем элементарной ячейки обратной решетки, а $V_c = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ — объем элементарной ячейки прямой решетки. Укажем также, что переход от сумм по волновым векторам к соответствующим интегралам производится по следующему

правилу:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{N}{V_c^*} \int d^3k,$$

где объем Ω содержит N элементарных ячеек.

Теорема. Вектор $\mathbf{r}^*(hkl)$ точки hkl обратн перпендикулярен плоскости (hkl) прямой решетки.

Доказательство. Заметим, что

$$\frac{1}{h} \mathbf{a} - \frac{1}{k} \mathbf{b}$$

есть вектор, лежащий в плоскости (hkl) прямой определению индексов hkl). Но произведение

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^* \cdot \left(\frac{1}{h} \mathbf{a} - \frac{1}{k} \mathbf{b} \right) &= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \left(\frac{1}{h} \mathbf{a} - \frac{1}{k} \mathbf{b} \right) = \\ &= \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} - \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} \end{aligned}$$

следовательно, вектор \mathbf{r}^* перпендикулярен к одно лежащему в плоскости (hkl) . Тем же путем можн что вектор \mathbf{r}^* перпендикулярен второму вектору

$$\frac{1}{h} \mathbf{a} - \frac{1}{l} \mathbf{b},$$

лежащему в той же плоскости. Таким образом, ве перпендикулярен плоскости (hkl) прямой решетки.

Теорема. Длина вектора $\mathbf{r}^*(hkl)$ равна прои: на обратную величину межплоскостного расстояни мейства плоскостей (hkl) в прямой решетке.

Доказательство. Пусть \mathbf{n} — единичный вектс к данной плоскости. Тогда межплоскостное расст $h^{-1}\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}$. Поскольку

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}^*}{|\mathbf{r}^*|},$$

то для $d(hkl)$ имеем

$$d(hkl) = \frac{1}{h} \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} = \frac{\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a}}{h |\mathbf{r}^*|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{r}^*|}.$$

Теперь перейдем к доказательству двух теорем нии периодических функций.

Теорема. Функцию $f(\mathbf{x})$ — периодическую с г шетки можно разложить в ряд Фурье по векторам решетки,

Доказательство. Рассмотрим ряд

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}}. \quad (1.7)$$

Покажем, что ряд (1.7) периодичен с периодом решетки, для этого прибавим к вектору \mathbf{x} вектор решетки:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (1.8)$$

где m, n, p — целые числа. Тогда

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) &= \\ &= \sum a_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}) \exp[i\mathbf{G}(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c})]. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Поскольку \mathbf{G} — вектор обратной решетки, имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) &= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = \\ &= 2\pi(hm + kn + lp); \end{aligned} \quad (1.10)$$

таким образом, показатель степени второй экспоненты в (1.9) — целое число, умноженное на 2π . По определению

$$f(\mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = f(\mathbf{x}), \quad (1.11)$$

и, следовательно, представление (1.7) обладает требуемой периодичностью.

Теорема. Если функция $f(\mathbf{x})$ периодическая с периодом решетки, то

$$\int d^3x f(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} = 0, \quad (1.12)$$

если \mathbf{K} не является вектором обратной решетки.

Доказательство. Этот результат есть прямое следствие предыдущей теоремы и представляет собой, в сущности, правило отбора для переходов внутри полосы ($\mathbf{G} \neq 0$) и вне ее ($\mathbf{G} = 0$). В силу (1.7)

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} \quad (1.13)$$

и

$$\begin{aligned} \int d^3x f(\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}) &= \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \int d^3x \exp[i(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}] = \\ &= \Omega \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \Delta(\mathbf{K} + \mathbf{G}), \end{aligned} \quad (1.14)$$

где Δ — символ Кронекера, Ω — объем образца. Величину $\Delta(\mathbf{K} + \mathbf{G})$ можно также записать в виде $\delta_{\mathbf{K}, -\mathbf{G}}$.

Разложения в ряды Фурье по решетке. Рассмотрим ряд

$$q_r = N^{-1/2} \sum_k Q_k e^{ikr} \quad (1.15)$$

Допустимые значения k обычно определяют из периодических граничных условий

$$q_{r+N} = q_r,$$

считая $e^{ikN} = 1$. Эти условия удовлетворяются для $k = 2\pi n/N$, где n — произвольное целое число. Среди всех возможных n имеется лишь N значений, дающих N независимых координат q_r . Удобно считать число N четным и пользоваться следующими N значениями n : $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left(\frac{1}{2}N - 1\right), \frac{1}{2}N$. Заметим, что числа $\frac{1}{2}N$ и $-\frac{1}{2}N$ приводят к одинаковым значениям e^{ikr} для всех r . По этой причине последним n в нашем наборе надо взять $\frac{1}{2}N$. Значение $n=0$, соответствующее $k=0$, отвечает так называемому *нормальному колебанию*, когда все q_r равны и поэтому не зависят от индекса r .

Т е о р е м а. Если имеет место (1.15), то

$$Q_k = N^{-1/2} \sum_s q_s e^{-iks}. \quad (1.16)$$

Доказательство. Подставим (1.16) в (1.15):

$$q_r = N^{-1} \sum_{ks} q_s \exp [ik(r-s)]. \quad (1.17)$$

Если положить $s=r$, то сумма по k дает Nq_r , т. е. требуемый результат. Если же разность $r-s=\sigma$, где σ — некоторое целое число, то при $\sigma \neq 0$

$$\begin{aligned} \sum_n \exp(ik\sigma) &= \sum_n \exp(i2\pi n\sigma/N) = \\ &= \sum_{n=0}^{\frac{1}{2}N} \exp(i2\pi n\sigma/N) + \sum_{n=1}^{\frac{1}{2}N-1} \exp(-i2\pi n\sigma/N) = \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} \exp(i2\pi n\sigma/N) = \frac{1 - \exp(i2\pi\sigma)}{1 - \exp(i2\pi\sigma/N)} = 0. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Итак, мы имеем соотношение ортогональности

$$\sum_k \exp [ik(r-s)] = N\delta_{sr}. \quad (1.19)$$

Аналогом таких дискретных сумм является представление дельта-функции в виде интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk = 2\pi\delta(x). \quad (1.20)$$

Рассмотрим ряд для значений x в интервале $-\frac{1}{2}L < x < \frac{1}{2}L$, а именно ряд

$$q(x) = \frac{1}{L^{1/2}} \sum Q_k e^{ikx}, \quad (1.21)$$

где k — произвольное целое число, умноженное на $2\pi/L$.

Теорема. Если имеет место (1.21), то

$$Q_k = L^{-1/2} \int_{-\frac{1}{2}L}^{\frac{1}{2}L} d\xi q(\xi) e^{-ik\xi}. \quad (1.22)$$

Доказательство. Подставляя (1.21) в (1.22), получим

$$Q_k = L^{-1} \sum_{k'} Q_{k'} \int d\xi \exp[ik(k' - k)\xi] = \sum_{k'} Q_{k'} \delta_{kk'} = Q_k, \quad (1.23)$$

поскольку для всех $k \neq k'$

$$\int_{-\frac{1}{2}L}^{\frac{1}{2}L} d\xi \exp[i(k' - k)\xi] = \frac{2 \sin \frac{1}{2}(k' - k)L}{i(k' - k)}.$$

Теорема. Потенциал $1/|\mathbf{x}|$ можно разложить в ряд Фурье вида

$$\frac{1}{|\mathbf{x}|} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}, \quad (1.24)$$

где Ω — объем кристалла.

Доказательство. Имея в виду (1.22), положим $r = |\mathbf{x}|$. Тогда

$$\begin{aligned} \int d^3x \frac{\exp(-ar) \exp(-iq' \cdot \mathbf{x})}{r} &= \\ &= 2\pi \int r dr \int_{-1}^{+1} d\mu \exp(-iq'r\mu) \exp(-ar) \approx \\ &\approx \frac{2\pi}{iq'} \int_0^\infty dr (\exp[-i(q' - i\alpha)r] - \exp[i(q' + i\alpha)r]) = \frac{4\pi}{q'^2 + \alpha^2}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Выражение (1.24) получим, переходя к пределу при $\alpha \rightarrow +0$.

Сводка основных соотношений квантовой механики ($\hbar=1$).

Уравнение Шредингера:

$$i\psi = H\psi. \quad (1.26)$$

Уравнение движения для некоторого оператора F :

$$i\dot{F} = [F, H]. \quad (1.27)$$

Перестановочные соотношения для координатных функций $f(\mathbf{x})$ (рассматриваемых как операторы) и оператора импульса \mathbf{p} :

$$[f(\mathbf{x}), \mathbf{p}] = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f(\mathbf{x}), \quad \mathbf{p} = -i \text{grad} - \frac{e}{c} \mathbf{A}, \quad (1.28)$$

$$[f(\mathbf{x}), p_x^2] = 2i \frac{\partial f}{\partial x} p_x + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (1.29)$$

Спиновые матрицы:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (1.30)$$

$$\sigma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.31)$$

Для гармонического осциллятора:

$$\left. \begin{aligned} \langle n | x | n+1 \rangle &= (2m\omega)^{-1/2} (n+1)^{1/2}, \\ \langle n | p | n+1 \rangle &= -i(m\omega/2)^{1/2} (n+1)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (1.32)$$

Свойства шпуров произведений операторов:

$$\text{Sp}\{A[B, C]\} = \text{Sp}\{[A, B]C\}, \quad \text{Sp}\{ABC\} = \text{Sp}\{CAB\}. \quad (1.33)$$

Полезное соотношение из теории функций комплексного переменного:

$$\lim_{s \rightarrow \pm 0} \frac{1}{x \pm is} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp \pi i \delta(x), \quad (1.34)$$

где \mathcal{P} — символ главного значения.

Вероятность перехода:

$$W(n \rightarrow m) = 2\pi |\langle m | H' | n \rangle|^2 \delta(\epsilon_m - \epsilon_n). \quad (1.35)$$

Плотность уровней на единицу длины интервала энергий в случае свободного электрона:

$$\rho_E = \frac{\Omega}{2\pi^2} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (1.36)$$

Свойства δ -функции:

$$\int dx f(x) \delta(ax - y) = \frac{1}{|a|} f\left(\frac{y}{a}\right), \quad (1.37)$$

$$\delta(g(x)) = \sum_i \frac{1}{|g'(x_i)|} \delta(x - x_i), \quad (1.38)$$

где x_i — корни уравнения $g(x) = 0$, и, наконец,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ixy} = 2\pi \delta(y). \quad (1.39)$$

Для невырожденных состояний:

$$\left. \begin{aligned} |m\rangle^{(1)} &= |m\rangle + \sum_k' \frac{|k\rangle \langle k| H' | m\rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_k}, \\ \varepsilon_m^{(2)} &= \varepsilon_m^{(0)} + \langle m | H' | m\rangle + \sum_{k'}' \frac{|\langle m | H' | k\rangle|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_k} \end{aligned} \right\} \quad (1.40)$$

Тождество для операторов:

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B. \quad (1.41)$$

Общая теория возмущений, зависящих от времени

Рассмотрим гамильтониан

$$H = H_0 + V, \quad (1.42)$$

где V — назовем возмущением. Даже когда H_0 и V не зависят от времени, наиболее важные результаты теории возмущений более естественно получаются из рассмотрения общего случая (с учетом зависимости от времени), чем из обычной теории не зависящих от времени возмущений. Предположим, что собственную функцию Φ оператора H , соответствующую состоянию наименьшей энергии, можно получить из невозмущенной собственной функции Φ_0 оператора H_0 при адиабатическом включении взаимодействия V в интервале времени от $-\infty$ до 0. Это предположение не обязательно справедливо во всех случаях, и, в частности, оно неверно, если возмущение приводит к возникновению одного или нескольких связанных состояний ниже непрерывного спектра. Такое предположение называют *адиабатической гипотезой*. Для собственных функций оператора H мы будем пользоваться (только здесь) обозначением $\{| \rangle$, а для собственных функций оператора H_0 — обозначением $\{ \}$. Тогда невозмущенное основное состояние будет

описываться функцией $|0\rangle$, а «точное» основное состояние (возмущенное) — функцией $|0\rangle$. Те же обозначения будут применяться лишь в гл. 6 для аналогичной ситуации.

Теорема. Если энергия E_0 определяется уравнением

$$H_0|0\rangle = E_0|0\rangle, \quad (1.43)$$

а ее изменение ΔE — уравнением

$$(H_0 + V)|0\rangle = (E_0 + \Delta E)|0\rangle, \quad (1.44)$$

то точное смещение энергетического уровня основного состояния, вызванное возмущением, выражается формулой

$$\Delta E = \frac{\langle 0|V|0\rangle}{\langle 0|0\rangle}. \quad (1.45)$$

Доказательство. Результат (1.45) получится в результате вычитания

$$\langle 0|H_0|0\rangle = E_0\langle 0|0\rangle \quad (1.46)$$

из

$$\langle 0|H_0 + V|0\rangle = (E_0 + \Delta E)\langle 0|0\rangle. \quad (1.47)$$

Действительно, сразу находим

$$\langle 0|V|0\rangle = \Delta E\langle 0|0\rangle, \quad (1.48)$$

что и следовало доказать.

Теперь приступим к вычислению $|0\rangle$. Запишем возмущение V в следующем виде:

$$\lim_{s \rightarrow +0} e^{-s|t|}V, \quad s > 0. \quad (1.49)$$

Такая запись в явном виде отражает процесс адиабатического включения возмущения, при котором взаимодействие медленно включается в интервале времени от $t = -\infty$ до $t = 0$; в интервале от $t = 0$ до $t = \infty$ взаимодействие медленно выключается. В дальнейшем, говоря о возмущении, мы всегда будем подразумевать осуществление предельного перехода $s \rightarrow +0$.

Мы будем пользоваться оператором возмущения в представлении взаимодействия

$$V(t) = \exp[iH_0t]V \exp[-iH_0t] \exp[-s|t|], \quad (1.50)$$

и соответственно зависящим от времени уравнением Шредингера вида

$$i \frac{\partial \Phi}{\partial t} = V(t)\Phi, \quad (1.51)$$

с граничным условием $\Phi(-\infty) = \Phi_0$. В представлении взаимодействия

$$\Phi(t) = \exp(iH_0 t) \Phi_s(t), \quad (1.52)$$

где Φ_s — волновая функция в Шредингеровском представлении. Легко убедиться в том, что уравнение (1.51) эквивалентно обычному уравнению Шредингера. Составим выражение

$$i\dot{\Phi} = -H_0 \exp(iH_0 t) \Phi_s + i \exp(iH_0 t) \dot{\Phi}_s = V \exp(iH_0 t) \Phi_s. \quad (1.53)$$

Тогда

$$i\dot{\Phi}_s = (H_0 + V) \Phi_s, \quad (1.54)$$

т. е. получается обычное уравнение Шредингера.

Введем оператор $U(t, t')$, определив его соотношением

$$U(t, t') \equiv \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \int_{t'}^t \dots \int_{t'}^{t_{n-2}} \int_{t'}^{t_{n-1}} dt_1 \dots dt_n V(t_1) \dots V(t_n),$$

(1.55)

которое можно также переписать в виде

$$U(t, t') \equiv \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t'}^t \dots \int_{t'}^t dt_1 \dots dt_n P \{V(t_1) V(t_2) \dots V(t_n)\},$$

(1.56)

где P — оператор упорядочения по времени, т. е. хронологический оператор Дайсона, который располагает все величины, стоящие справа от него, в последовательности, соответствующей возрастанию значений времени в их аргументах. Здесь оператор $V(t)$ записан в представлении взаимодействия. Оператор $U(t, t')$ можно также представить в ином виде, а именно

$$U(t, t') \equiv P \left\{ \exp \left[-i \int_{t'}^t dt V(t) \right] \right\}. \quad (1.57)$$

Теорема. Если мы составили оператор $U(t, t')$ так, как он был определен выше, то точная волновая функция основного состояния $|0\rangle$ определяется через волновую функцию невозмущенного основного состояния $|0\rangle$ следующим образом:

$$|0\rangle = \frac{U(0, -\infty) |0\rangle}{\langle 0 | U(0, -\infty) |0\rangle}. \quad (1.58)$$

При этом все волновые функции записаны в представлении взаимодействия.

Доказательство. Если имеет место формула (1.58), то уравнение

$$\dot{\Phi}_s(t) = e^{-iH_0 t} U(t, -\infty) \Phi_0 \quad (1.59)$$

должно быть эквивалентно уравнению Шредингера в обычной записи (1.54). Перепишем (1.59), воспользовавшись (1.57), и затем для $V(t)$ — представлением (1.50); тогда

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_s(t) &= H_0 \Phi_s(t) + \exp(-iH_0 t) V(t) U \Phi_0 = \\ &= (H_0 + V \exp(-s|t|)) \exp(-iH_0 t) U(t, -\infty) \Phi_0 = H \Phi_s(t), \end{aligned} \quad (1.60)$$

что и требовалось доказать. Итак, при $t=0$ имеем $\Phi_s = U(0, -\infty) \Phi_0$. Знаменатель в (1.58) мы получим, нормируя на единицу смешанное произведение

$$\langle 0 | 0 \rangle = 1. \quad (1.61)$$

Связь полученных результатов с теорией возмущений, не зависящих от времени. Из формул (1.50) и (1.56) получим член наимизшего порядка в выражении для матричного элемента $\langle f | U(0, -\infty) | 0 \rangle$.

Поскольку

$$U(0, -\infty) = \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^0 \dots \int_{-\infty}^0 dt_1 \dots dt_n P \{ V(t_1) \dots V(t_n) \}, \quad (1.62)$$

то

$$\begin{aligned} \langle f | U_1(0, -\infty) | 0 \rangle &= -i \int_{-\infty}^0 dt_1 \langle f | V | 0 \rangle \exp[i(E_f - E_0 - is)t_1] = \\ &= -\frac{\langle f | V | 0 \rangle}{E_f - E_0 - is}, \end{aligned} \quad (1.63)$$

т. е. имеем точно то же выражение, что и выражение, получающееся из обычной теории возмущений, не зависящих от времени. Аналогичным путем находим член второго порядка:

$$\begin{aligned} \langle f | U_2(0, -\infty) | 0 \rangle &= (-i)^2 \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \times \\ &\times \sum_p \langle f | V | p \rangle \exp[i(E_f - E_p - is)t_1] \langle p | V | 0 \rangle \exp[i(E_p - E_0 - is)t_2] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= i \int_{-\infty}^0 dt_1 \sum_p \langle f | V | p \rangle \exp [i (E_f - E_p - is) t_1] \langle p | V | 0 \rangle \times \\
 &\times \frac{\exp [i (E_p - E_0 - is) t_1]}{E_p - E_0 - is} = \sum_p \frac{\langle f | V | p \rangle \langle p | V | 0 \rangle}{(E_f - E_0 - 2is)(E_p - E_0 - is)}. \quad (1.64)
 \end{aligned}$$

Важное преимущество формулировки теории возмущений, зависящих от времени, состоит в том, что известное соотношение

$$\lim_{s \rightarrow +0} \frac{1}{x - is} = \mathcal{P} \frac{1}{x} + i\pi\delta(x), \quad (1.65)$$

где \mathcal{P} — символ главного значения, сразу указывает нам способ нахождения полюсов, которые получаются из обычной теории возмущений довольно сложным путем.

Интересные следствия можно получить также из анализа диаграмм для вкладов в оператор U (этот вопрос затронут в гл. 6).

Другое важное преимущество теории возмущений, зависящих от времени, состоит в том, что она позволяет сразу выделить ту часть рассматриваемой проблемы, которая связана с отдельными частями системы. В обычной же теории возмущений факторизацию можно осуществить лишь в конце расчета. Пусть индексы a и b относятся к различным областям пространства, физически никак не связанным между собой. Предположим, что гамильтониан системы можно записать в виде

$$H = H_a^0 + H_b^0 + V_a + V_b. \quad (1.66)$$

Составим оператор $U(0, -\infty)$ для этого случая, помня, что коммутаторы должны содержать δ_{ab} :

$$\begin{aligned}
 U(0, -\infty) &= P \left\{ \exp \left[-i \int_{-\infty}^0 dt V(t) \right] \right\} = \\
 &= P \left\{ \exp \left[-i \int_{-\infty}^0 dt \exp(iH_a^0 t) \exp(iH_b^0 t) (V_a + V_b) \times \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times \exp(-iH_a^0 t) \exp(-iH_b^0 t) \right] \right\} = \\
 &= P \left\{ \exp \left[-i \int_{-\infty}^0 dt \exp(iH_a^0 t) V_a \exp(-iH_a^0 t) \right] \times \right. \\
 &\quad \left. \times \exp \left[-i \int_{-\infty}^0 dt \exp(iH_b^0 t) V_b \exp(-iH_b^0 t) \right] \right\} = \\
 &= U_a(0, -\infty) U_b(0, -\infty). \quad (1.67)
 \end{aligned}$$

Этот результат очень полезен; он относится к числу тех, которые трудно получить в обычной теории возмущений.

ЗАДАЧИ

1.1. Показать, что

$$\int d^3k e^{ik \cdot x} = 4\pi \left(\frac{\sin k_F r - k_F r \cos k_F r}{r^3} \right), \quad (1.68)$$

где интеграл берется по сфере $0 < k < k_F$.

1.2. Показать, что

$$\int d^3x e^{iK \cdot x} \frac{x_K}{r^3} = \frac{4\pi i}{|K|}, \quad (1.69)$$

где x_K — проекция x на K .

1.3. Показать, что

$$\theta(t) = \lim_{s \rightarrow +0} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{e^{-ixt}}{x + is}, \quad (1.70)$$

где

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases} \quad (1.71)$$

1.4. а. Показать, что коммутатор

$$[e^{-ik \cdot x}, \mathbf{p}] = \mathbf{k} e^{-ik \cdot x}. \quad (1.72)$$

б. Показать, что

$$[e^{-ik \cdot x}, p^2] = e^{-ik \cdot x} (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + k^2). \quad (1.73)$$

Акустические фононы

Дуализм волн и частиц относится к числу фундаментальных концепций современной физики. В кристаллах имеется много полей, которые проявляют оба эти аспекта — и волновой, и корпускулярный. Кванты энергии таких полей получили собственные названия. Подобно тому, как термин фотон описывает корпускулярный аспект электромагнитного поля в вакууме, термины фонон, магнон, плазмон, полярон и экситон описывают некоторые квантованные поля в кристалле. Фононы связаны с упругими возбуждениями, в частности акустические фононы соответствуют обычным упругим волнам. Магноны — это элементарные возбуждения в системе электронных спинов, связанных между собой обменными силами. Плазмоны — коллективные кулоновские возбуждения электронного газа в металлах. Экситоны — нейтральные квазичастицы, связанные с полем диэлектрической поляризации, а поляроны — заряженные квазичастицы, связанные с полем поляризации (обычно в ионных кристаллах). Все перечисленные выше квазичастицы, кроме поляронов, ведут себя как бозоны. Куперовские электронные пары, вводимые в теории сверхпроводимости, ведут себя в основном, как бозоны. Квазичастицы, соответствующие электронам при их взаимодействиях с электронным газом в металлах, ведут себя как фермионы.

Большая часть настоящей книги посвящена свойствам этих частиц — их квантованию, энергетическим спектрам, их взаимодействиям. Наиболее удобный способ математического описания этих частиц основан на методе вторичного квантования, т. е. на квантовании корпускулярно-волновых полей. Этот метод очень прост как для изучения, так и в применениях. Основы его прекрасно изложены во многих учебниках по квантовой механике, например в книгах Шиффа [1], Ландау и Лифшица [2], Хенли и Тирринга [3]. Рассматриваемые здесь проблемы нерелятивистской теории поля представляют собой хорошую с педагогической точки зрения иллюстрацию основ квантовой

теории поля. Поля, которые нас интересуют, мы будем рассматривать как для решетки, состоящей из дискретных атомов, так и для непрерывной среды. Хотя трактовка многих конкретных моделей возможна равным образом с обеих точек зрения, но для дискретной решетки дисперсионные соотношения и правила отбора имеют более общий вид, чем для континуума; кроме того, последний можно рассматривать как предельный случай решетки.

Дискретная упругая цепочка

Поперечные колебания натянутой упругой струны представляют собой простейший пример бозонного поля. Начнем с того, что напомним гамильтониан цепочки, состоящей из дискретных материальных точек единичной массы, расположенных на одинаковом (равном единице длины) расстоянии одна от другой, считая, что натяжение тоже единичное. Физические параметры, характеризующие свойства такой системы, мы введем позже, после того как разовьем необходимый математический аппарат. В нужный момент будут введены и граничные условия (периодичность по N). Итак, пусть p_i — поперечный импульс, а q_i — поперечное смещение массы в точке i . Если смещения малы, то

$$H = \frac{1}{2} \sum_i [p_i^2 + (q_{i+1} - q_i)^2]. \quad (2.1)$$

Эта форма для энергии получается из лагранжиана

$$L = (\text{кинетическая энергия}) - (\text{потенциальная энергия}) = \\ = \frac{1}{2} \sum \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum (q_{i+1} - q_i)^2 \quad (2.2)$$

путем введения канонического импульса

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{q}_i \quad (2.3)$$

и привлечения обычной записи функции Гамильтона

$$H = \sum p_i \dot{q}_i - L. \quad (2.4)$$

Квантование вводится обычным условием

$$[q_r, p_s] = i\delta_{rs}; \quad (2.5)$$

при этом полагаем $\hbar = 1$.

Теперь будем искать собственные значения (частоты) и собственные функции (векторы) оператора (2.1). Чтобы перейти к фотонам, описываемым волновыми координатами, Q_A ,

произведем преобразование

$$q_r = N^{-1/2} \sum_k Q_k e^{ikr}, \quad Q_k = N^{-1/2} \sum_s q_s e^{-iks} \quad (2.6)$$

Эти преобразования взаимнообратимы. Как показано в гл. 1

$$\sum_k \exp [ik(s-r)] = N\delta_{sr}.$$

Координаты q_r в квантовой механике должны быть эрмитовыми переменными, так что величина q_r должна быть равна эрмитово сопряженной величине, т. е.

$$q_r = q_r^+ = N^{-1/2} \sum_k Q_k e^{ikr} = N^{-1/2} \sum_k Q_k^+ e^{-ikr}. \quad (2.7)$$

Это требование удовлетворяется, если

$$Q_k = Q_{-k}^+, \quad (2.8)$$

где Q_k^+ — оператор, эрмитово сопряженный Q_k . Таким образом, можно написать

$$q_r = \frac{1}{2} N^{-1/2} \sum_k (Q_k e^{ikr} + Q_k^+ e^{-ikr}), \quad (2.9)$$

где сумма берется по всем допустимым значениям волнового вектора k — положительным и отрицательным.

Допустимые значения k определяются обычно из периодических граничных условий (см. гл. 1)

$$q_{r+N} = q_r, \quad (2.10)$$

причем

$$e^{ikN} = 1. \quad (2.11)$$

Это следующие N значений:

$$k = \frac{2\pi n}{N}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{1}{2}(N-1), \frac{1}{2}N. \quad (2.12)$$

Такой их выбор не является единственно возможным, но он наиболее удобен.

Практически удобно преобразование координат (2.6) делать уже в лагранжиане, так как тогда мы можем сразу ввести импульсы P_k , канонические по отношению к Q_k . Прделаем это:

$$\sum (\dot{q}_r)^2 = N^{-1} \sum_k \sum_{k'} \sum_r \dot{Q}_k \dot{Q}_{k'} \exp [i(k+k')r] = \sum_k \dot{Q}_k \dot{Q}_{-k}. \quad (2.13)$$

Далее имеем

$$\begin{aligned} \sum (q_{r+1} - q_r)^2 &= N^{-1} \sum_k \sum_{k'} \sum_r Q_k Q_{k'} e^{ikr} (e^{ik} - 1) e^{ik'r} (e^{ik'} - 1) = \\ &= 2 \sum_k Q_k Q_{-k} (1 - \cos k). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Итак,

$$L = \frac{1}{2} \sum \dot{Q}_k \dot{Q}_{-k} - \sum (1 - \cos k) Q_k Q_{-k}, \quad (2.15)$$

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_{-k} = P_{-k}^+ \quad (2.16)$$

и

$$H = \frac{1}{2} \sum P_k P_{-k} + \sum (1 - \cos k) Q_k Q_{-k}. \quad (2.17)$$

Пользуясь новыми координатами, можно записать

$$P_k = N^{-1/2} \sum \dot{q}_s e^{iks} = N^{-1/2} \sum p_s e^{iks}, \quad (2.18)$$

$$p_r = N^{-1/2} \sum P_k e^{-ikr} \quad (2.19)$$

Тогда перестановочные соотношения для Q_k и P_k имеют вид

$$\begin{aligned} [Q_k, P_{k'}] &= N^{-1} \left[\sum_r q_r e^{-ikr}, \sum_s p_s e^{ik's} \right] = \\ &= N^{-1} \sum_{rs} [q_r, p_s] \exp[-i(kr - k's)] = i\delta_{kk'}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Если исключить случай $k=0$, индекс волнового вектора k относится к внутренним координатам и никак не связан с полным импульсом системы. Полный импульс равен $\sum p_r$ и, согласно (2.18), можно написать

$$P_0 = N^{-1/2} \sum p_r. \quad (2.21)$$

Полный импульс соответствует только нормальному колебанию с $k=0$, которое является однородной трансляцией всей системы. Многие процессы взаимодействия в кристалле происходят так, как если бы полный волновой вектор для взаимодействующих частиц $\sum \mathbf{k}$ сохранялся; по этой причине вектор \mathbf{k} называют часто *импульсом кристалла*, или квазиимпульсом. Если система инвариантна по отношению к бесконечно малым трансляциям, то полный волновой вектор действительно строго сохраняется. Кристаллическая решетка не инвариантна по отношению к бесконечно малым трансляциям, но инвариантна при трансляции, кратной базисным векторам \mathbf{a} , \mathbf{b} , с элементарной ячейки. Тогда, как мы увидим в следующих главах, закон сохранения принимает вид

$$\sum \mathbf{k}_\nu = \mathbf{G}, \quad (2.22)$$

где \mathbf{G} — произвольный вектор обратной решетки. Однако этот закон сохранения существенно отличается от закона сохранения импульса центра масс.

Гамильтониан (2.17) вовсе не описывает системы гармонических осцилляторов, поскольку он содержит смешанные члены с k и $-k$. Однако нам нужно получить гамильтониан, описывающий систему гармонических осцилляторов, т. е. гамильтониан вида

$$H = \sum \omega_k \hat{n}_k = \sum \omega_k a_k^+ a_k, \quad (2.23)$$

где \hat{n}_k — оператор числа заполнения фононов, a^+ , a — бозе-операторы рождения и уничтожения, подчиняющиеся перестановочному соотношению

$$[a_k, a_{k'}^+] = \delta_{kk'}. \quad (2.24)$$

Попробуем для этой цели использовать линейное преобразование

$$\begin{cases} a_k^+ = (2\omega_k)^{-1/2} (\omega_k Q_{-k} - iP_k), \\ a_k = (2\omega_k)^{-1/2} (\omega_k Q_k + iP_{-k}), \end{cases} \quad (2.25)$$

имея в виду (2.8) и (2.16). Величины ω_k определяются здесь соотношением

$$\omega_k = [2(1 - \cos k)]^{1/2} \quad (2.26)$$

и точно совпадают с частотами классических гармонических осцилляторов. При малых k частоты $\omega \sim k$ и дисперсия отсутствует. Дисперсия возникает, когда длина волны $2\pi/k$ близка к межатомному расстоянию и волны начинают «ощущать» дискретную природу решетки. Заметим, что ω является периодической функцией k . Составим $[a_k, a_{k'}^+]$; согласно (2.25),

$$[a_k, a_{k'}^+] = (2\omega_k)^{-1} (-i\omega_k [Q_k, P_{k'}] + i\omega_k [P_{-k}, Q_{-k'}]) = \delta_{kk'}, \quad (2.27)$$

т. е. (2.24) справедливо. Преобразуем теперь гамильтониан (2.17), взяв сумму по всем значениям $\pm k$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (P_k P_{-k} + P_{-k} P_k) + (1 - \cos k) (Q_k Q_{-k} + Q_{-k} Q_k) = \\ = \frac{1}{2} \omega_k (a_k^+ a_k + a_k a_k^+ + a_{-k}^+ a_{-k} + a_{-k} a_{-k}^+). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Итак, наш гамильтониан можно представить в виде

$$H = \sum \omega_k \left(a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_k = [2(1 - \cos k)]^{1/2}, \quad (2.29)$$

содержащем в явной форме оператор числа бозонов в состоянии k

$$\hat{n}_k = a_k^+ a_k. \quad (2.30)$$

Если волновая функция Φ описывает состояние, в котором n_k есть собственное значение оператора \hat{n}_k , то уравнение Шредингера записывается следующим образом:

$$H\Phi = E\Phi = (\sum n_k \omega_k) \Phi. \quad (2.31)$$

Когда число n_k возрастает на единицу, говорят, что произошло возбуждение одного фонона с энергией ω_k .

Преобразование, обратное (2.25), имеет вид

$$P_k = i \left(\frac{\omega_k}{2} \right)^{1/2} (a_k^+ - a_{-k}), \quad Q_k = (2\omega_k)^{-1/2} (a_k + a_{-k}^+). \quad (2.32)$$

Подставляя это выражение для Q_k в (2.9), получим

$$q_r = \sum (2N\omega_k)^{-1/2} (a_k e^{ikr} + a_k^+ e^{-ikr}). \quad (2.33)$$

Полученный нами в результате квантования набор собственных колебаний идентичен классическим нормальным колебаниям системы.

Имеются задачи, при рассмотрении которых в фононных разложениях удобно пользоваться только вещественными координатами. Но введенные выше Q_k не вещественны, так как $Q_k^+ \neq Q_k$. Вещественные Q_k имеют преимущество, если мы хотим записать уравнение Шредингера для собственных функций $|Q_k\rangle$ нормальных колебаний. Простая система вещественных координат (см. [4]) отвечает стоячим волнам

$$q_r = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_{k>0} \{ Q_k^{(c)} \cos kr + Q_k^{(s)} \sin kr \}; \quad (2.34)$$

здесь k принимает значения $2\pi n/N$, где n — положительные целые числа от 1 до $N/2$. Заметим, что собственные векторы $\left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \cos kr$ и $\left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sin kr$ ортогональны и нормированы. Действительно, например,

$$\sum \left(\frac{2}{N} \right) \cos kr \cos k'r = \frac{1}{N} \sum_r \{ \cos(k+k')r + \cos(k-k')r \}. \quad (2.35)$$

Далее

$$\begin{aligned} \sum \cos(k \pm k')r &= \operatorname{Re} \sum_{r=0}^{N-1} \exp(i2\pi nr/N) = \\ &= \operatorname{Re} \frac{1 - \exp(i2\pi n)}{1 - \exp(i2\pi n/N)} = 0. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Равенство нулю имеет место только при $n \neq 0$; при $n = 0$ сумма (2.36) равна N . Поэтому можно написать

$$\sum_r \left(\frac{2}{N} \right) \cos kr \cos k'r = \delta_{kk'} \quad (2.37)$$

и аналогично

$$\sum_r \left(\frac{2}{N} \right) \sin kr \sin k'r = \delta_{kk'}. \quad (2.38)$$

Члены, содержащие смешанные произведения типа $\cos k'r \sin kr$, всегда равны нулю.

Итак, импульс имеет вид

$$p_r = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_{k > 0} (P_k^{(c)} \cos kr + P_k^{(s)} \sin kr). \quad (2.38a)$$

Найдем перестановочные соотношения для P_k и Q_k :

$$Q_k^{(c)} = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_r q_r \cos kr, \quad Q_k^{(s)} = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_r q_r \sin kr; \quad (2.39)$$

$$P_k^{(c)} = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_r p_r \cos kr, \quad P_k^{(s)} = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_r p_r \sin kr. \quad (2.40)$$

С учетом (2.37) получим

$$\begin{aligned} [Q_k^{(c)}, P_{k'}^{(c)}] &= \left(\frac{2}{N} \right) \sum_{r, s} [q_r, p_s] \cos kr \cos k's = \\ &= \left(\frac{2}{N} \right) \sum_r i \cos kr \cos k'r = i \delta_{kk'}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

В общем случае

$$[Q_k^{(\alpha)}, P_{k'}^{(\beta)}] = i \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}. \quad (2.42)$$

Гамильтониан можно записать в виде

$$H = \sum_{k\alpha} \left\{ \frac{1}{2M} (P_k^{(\alpha)})^2 + \frac{1}{2} M \omega_k^2 (Q_k^{(\alpha)})^2 \right\}, \quad (2.43)$$

где α принимает значения c и s , причем предполагается, что $\omega_k^{(c)} = \omega_k^{(s)}$. Это и есть гамильтониан для набора гармонических осцилляторов с частотой ω_k .

Величину Q_k можно рассматривать как амплитуду осциллятора k . Волновая функция $\varphi_{n_k}(Q_k) \equiv |Q_k n_k\rangle$ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} M \omega_k^2 Q_k^2 \right\} |Q_k n_k\rangle = \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \omega_k |Q_k n_k\rangle. \quad (2.44)$$

Волновая функция всей системы осцилляторов может быть записана в виде произведения $\prod Q_k n_k$.

Если операторы Q_k и P_k выразить через операторы рождения и уничтожения a_k^+ , a_k , т. е.

$$Q_k^{(\alpha)} = (2M\omega_k)^{-1/2} (a_{k\alpha} + a_{k\alpha}^+), \quad (2.45)$$

$$P_k^{(\alpha)} = i \left(\frac{M\omega_k}{2} \right)^{1/2} (a_{k\alpha} - a_{k\alpha}^+), \quad (2.46)$$

то

$$H = \sum_{k\alpha} \left(\hat{n}_{k\alpha} + \frac{1}{2} \right) \omega_k. \quad (2.47)$$

Квантовая теория непрерывной упругой струны

Рассмотрим упругую струну с линейной плотностью ρ , находящуюся под натяжением T . Классический лагранжиан такой системы $L = \int dx \mathcal{L}$ легко получить, воспользовавшись известным из классической механики выражением для плотности лагранжиана

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \rho \dot{\psi}^2 - \frac{1}{2} T \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2, \quad (2.48)$$

где $\psi(x, t)$ — смещение в точке x струны из положения равновесия. Выражение (2.48) сразу же получается из лагранжиана (2.2) для дискретной цепочки, если перейти к соответствующему пределу.

В классическом выводе уравнений движения Лагранжа обычно применяется вариационный принцип

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0 \quad (2.49)$$

при условиях

$$\delta \psi(x, t_1) = 0, \quad \delta \psi(x, t_2) = 0. \quad (2.49a)$$

Тогда $\int \int \delta \mathcal{L} dt dx = 0$, где

$$\delta \mathcal{L} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} \delta \psi + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} \delta \dot{\psi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)} \delta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \delta t. \quad (2.50)$$

Здесь $\delta \dot{\psi} = \frac{\partial}{\partial t} \delta \psi$, $\delta \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \delta \psi$. Тогда

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} \frac{\partial}{\partial t} \delta \psi dt = \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} \delta \psi \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} \right) \delta \psi dt; \quad (2.51)$$

первый член в правой части (2.51) равен нулю в силу условий (2.49а) вариационного принципа. Далее имеем

$$\int \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)} \frac{\partial}{\partial x} \delta \psi dx = - \int \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)} \right) \delta \psi dx. \quad (2.52)$$

Условия экстремума принимают вид

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)} = 0. \quad (2.53)$$

Это и есть уравнение движения для \mathcal{L} , которое в случае упругой струны (см. 2.48) приводит к известному волновому уравнению

$$\rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - T \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0. \quad (2.54)$$

Плотность импульса, которую мы обозначим через Π , определяется как

$$\Pi \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}}, \quad (2.55)$$

по аналогии с обычным определением импульса частицы $p \equiv \partial L / \partial \dot{q}$.

Плотность гамильтониана \mathcal{H} определяется выражением

$$\mathcal{H} = \Pi \dot{\psi} - \mathcal{L} = \frac{1}{2\rho} \Pi^2 + \frac{1}{2} T \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2. \quad (2.56)$$

Определение плотности импульса (2.55) находится в согласии с определением импульса частицы цепочки, если в дискретном случае перейти к пределу, считая объем элементарной ячейки равным $\Delta\tau$:

$$(\Delta\tau) \Pi = p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial (\Delta\tau) \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}.$$

Квантование в случае непрерывной струны. В случае частицы квантовые условия имеют вид $[q_r, p_s] = i\delta_{rs}$. Если непрерывную среду (в данном случае струну) разделить на ячейки (участки) протяжением $\Delta\tau_s$, то, заменяя q_r на $\psi(r)$, вместо коммутатора $[q_r, p_s] = i\delta_{rs}$ получим

$$[\psi(r), \Pi(s) \Delta\tau_s] = i\delta_{rs} \quad (2.57)$$

или в трехмерном случае

$$[\psi(\mathbf{x}), \Pi(\mathbf{x}')]=i\delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}'), \quad (2.58)$$

где $\delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}')=1/\Delta\tau$, если \mathbf{x} и \mathbf{x}' относятся к одной ячейке $\Delta\tau$; если они относятся к разным ячейкам, то $\delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}')=0$. Функция $\delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ обладает тем свойством, что интеграл $\int f(\mathbf{x})\delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}')d\tau$ равен среднему значению функции f для ячейки с координатами \mathbf{x}' . Переходя к пределу при $\Delta\tau\rightarrow 0$, получим

$$\delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\rightarrow\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}'), \quad (2.59)$$

где $\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$ — дельта-функция для трехмерного случая. В пределе $\Delta\tau\rightarrow 0$ условия (2.58) примут вид

$$[\psi(\mathbf{x}, t), \Pi(\mathbf{x}', t)]=i\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}'); \quad (2.60)$$

напомним при этом, что наше рассмотрение относится только к одному и тому же моменту времени t .

Имеется, очевидно, два пути дальнейшего исследования проблемы на основе полученного гамильтониана упругой струны. Один состоит в решении квантового уравнения движения непосредственно в гейзенберговском представлении. В некоторых задачах при использовании этих уравнений помогает физическая интуиция. Однако получение этих уравнений часто оказывается весьма трудоемким делом. Поэтому мы предпочтем другой путь, а именно преобразуем квантовые операторы в гамильтониане так, чтобы он приобрел форму, удобную для рассмотрения.

Отыскивая подходящий способ преобразования гамильтониана

$$\mathcal{H}=\frac{1}{2\rho}\Pi^2+\frac{1}{2}T\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2, \quad (2.61)$$

мы можем использовать наш опыт, накопленный при анализе дискретной цепочки. Применим периодические граничные условия на концах струны, имеющей длину L . Положим

$$\psi(x)=L^{-1/2}\sum_k Q_k e^{ikx}, \quad Q_k=Q_{-k}^*. \quad (2.62)$$

Согласно (1.22) можно записать Q_k в виде

$$Q_k=L^{-1/2}\int d\xi\psi(\xi)e^{-ik\xi}, \quad (2.63)$$

где интеграл берется между $-L/2$ и $L/2$. Тогда

$$\int \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 dx = -\left(\frac{1}{L}\right) \sum_k \sum_{k'} k k' Q_k Q_{k'} \int \exp[i(k+k')x] dx = \\ = \sum_k k^2 Q_k Q_{-k}. \quad (2.64)$$

Операторы $P_k = P_{-k}^+$ возьмем в виде

$$P_k = L^{-1/2} \int \Pi(\xi) e^{ik\xi} d\xi, \quad \Pi(x) = L^{-1/2} \sum_k P_k e^{-ikx}. \quad (2.65)$$

Тогда

$$\int \Pi^2 dx = \sum P_k P_{-k} \quad (2.66)$$

и гамильтониан принимает вид

$$H = \int \mathcal{H} dx = \sum \left(\frac{1}{2\rho} P_k P_{-k} + \frac{1}{2} T k^2 Q_k Q_{-k} \right). \quad (2.67)$$

Квантовое условие (коммутатор) для $[Q_k, P_{k'}]$ находится без труда:

$$[Q_k, P_{k'}] = L^{-1} \int \int [\Psi(x), \Pi(x')] \exp[i(k'x' - kx)] dx dx' = \\ = iL^{-1} \int \exp[i(k' - k)x] dx = i\delta_{kk'}. \quad (2.68)$$

Полученный результат (2.68) аналогичен (2.20), и поэтому последующие преобразования можно производить тем же способом, которым мы пришли к (2.25) и (2.32). В итоге получим

$$\left. \begin{aligned} a_k^+ &= -i(2\rho\omega_k)^{-1/2} P_k + \left(\frac{T}{2\omega_k}\right)^{1/2} k Q_{-k}; \\ a_k &= i(2\rho\omega_k)^{-1/2} P_{-k} + \left(\frac{T}{2\omega_k}\right)^{1/2} k Q_k, \end{aligned} \right\} \quad (2.69)$$

где

$$\omega_k = \left(\frac{T}{\rho}\right)^{1/2} |k|. \quad (2.70)$$

Акустические колебания с большой длиной волны. Фононы в изотропном кристалле

Оператор, отвечающий вектору смещения в твердом теле¹⁾, обозначим через $\mathbf{R} = \mathbf{x}' - \mathbf{x}$, где \mathbf{x} — начальное положение атома (или элемента объема) в твердом теле, а \mathbf{x}' — его положение

¹⁾ См. книгу автора [5], гл. 4. Вектор \mathbf{R} играет теперь роль скаляра ψ , применявшегося в предыдущем разделе. В книге [5] величина \mathbf{R} обозначалась через ρ .

после деформации. Предположим, что кристалл упруго изотропен, т. е. что упругая энергия при данной деформации не зависит от ориентации кристаллических осей. Оказывается, что в этом случае (когда плотность упругой энергии изотропна) собственные колебания системы можно строго разделить на продольные и поперечные. Кубические кристаллы с большими элементарными ячейками (например, феррит-гранат иттрия) можно во многих случаях считать упруго изотропными.

Сначала найдем выражения, зависящие от квадратов компонент деформаций $\partial R_\mu / \partial x_\nu$ и инвариантные относительно произвольных поворотов системы координатных осей. Таких инвариантов имеется три: $(\text{div } \mathbf{R})^2$, $|\nabla \mathbf{R}|^2$, $|\text{rot } \mathbf{R}|^2$. Операция $\text{rot } \mathbf{R}$ является чистым вращением тела как целого и в сущности не может рассматриваться как деформация. Соответствующий член в выражении для упругой энергии не появится. Приблизительно (с точностью до квадратичных членов) для плотности упругой энергии можно записать

$$U = \frac{1}{2} \alpha (\text{div } \mathbf{R})^2 + \frac{1}{2} \beta |\nabla \mathbf{R}|^2 = \frac{1}{2} \alpha \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \frac{\partial R_\nu}{\partial x_\nu} + \frac{1}{2} \beta \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\nu} \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\nu}, \quad (2.71)$$

где α , β — константы, выражаемые через упругие модули среды. По повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Координатные оси x_μ считаются ортогональными. Первый член (с α) равен шпуру тензора деформаций, второй (с β) — сумме квадратов компонент этого тензора.

Плотность гамильтониана для изотропной упругой непрерывной среды (континуума) записывается в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\rho} \Pi_\mu \Pi_\mu + \frac{1}{2} \alpha \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \frac{\partial R_\nu}{\partial x_\nu} + \frac{1}{2} \beta \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\nu} \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\nu}, \quad (2.72)$$

где ρ — обычная плотность, а Π_μ — компоненты плотности импульса. Предположим, что на границах единичного куба выполняются циклические граничные условия и определим преобразование к фоновым переменным Q_k^μ ($\mu = x, y, z$) следующим образом:

$$Q_k^\mu = \int d^3x R_\mu(x) e^{-ikx}, \quad R_\mu(x) = \sum_k Q_k^\mu e^{ikx}, \quad (2.73)$$

при условии, что $Q_k^\mu = (Q_{-k}^\mu)^*$. Итак,

$$\int d^3x \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \frac{\partial R_\nu}{\partial x_\nu} = \sum_k k_\mu k_\nu Q_k^\mu Q_{-k}^\nu. \quad (2.74)$$

Определим теперь компоненты импульса P_k^μ следующим образом:

$$\Pi_\mu = \sum_k P_k^\mu e^{-ik \cdot x}, \quad P_k^\mu = (P_{-k}^\mu)^\dagger, \quad (2.75)$$

$$P_k^\mu = \int d^3x \Pi_\mu(x) e^{ik \cdot x}; \quad (2.76)$$

тогда

$$\int d^3x \Pi_\mu \Pi_\mu = \sum_k P_k^\mu P_{-k}^\mu \quad (2.77)$$

и гамильтониан примет вид

$$H = \frac{1}{2\rho} \sum_k P_k^\mu P_{-k}^\mu + \frac{1}{2} \alpha \sum_k k_\mu k_\nu Q_k^\mu Q_{-k}^\nu + \frac{1}{2} \beta \sum_k k_\nu^2 Q_k^\mu Q_{-k}^\mu. \quad (2.78)$$

Этот гамильтониан «устроен» так, что он инвариантен по отношению к поворотам кристаллических осей, и поэтому мы можем выбирать направления координатных осей, как нам удобно. Поскольку в членах (2.78) различные k встречаются только в комбинации $\pm k$, мы можем для каждого данного k выбрать специальные оси координат. Удобно, например, выбрать одну из осей x_i параллельной k . Тогда

$$H = \frac{1}{2\rho} \sum_{k, \mu} P_k^\mu P_{-k}^\mu + \sum_k k^2 \left(\frac{1}{2} \alpha Q_k^l Q_{-k}^l + \frac{1}{2} \beta \sum_\mu Q_k^\mu Q_{-k}^\mu \right). \quad (2.79)$$

Теперь введем бозе-операторы

$$\left. \begin{aligned} a_{k\mu}^+ &= - (i2\rho\omega_{k\mu})^{-1/2} P_k^\mu + \omega_{k\mu}^{-1/2} (\alpha\delta_{\mu l} + \beta)^{1/2} k Q_{-k}^\mu, \\ a_{k\mu} &= i(2\rho\omega_{k\mu})^{-1/2} P_{-k}^\mu + \omega_{k\mu}^{-1/2} (\alpha\delta_{\mu l} + \beta)^{1/2} k Q_k^\mu. \end{aligned} \right\} \quad (2.80)$$

Здесь по повторяющимся индексам суммирование не подразумевается. Индекс μ теперь рассматривается как индекс поляризации, связывающий смещение частицы с волновым вектором. Легко убедиться в том, что применение преобразования (2.80) позволяет получить следующее выражение для энергии:

$$E = \sum_{k, \mu} \omega_{k\mu} \left(n_{k\mu} + \frac{1}{2} \right); \quad \omega_{k\mu} = [(\alpha\delta_{\mu l} + \beta)^2 \rho]^{1/2} k, \quad (2.81)$$

где индекс l — относится к продольным фононам ($Q_k \parallel k$), а два других выбора для μ — к поперечным фононам. В изотропном твердом теле два поперечных фонона с данным значением k вырождены, но в общем случае для данного направления в кубическом кристалле имеется по три колебания для каждого

значения k ; все они не вырождены и их нельзя считать чисто продольными или чисто поперечными. Из выражения для $\omega_{k\mu}$ в (2.81) получаем для скоростей звука

$$v_{\mu} = \frac{\partial \omega_{\mu}}{\partial k} = [(\alpha \delta_{\mu l} + \beta) / \rho]^{1/2}. \quad (2.82)$$

Выражение для оператора смещения решетки \mathbf{R} можно найти, воспользовавшись (2.73) и (2.80), в виде

$$\mathbf{R}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}\mu} (2\rho\omega_{\mathbf{k}\mu})^{-1/2} (a_{\mathbf{k}\mu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + a_{\mathbf{k}\mu}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}), \quad (2.83)$$

где $e_{\mathbf{k}\mu}$ — единичный вектор в направлении поляризации фона. Оператор «расширения» $\Delta(\mathbf{x})$ определяется выражением

$$\Delta(\mathbf{x}) = \frac{\partial R_{\mu}}{\partial x_{\mu}} = i \sum_{\mathbf{k}} (2\rho\omega_{\mathbf{k}l})^{-1/2} k (a_{\mathbf{k}l} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{k}l}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}); \quad (2.84)$$

с классической точки зрения Δ есть относительное изменение объема $\delta V/V$.

Фононы в конденсированном бозонном газе

Пользуясь методом Боголюбова, покажем, как в системе слабо взаимодействующих частиц могут возникать фононы. Рассмотрим систему, состоящую из большого числа слабо взаимодействующих бозонов, описываемую гамильтонианом

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum V(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1) a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1} \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2), \quad (2.85)$$

где символ Кронекера Δ обеспечивает сохранение волнового вектора. Если $V=0$, то в основном состоянии все частицы системы находятся в конденсированной фазе, так как в силу бозе-статистики в наименьшем одночастичном состоянии \mathbf{k} равно нулю. При наличии слабого взаимодействия на малых расстояниях большинство частиц будет находиться в основном состоянии и лишь немногие ($n \ll N$) окажутся в возбужденных состояниях с $k > 0$. При расчетах макроскопических величин различные случаи, когда мы рассматриваем состояния N частиц или $N+n$ частиц, невелико, но ожидаемое значение полного числа частиц достаточно хорошо определено в обоих случаях. В жидком He^4 потенциал взаимодействия нельзя считать очень слабым; на основании результатов нейтроно-дифракционных исследова-

дований можно предположить, что в основном состоянии менее 0,1 всех атомов обладают нулевым импульсом (см. [6]). Поэтому рассматриваемая нами модель имеет, видимо, лишь качественное сходство с реальным He⁴.

Полагая $V_k = V_{-k}$, гамильтониан (2.85) можно переписать в виде

$$H = \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k + \frac{1}{2} N_0^2 V_0 + N_0 V_0 \sum_k' a_k^+ a_k + N_0 \sum_k' V_k a_k^+ a_k + \\ + \frac{1}{2} N_0 \sum_k' V_k (a_k a_{-k} + a_k^+ a_{-k}^+) + \text{члены более высокого порядка.} \quad (2.86)$$

Здесь $N_0 = a_0^+ a_0$ и при суммировании всюду исключается член с $k=0$. Члены в правой части (2.86) можно интерпретировать (перемещаясь слева направо) следующим образом:

- а. Кинетическая энергия: $\epsilon_k a_k^+ a_k$.
- б. Взаимодействия в основном состоянии $a_0^+ a_0^+ a_0 a_0$.
- в. Безобменные процессы, не изменяющие числа частиц в основном и возбужденном состояниях: $a_0^+ a_k^+ a_k a_0$ и $a_k^+ a_0^+ a_0 a_k$.
- г. Обмен возбужденной частицы с одной частицей в основном состоянии: $a_k^+ a_0^+ a_k a_0$ и $a_0^+ a_k^+ a_0 a_k$.
- д. Возбуждение двух частиц при уничтожении пары частиц в основном состоянии или уничтожение пары частиц в возбужденном состоянии при появлении двух частиц в основном состоянии: $a_0^+ a_0^+ a_k a_{-k}$ и $a_k^+ a_{-k}^+ a_0 a_0$.

Члены, содержащие три одночастичных оператора в основном состоянии, исключаются в силу закона сохранения импульса. Будем считать ожидаемое значение величины $N_0 + \sum_k' a_k^+ a_k$ числом N частиц системы. Соберем соответствующие члены и перепишем (2.86) в виде

$$H_{\text{прив}} = \frac{1}{2} N^2 V_0 + \sum_k' (\epsilon_k + N V_k) a_k^+ a_k + \\ + \frac{1}{2} N \sum_k' V_k (a_k a_{-k} + a_{-k}^+ a_k^+) + \dots \quad (2.87)$$

Гамильтониан (2.87) будем называть приведенным. Он представляет собой билинейную форму по бозе-операторам и допускает точную диагонализацию. Приведенный гамильтониан не коммутирует с оператором числа частиц, но для больших систем это обстоятельство не приводит к сколько-нибудь существенным ошибкам (см. [7]). Метод функций Грина, рассматриваемый в

гл. 21 настоящей книги, позволяет естественным путем ввести матричные элементы, связывающие состояния с различным числом частиц.

Однако мы прежде всего рассмотрим подход теории возмущений (детальнее см. статью Бракнера [8]). Невозмущенной энергией естественно считать $\sum \varepsilon_k a_k^+ a_k$, а возмущением

$$\frac{1}{2} \sum V_k (2a_k^+ a_k + a_k a_{-k} + a_{-k}^+ a_k^+).$$

Легко показать, что возмущение может привести к появлению расходящихся членов при расчетах высших порядков теории возмущений. Боголюбов называет расходящиеся члены «опасными» диаграммами. На самом же деле, расходящиеся члены можно просуммировать и получить конечные (сходящиеся) результаты, но лучше, если возможно, обойтись без теории возмущений и осуществить точную диагонализацию приведенного гамильтониана (2.87), что мы сейчас и сделаем.

Для выполнения диагонализации мы воспользуемся уравнениями движения. Этот метод указывает систематический путь нахождения преобразований типа (2.25), которые автоматически дадут все, что требуется. Мы должны найти новые бозе-операторы α_k^+ , α_k , которые удовлетворяли бы следующим перестановочным соотношениям:

$$[\alpha_k^+, H] = -\lambda \alpha_k^+, [\alpha_k, H] = \lambda \alpha_k, [\alpha_k, \alpha_k^+] = \delta_{kk}. \quad (2.88)$$

Первые два соотношения удовлетворяются, когда гамильтониан H можно записать в диагональной форме

$$H = \sum_k \lambda_k a_k^+ a_k + \text{const.} \quad (2.89)$$

Представим (2.87) в виде

$$H_{\text{прив}} = \frac{1}{2} N^2 V_0 + \sum H_k, \quad (2.90)$$

$$H_k = \omega_0 (a_k^+ a_k + a_{-k}^+ a_{-k}) + \omega_1 (a_k a_{-k} + a_{-k}^+ a_k^+), \quad (2.91)$$

где

$$\omega_0 = \varepsilon_k + NV_k, \quad \omega_1 = NV_k. \quad (2.92)$$

Заметим, что уравнения движения $i\dot{a}_k = \omega_0 a_k + \omega_1 a_{-k}^+$ содержат только операторы a_k и a_{-k}^+ . Выполним преобразование

$$\alpha_k = u_k a_k - v_k a_{-k}^+, \quad \alpha_k^+ = u_k a_k^+ - v_k a_{-k}, \quad (2.93)$$

где u_k, v_k — вещественные четные функции k . Коммутатор

$$[\alpha_k, \alpha_k^+] = u_k^2 - v_k^2 \quad (2.94)$$

можно сделать равным единице при надлежащем выборе u_k, v_k . При именно таком выборе получим

$$a_k = u_k a_k^+ + v_k a_{-k}^+.$$

Воспользовавшись (2.91) и (2.93), найдем

$$[a_k^+, H_k] = u_k (-\omega_0 a_k^+ - \omega_1 a_{-k}) - v_k (\omega_0 a_{-k} + \omega_1 a_k^+). \quad (2.95)$$

Мы хотим, чтобы это выражение в соответствии с (2.88) было равно

$$-\lambda (u_k a_k^+ - v_k a_{-k}).$$

Приравнявая коэффициенты при a_k^+, a_{-k} , получим

$$\left. \begin{aligned} \omega_0 u_k + \omega_1 v_k &= \lambda u_k, \\ \omega_1 u_k + \omega_0 v_k &= -\lambda v_k. \end{aligned} \right\} \quad (2.96)$$

Эта система уравнений имеет решение, если

$$\begin{vmatrix} \omega_0 - \lambda & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega_0 + \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (2.97)$$

или

$$\lambda^2 = \omega_0^2 - \omega_1^2 = (\epsilon_k + NV_k)^2 - (NV_k)^2. \quad (2.98)$$

Поскольку $\epsilon_k = k^2/2M$, то

$$\lambda_{k \rightarrow 0} = \left(\frac{NV_0}{M} \right)^{1/2} k. \quad (2.99)$$

Это предельное выражение для формулы дисперсии фононов, имеющих скорость

$$v_s = \left(\frac{NV_0}{M} \right)^{1/2} \quad (2.100)$$

При малых k можно предположить, что $V_k \approx V_0$. Результат (2.99) справедлив, очевидно, лишь при положительных V , что соответствует потенциалу отталкивания. При больших k

$$\lambda_{k \rightarrow \infty} \approx \epsilon_k + NV_k, \quad (2.101)$$

т. е. получается другое предельное выражение для формулы дисперсии, которое соответствует случаю системы дискретных частиц. Частота в (2.98) представляет собой монотонно возрастающую функцию волнового вектора, в чем мы немедленно убедимся ниже. Спектр возбуждений квазичастиц в жидком гелии определяется непосредственно из результатов исследования неупругого рассеяния нейтронов (рис. 2.1). Провал на кривой дисперсии вблизи $k = 1,9 \text{ \AA}^{-1}$ находится в полном согласии с расчетами Фейнмана и Козна [9, 10] (см. также задачу 2.6 в конце настоящей главы). По этой упрощенной модели такой

провал может быть следствием зависимости V_k от k . Участок спектра возбуждений вблизи провала называют *ротонным спектром*.

Сверхтекучесть [9—11]. Элементарные возбуждения, описываемые операторами α_k^+ , являются коллективным свойством

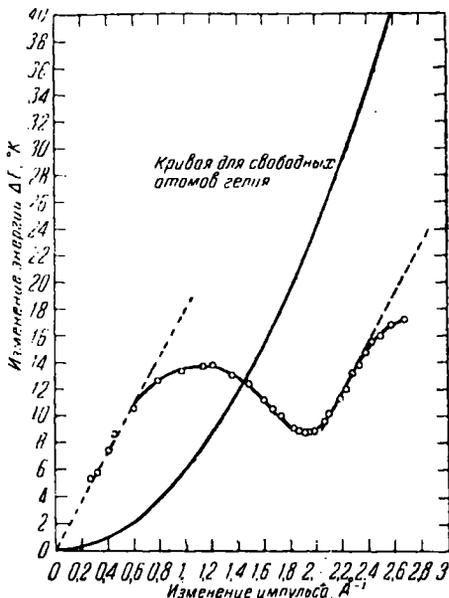


Рис. 2.1. Спектр элементарных возбуждений в жидком гелии при $1,12^\circ \text{K}$ и при нормальном давлении паров.

Экспериментальная кривая получена Хеншоу и Вудсом путем изучения неупругого рассеяния нейтронов. Используемые в опыте нейтроны имели скорость, соответствующую длине волны, равной $4,04 \text{ \AA}$. Пунктирная линия, выходящая из начала координат, соответствует скорости звука, равной $2,37 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$. Сплошная параболическая кривая, выходящая из начала координат, получена путем расчета для свободных атомов гелия.

то движение тела будет замедляться. В каждом акте создания элементарного возбуждения с энергией ω_k должны выполняться закон сохранения энергии

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv'^2 + \omega_k \quad (2.102)$$

и закон сохранения импульса

$$Mv = Mv' + k. \quad (2.103)$$

системы, проявляющимся, в частности, при малых k . Проще всего это показать путем разложения аргументов функций, рассматриваемых в задаче 2.5, в ряд, каждый член которого соответствует одному элементарному возбуждению. Имеется, однако, важное различие между теми фононами, которые мы сейчас рассматриваем, и фононами кристаллической решетки. В решетке фононы связаны с координатной системой и не несут импульса, как мы уже отмечали, обсуждая выражение (2.21). В газе фононные возбуждения действительно переносят импульс и это обстоятельство позволяет установить критерий для сверхтекучести.

Предположим, что в сосуде с находящимся в покое жидким гелием при 0°K перемещается со скоростью v тело с массой M . Если это тело при перемещении в гелии может создавать в нем элементарные возбуждения,

Из равенств (2.102) и (2.103) следует, что

$$0 = -\mathbf{v} \cdot \mathbf{k} + \frac{1}{2M} k^2 + \omega_{\mathbf{k}}. \quad (2.104)$$

Наименьшее значение v , при котором еще может удовлетворяться соотношение (2.104), соответствует случаю, когда $\mathbf{v} \parallel \mathbf{k}$. Эта критическая скорость равна

$$v_c = \min \left(\frac{k}{2M} + \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{k} \right). \quad (2.105)$$

При $M \rightarrow \infty$ критическая скорость определяется минимумом отношения $\omega_{\mathbf{k}}/k$. Если в спектре имеется энергетическая щель, т. е. все $\omega_{\mathbf{k}} > 0$, то $v_c > 0$. Случай, иллюстрируемый данными, приведенными на рис. 2.1, также соответствует положительному минимальному значению отношения $\omega_{\mathbf{k}}/k$. Если дисперсия элементарных возбуждений описывается законом $\omega \sim k^2$, соответствующим случаю свободных частиц, то критическая скорость будет равна нулю. Проведенное выше рассмотрение приводит к выводу, что при $v < v_c$ тело при 0°K будет перемещаться в жидком гелии без потери энергии, т. е. не передавая энергии жидкому гелию. В этом случае говорят, что жидкий гелий обладает сверхтекучестью. Наблюдаемые в действительности критические скорости в жидком гелии часто на 2—3 порядка величины меньше, чем вычисленное значение. Это связано, по-видимому, с образованием особых элементарных возбуждений малой энергии типа вихревых нитей. При конечных температурах движущееся в жидком гелии тело будет испытывать сопротивление. Одна из причин этого обусловлена рамановскими процессами неупругого рассеяния тепловых фононов на движущемся теле.

Второй звук в кристалле. Мы рассмотрели акустические фононы в кристаллах и в жидком гелии. Акустические фононы на граничных поверхностях между кристаллом и газом или между жидкостью и газом аналогичны обычным звуковым волнам в газе. Говоря о распространении акустических фононов применяют термин обычный, или *первый, звук*.

Сами по себе акустические фононы обладают многими свойствами, родственными свойствам частиц. Такие частицы слабо взаимодействуют между собой; эти взаимодействия описываются ангармоническими членами в выражении для потенциала решетки. При низких температурах процессы столкновений между фононами должны подчиняться законам сохранения энергии и волнового вектора (импульса), но при этом не обязательно сохранение числа фононов. При высоких темпера-

турах полный волновой вектор сталкивающихся частиц может изменяться на величину вектора обратной решетки. Проведенное выше рассмотрение становится неприменимым, если такие процессы переброса происходят часто. Закон дисперсии для фононов с достаточно малыми k имеет вид $\omega = c_1 k$, где c_1 — скорость первого звука.

Нас интересует возможность возникновения и распространения в фононном газе коллективных возбуждений, представляющих собой модулированное локальное изменение плотности или концентрации фононов, которое проявляется в виде особого рода волн. Процесс распространения таких волн называют *вторым звуком*. Достоверно установлено, что подобные волны возникают в жидком гелии II, но нет никаких сообщений об их существовании в кристаллах. Проблема второго звука в жидком гелии во многом существенно отличается от проблемы второго звука в кристаллах. Здесь мы рассмотрим лишь последнюю. Предположим, что средняя длина свободного пробега фонона значительно меньше длины волны второго звука. В процессе обычной теплопроводности в кристалле создается также градиент плотности фононов, однако никаких волн в фононном газе не возникает, так как волновой вектор при этом не сохраняется из-за процессов переброса.

Выведем выражение для скорости второго звука в фононном газе в кристалле. Для простоты рассмотрим только продольные фононы. Пусть

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{x}) d^3k d^3x$$

— число фононов, обладающих волновыми векторами \mathbf{k} в области d^3k вблизи \mathbf{k} и находящихся в объеме d^3x вблизи точки \mathbf{x} . Согласно кинетическому уравнению Больцмана¹⁾ для функции распределения f имеем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = \Delta_c f, \quad (2.106)$$

где $\Delta_c f$ — скорость изменения функции распределения f за счет столкновений. Мы опустили в уравнении член $\alpha \cdot (\partial f / \partial \mathbf{v})$, соответствующий ускорению, поскольку в отсутствие внешних сил ускорение $\alpha \equiv 0$. Для длинноволновых фононов v -я компонента скорости равна $v_v = c_1 k_v / k$ и вместо (2.106) получим

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_1 \frac{k_v}{k} \frac{\partial f}{\partial x_v} = \Delta_c f. \quad (2.107)$$

¹⁾ Об уравнении Больцмана см., например, книгу Киттеля [12].

Запишем теперь плотность импульса кристалла \mathbf{P} и плотность энергии U :

$$\mathbf{P} = \int d^3k \mathbf{k} f, \quad U = \int d^3k c_1 k f. \quad (2.108)$$

Поскольку мы считаем, что при всех столкновениях волновой вектор и энергия сохраняются, то

$$\int d^3k k \Delta_c f = 0, \quad \int d^3k c_1 k \Delta_c f = 0. \quad (2.109)$$

Тогда, умножая (2.107) на k_μ и интегрируя, получим

$$\frac{\partial P_\mu}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\nu} \int d^3k \frac{c_1 k_\nu k_\mu}{k} f = 0, \quad (2.110)$$

а умножая на $c_1 f$ и интегрируя, получим

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\nu} \int d^3k c_1^2 k_\nu f = \frac{\partial U}{\partial t} + c_1^2 \frac{\partial P_\nu}{\partial x_\nu} = 0. \quad (2.111)$$

Если возмущение мало изменяет функцию распределения f по сравнению с изотропным случаем, то

$$\int d^3k \frac{c_1 k_\nu k_\mu}{k} f = \delta_{\mu\nu} \frac{1}{3} U, \quad (2.112)$$

и уравнение (2.110) примет вид

$$\frac{\partial P_\mu}{\partial t} + \frac{1}{3} \frac{\partial U}{\partial x_\mu} = 0. \quad (2.113)$$

Объединяя (2.111) и (2.113), получим

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \frac{c_1^2}{3} \frac{\partial^2 U}{\partial x_\nu \partial x_\nu} = 0, \quad (2.114)$$

т. е. уравнение для волн, распространяющихся со скоростью $c_1/\sqrt{3}$. Отношение $c_1/c_2 = \sqrt{3}$, т. е. численное значение отношения скоростей первого и второго звука, приближенно соответствует наблюдаемому значению для жидкого гелия при $T \rightarrow 0$; однако достижимая в экспериментах точность измерений недостаточна для того, чтобы уверенно это утверждать, поскольку при очень низких температурах второй звук сильно затухает, так как средняя длина свободного пробега фононов становится значительно больше длины волны второго звука.

Волны, называемые вторым звуком, представляют собой периодические изменения энергии возбуждения, связанные с периодическими изменениями концентрации фононов. Приведенный выше расчет был сделан Уордом и Уилксом [13]. В нашем результате для c_2^2 отсутствует множитель $[1 - (\rho_n/\rho)]$, имею-

щийся в работе [13] и содержащий отношение плотности эффективных возбуждений ρ_n к плотности среды ρ . Этот множитель фигурирует в теории для жидкого гелия, но не очевидно, что он должен быть и в случае кристалла. Можно лишь утверждать, что в обоих случаях для фононов при $T \rightarrow 0$ отношение $\rho_n/\rho \rightarrow 0$. Вопрос о втором звуке в жидком гелии обсуждается в работе [14].

Частотное распределение для фононов. Фононная функция распределения частот $g(\omega)$ для кристалла определяется как число собственных фононных частот на единицу интервала частот, деленное на полное число собственных частот. Частотное распределение определяет большую часть термодинамических свойств кристалла. Это распределение можно найти при помощи численных расчетов, пользуясь формулой для дисперсии¹⁾, но обычно этот путь весьма трудоемок. Точное решение задачи для двумерной решетки с квадратными ячейками было получено Монтроллом [16], который установил, что функция распределения в этом случае имеет логарифмически бесконечный пик. Такая сингулярность имеет важное значение для вычисления термодинамических характеристик. Общее исследование сингулярностей функции распределения провел Ван Хове [17] (см. также [18]), который использовал топологическую теорему Морза. Эта теорема утверждает, что любая функция более чем одной независимой переменной, периодическая, как и $\omega(\mathbf{k})$, по всем своим переменным, имеет определенное число седловых точек. Это число определяется из топологических соображений и зависит только от числа независимых переменных. Наличие седловой точки у функции типа $\omega(\mathbf{k})$ ведет к сингулярности у функции распределения. В двумерном случае сингулярность логарифмическая. В трехмерном случае функция $g(\omega)$ непрерывна, но ее производная $dg/d\omega$ имеет бесконечные разрывы.

Тот факт, что $\omega(\mathbf{k})$ — периодическая функция, будет установлен в гл. 9 о блоховских функциях. Выше мы уже встретились с этим обстоятельством в частном примере, когда получили периодичность для функции ω_n (см. (2.26)). Плотность состояний $g(\omega)$ прямо пропорциональна $\int d\mathbf{k}$, где интеграл берется по объему слоя в \mathbf{k} -пространстве между поверхностями постоянной энергии, соответствующими ω и $\omega + d\omega$. Толщина слоя в направлении, нормальном к этим поверхностям, определяется соотношением

$$|\nabla_{\mathbf{k}}\omega| dk_n = d\omega, \quad (2.115)$$

¹⁾ Обзор этого вопроса дан в [15].

и, следовательно,

$$g(\omega) = \frac{V_0}{Zl} \int_{S(\omega)} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega|}, \quad (2.116)$$

где V_0 — объем элементарной ячейки, Z — число атомов на элементарную ячейку, l — размерность пространства. Интегрирование выполняется по поверхности S при фиксированном значении ω . Можно ожидать сингулярности, когда равенство

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \omega| = \left[\left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_y} \right)^2 \right]^{1/2} = 0 \quad (2.117)$$

записано для случая двух измерений. Очевидно, что аналитические сингулярности функции $g(\omega)$ возникают в критических точках функции $\omega(k)$, когда все производные в (2.117) обращаются в нуль.

ЗАДАЧИ

2.1. Пользуясь уравнением движения для полевых операторов ψ в гейзенберговском представлении $i\dot{\psi} = [\psi, H]$, показать, что для упругой струны (гамильтониан вида (2.56)) справедливо соотношение $\dot{\psi} = \Pi/\rho$, что совпадает с результатом, получающимся из классического уравнения. Заметим, что ψ и произвольная функция от ψ , например $\partial\psi/\partial x$, коммутируют, и поэтому оператор T не дает вклада в $\dot{\psi}$. В силу (2.60) член

$$\begin{aligned} [\psi(\mathbf{r}), \int \Pi(\mathbf{r}')^2 d\tau'] &= \int [\psi(\mathbf{r}), \Pi(\mathbf{r}')] \Pi(\mathbf{r}') d\tau' + \\ &+ \int \Pi(\mathbf{r}') [\psi(\mathbf{r}), \Pi(\mathbf{r}')] d\tau' \end{aligned} \quad (2.118)$$

может быть опущен.

2.2. Показать, что для упругой струны квантовое уравнение движения дает

$$\dot{\Pi} = T \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (2.119)$$

и вместе с соотношением $\dot{\psi} = \Pi/\rho$ позволяет получить волновое уравнение для полевого оператора ψ в виде

$$\rho \ddot{\psi} = T \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}. \quad (2.120)$$

Заметим, что

$$\dot{\Pi} = -\frac{1}{2} iT \int dx' \left\{ \left[\Pi(x), \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} \right] \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} + \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} \left[\Pi(x), \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} \right] \right\}, \quad (2.121)$$

где

$$\left[\Pi(x), \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} \right] = -i \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x - x') = i \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x'). \quad (2.122)$$

Теоремы относительно производных δ -функций см. в книге Мессиа [19].

2.3. Рассмотрим непрерывную упругую струну длиной L с закрепленными концами, так что $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Разложение функции ψ в ряд имеет вид

$$\psi(x, t) = \sum_k Q_k(t) u_k(x), \quad \text{где} \quad u_k = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin kx; \quad (2.123)$$

здесь $k = n\pi/L$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Требуется выполнить следующие операции:

а) диагонализировать гамильтониан задачи и найти явный вид шредингеровской волновой функции основного состояния в Q -представлении;

б) вычислить среднюю квадратичную флуктуацию ψ для основного состояния струны (усреднение производить по длине струны).

2.4. Показать, что дебаевская модель при низких температурах ($T \ll \Theta$) дает для теплоемкости на единицу объема изотропного одноатомного твердого тела следующее выражение:

$$C = \frac{12}{5} \pi^4 n k_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \quad (2.124)$$

где n — число атомов на единицу объема, k_B — постоянная Больцмана, а дебаевская температура Θ определяется соотношением

$$\frac{3}{\Theta^3} = \frac{1}{\Theta_1^3} + \frac{1}{\Theta_2^3}. \quad (2.125)$$

Здесь

$$k_B \Theta_1 = \hbar v_l (6\pi^2 n)^{1/3}; \quad k_B \Theta_2 = \hbar v_t (6\pi^2 n)^{1/3}.$$

2.5. Нормировка коммутатора (2.94) обеспечена, если функции u_k и v_k взять в виде

$$u_k = \text{ch} \chi_k, \quad v_k = \text{sh} \chi_k. \quad (2.126)$$

а) Показать, что оператор H (см. (2.91)) диагонален, если

$$\text{th} 2\chi_k = -\frac{NV_k}{\varepsilon_k + NV_k}. \quad (2.127)$$

б) Показать, что

$$a_k^+ a_k = v_k^2 a_k^+ a_k + v_k^2 + v_k^2 a_{-k}^+ a_{-k} + u_k v_k (a_k^+ a_{-k}^+ + a_{-k} a_k). \quad (2.128)$$

в) Волновая функция основного состояния Φ_0 обладает тем свойством, что действие на нее любого оператора α_k дает нуль:

$$\alpha_k \Phi_0 = 0. \quad (2.129)$$

Показать, пользуясь (2.129), что смесь элементарных возбуждений, характеризующихся вектором \mathbf{k} , в основном состоянии описывается средним от оператора $a_k^+ a_k$ по основному состоянию:

$$\langle a_k^+ a_k \rangle_0 = \langle \Phi_0 | a_k^+ a_k | \Phi_0 \rangle = v_k^2 = \frac{1}{2} (\text{ch} 2\chi_k - 1). \quad (2.130)$$

Нарисовать схематический график величины $\langle a_k^+ a_k \rangle$ как функции $|\mathbf{k}|$, считая $V_k = \text{const}$. Заметим, что

$$\text{ch} 2\chi_k = \frac{\varepsilon_k + NV_k}{\{(\varepsilon_k + NV_k)^2 - N^2 V_k^2\}^{1/2}}. \quad (2.131)$$

2.6. Предположим, что взаимодействия в конденсированном бозонном газе таковы, что при малых k элементарные возбуждения можно трактовать как свободные квазичастицы и закон дисперсии для них дается некоторой функцией $\omega(k)$. Тогда (при малых k) динамический структурный фактор $S(\omega k)$ выражается приближенной формулой

$$S(\omega k) \approx N S(k) \delta(\omega - \omega(k)), \quad (2.132)$$

где $S(k)$ — структурный фактор для жидкости, вводимый в гл. 6. Выражение (2.132) удовлетворяет правилу сумм, о котором пойдет речь в задаче 6.9. Показать, пользуясь правилом сумм (см. ниже задачу 6.10), что структурный фактор для жидкости определяется формулой Фейнмана

$$\omega(k) = \frac{k^2}{2MS(k)}. \quad (2.133)$$

Структурный фактор для жидкости, измеренный методом дифракции нейтронов (см. [20], рис. 2), имеет острый максимум при $k=2,0 \text{ \AA}^{-1}$, что хорошо согласуется с предсказаниями, вытекающими из положения минимума функции дисперсии элементарных возбуждений.

Замечание. К этой задаче следует вернуться после изучения гл. 6 и особенно задач 6.9 и 6.10.

2.7. Диагонализировать гамильтониан

$$H = \omega a + a + \varepsilon (ab + ba^+),$$

где a, b — бозе-операторы.

Литература

1. Шифф Квантовая механика, ИЛ, 1959, гл. 13.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, «Наука», 1964.
3. Хенли Э., Тирринг В., Элементарная квантовая теория поля, ИЛ, 1963.
4. Лейбфрид Г., Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, Физматгиз, 1963.
5. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
6. Miller A., Pines D., Nozières P., Phys. Rev. 127, 2452 (1962).
7. Пайнс Д., Проблема многих тел, ИЛ, 1963.
8. Вгюескпер К. А., в сб. «Many Body problems», ed. by C. DeWitt, N. Y., 1959, p. 205—241.
9. Феупман R., в сб. «Progress in Low Temperature Physics», vol. 1. N. Y., 1955, p. 17.
10. Феупман R., Cohen M., Phys. Rev. 102, 1189 (1956).
11. Боголюбов Н. Н., J. Phys. (USSR) 11, 23 (1947).
12. Киттель Ч., Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1960.
13. Ward J. C., Wilks J., Phil. Mag. 43, 48 (1952).
14. Dingle R. B., Adv. Phys. 1, 112—168 (1952).
15. De Launay J. в сб. «Solid State Physics», vol. 2. N. Y., 1956, p. 268.
16. Montroll E., J. Chem. Phys. 15, 575 (1947).
17. Van Hove L., Phys. Rev. 89, 1189 (1953).
18. Rosenstock H. P., Phys. Rev. 97, 290 (1955).
19. Messiah A., Quantum Mechanics, Sec. ed., Amsterdam, 1961—1962.
20. Henshaw D. G., Phys. Rev. 119, 9 (1960).

Плазмоны, оптические фононы и поляризационные волны

В этой главе несколько важных эффектов будет рассмотрено на простых примерах.

а. Спектр возбуждений фононов, состоящий из $3s$ ветвей, если элементарная ячейка кристалла содержит s атомов или ионов. Три ветви фононного спектра, частота которых стремится к нулю при уменьшении до нуля волнового вектора, называются акустическими. Остальные $3s - 3$ ветви фононного спектра называются оптическими; при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ собственные частоты для этих ветвей имеют конечные значения.

б. Кристалл, каждая элементарная ячейка которого содержит два иона, имеющих равные, но противоположные по знаку заряды. Кулоновское взаимодействие, играющее важную роль и на больших расстояниях между ионами, будет значительно увеличивать частоту продольных колебаний, соответствующих оптической ветви, по сравнению с частотами поперечных колебаний той же оптической ветви. Появление плазменной частоты в электронном газе с положительно заряженным фоном можно рассматривать как предельный случай этого эффекта.

в. При некоторых обстоятельствах длинноволновые поперечные колебания оптической ветви оказываются сильно связанными друг с другом и взаимодействуют с электромагнитным полем. Это оказывает сильное влияние на характер дисперсионных законов.

Таким образом, ниже мы будем иметь дело с полями, обусловленными смещением зарядов одного знака относительно зарядов другого знака.

В качестве первого примера рассмотрим электронный газ в металле. Это детальнее обсуждается в гл. 5 и 6. Мы обсудим также вопрос об оптических фононах в ионных кристаллах как в отсутствие электромагнитного поля, так и при наличии его.

Плазмоны

Рассмотрим модель электронного газа в виде непрерывной среды с неподвижным статическим фоном положительного заряда. Такая модель является, конечно, приближенной, но она

позволяет описать некоторые основные черты проблемы определения собственных частот системы при наличии кулоновского взаимодействия, когда надо учитывать взаимодействия на больших расстояниях. Пусть в единице объема электронного газа содержится n электронов. В этом объеме однородно распределены создающие фон неподвижные положительные заряды с плотностью $\rho_0 = n|e|$, т. е. с плотностью, равной и противоположной по знаку средней плотности электронов. В нашем приближении на сдвиговые волны не действуют какие-либо восстанавливающие силы, поскольку такие волны не изменяют локальной нейтральности системы. Следовательно, поперечные собственные колебания отсутствуют. Продольные волны в плазме вызывают разрежения и сжатия в электронном газе, нарушая тем самым нейтральность и вводя в игру мощные кулоновские силы, восстанавливающие нарушение. Собственные частоты продольных колебаний, называемые плазменными частотами, — это довольно высокие частоты.

Плотность гамильтониана в этом случае можно записать аналогично (2.72), включив туда электростатические члены и опуская сдвиговые:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2nm} \Pi_\mu \Pi_\mu + \frac{1}{2} \alpha \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu} \frac{\partial R_\nu}{\partial x_\nu} + \frac{1}{2} (\rho - \rho_0) \varphi(\mathbf{x}), \quad (3.1)$$

где nm — плотность массы газа; разрежения Δ записаны как $\partial R_\mu / \partial x_\mu$, α — упругий модуль среды для случая, когда газ можно считать незаряженным, φ — электростатический потенциал, определяемый уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi(\rho - \rho_0). \quad (3.2)$$

Множитель $1/2$ в последнем члене правой части выражения (3.1) появляется потому, что электростатический член представляет собой как раз собственную энергию электронного газа. Положительный фон точно компенсируется однородной ($\mathbf{k}=0$) компонентой плотности отрицательного заряда, как это будет детально показано в гл. 5.

Для малых локальных разрежений электронного газа флуктуации плотности заряда $\delta\rho = \rho - \rho_0$ определяются соотношением

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = -\Delta(\mathbf{x}). \quad (3.3)$$

Итак,

$$\delta\rho = -\rho\Delta = -ne \frac{\partial R_\mu}{\partial x_\mu}. \quad (3.4)$$

Воспользовавшись соотношением (2.73) для продольных волн ($Q_k \parallel k$), получим

$$R(x) = \sum_k Q_k e^{ik \cdot x} \quad (3.5)$$

и

$$\delta\rho = -ine \sum_k k Q_k e^{ik \cdot x}. \quad (3.6)$$

Потенциал φ представим в виде

$$\varphi = \sum_k \varphi_k e^{ik \cdot x}, \quad (3.7)$$

так что

$$\nabla^2 \varphi = - \sum_k k^2 \varphi_k e^{ik \cdot x}. \quad (3.8)$$

Тогда уравнение Пуассона дает

$$\varphi_k = 4\pi ine Q_k / k. \quad (3.9)$$

После интегрирования по объему получим для электростатического члена в (3.1)

$$\int d^3x \frac{1}{2} (\rho - \rho_0) \varphi = - \sum_{kk'} \int d^3x 2\pi n_0^2 e^2 Q_k Q_{k'} \times \\ \times \exp[i(k+k') \cdot x] \cdot (k/k') = 2\pi n^2 e^2 \sum_k Q_k Q_{-k}. \quad (3.10)$$

Наконец, вводя плотность импульса согласно (2.75), имеем

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{1}{nm} P_k P_{-k} + \alpha k^2 Q_k Q_{-k} + 4\pi n^2 e^2 Q_k Q_{-k} \right). \quad (3.11)$$

Из прямой аналогии с решением (2.81) находим

$$\boxed{\omega_k^2 = \omega_p^2 + \frac{\alpha}{nm} k^2, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}.} \quad (3.12)$$

Это дисперсионный закон для плазмонов. Величину ω_p обычно называют плазменной частотой. Возбуждение одного собственного колебания с энергией ω_k описывается как возбуждение плазмона. В пределе $e^2 \rightarrow 0$ электростатические эффекты исчезают, и мы приходим к обычному дисперсионному закону для фононов в газе $\omega = (\alpha/nm)^{1/2} k$. Для электронов в щелочном металле $n \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$, $m \approx 10^{-27} \text{ г}$, откуда $\omega_p \approx 10^{16} \text{ сек}^{-1}$; если величину $(\alpha/nm)^{1/2}$ принять равной скорости звука в твердом теле, а значение волнового вектора k взять близким к его вероятному максимальному значению 10^8 см^{-1} , то член $(\alpha/nm)k^2$

в (3.12) можно считать пренебрежимо малым по сравнению с ω_p^2 .

Выражение для ω_p — частоты однородных ($k=0$) колебаний — легко получить прямым расчетом. Пусть величина смещения электронного газа составляет x ; тогда диэлектрическая поляризация $P = nex$. Рассмотрим образец в виде плоской пластинки и будем считать, что смещение нормально к плоскости пластинки; тогда поляризация определяется величиной деполяризующего поля $E_d = -4\pi P = -4\pi nex$. Уравнение движения электрона в плазме имеет вид

$$m\ddot{x} = eE_d = -4\pi ne^2x, \quad (3.13)$$

и, следовательно, для резонансной частоты получим

$$\omega^2 = \frac{4\pi ne^2}{m} \equiv \omega_p^2. \quad (3.14)$$

Резонансная частота однородных колебаний зависит от геометрической формы образца. Если длина волны плазмона становится малой по сравнению с размерами образца, то влияние формы исчезает.

Теперь кратко рассмотрим вопрос о диэлектрической проницаемости, соответствующей однородным плазменным колебаниям. Если переменное электрическое поле E частоты ω наложено параллельно поверхности плоского образца плазмы, то можно считать, что деполяризующее поле отсутствует. Тогда

$$m\ddot{x} = eE, \quad x = -\frac{eE}{m\omega^2}, \quad P = -\frac{ne^2E}{m\omega^2}, \quad (3.15)$$

и для диэлектрической проницаемости имеем

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E} = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (3.16)$$

Если $\omega \gg \omega_p$, то проницаемость ϵ положительна и показатель преломления $n = \epsilon^{1/2}$ — вещественная величина. Тогда пороговая частота для прозрачности металла в ультрафиолетовой области равна $\omega = \omega_p$. При этом мы пренебрегаем поляризацией ионных остовов, которая не относится к плазменным эффектам. Если электрическое поле E приложено перпендикулярно плоскости образца, то, обозначая внутреннее поле через $E_{\text{вн}}$, имеем $E_{\text{вн}} = E - 4\pi P = E - 4\pi\chi E_{\text{вн}}$ и, согласно (3.13),

$$m\ddot{x} = eE_{\text{вн}}, \quad E_{\text{вн}} = \frac{E}{1 + 4\pi\chi} = \frac{E}{\epsilon}. \quad (3.17)$$

Тогда

$$x = -\frac{eE}{m(\omega^2 - \omega_p^2)}. \quad (3.18)$$

Свободные колебания системы, параллельные плоскости пластины (поперечные), описываются полюсами функции ϵ , а свободные колебания, перпендикулярные плоскости пластины (продольные), — нулями этой функции.

Длинноволновые оптические фононы в изотропном кристалле ¹⁾

В связи с рассмотрением оптических фононов представляет интерес обсудить следующие три вопроса:

а. Спектр колебаний кристалла, содержащего s неэквивалентных ионов в элементарной ячейке, будет иметь три ветви (одна — в основном продольные колебания, и две — в основном поперечные), частоты которых стремятся к нулю при $k \rightarrow 0$. Эти ветви называются *акустическими*. Кроме того, будет существовать $3(s-1)$ ветвей, частоты которых при $k \rightarrow 0$ имеют конечные предельные значения. Эти ветви называются *оптическими*. При обычном макроскопическом анализе, например анализе типа, приведенного в гл. 2 и выполненного на основе формулы (2.71), оптические колебания не выявляются. В ионных кристаллах, имеющих два иона на элементарную ячейку, таких, как NaCl, из трех оптических ветвей в области длинных волн одну можно приближенно считать продольной, а остальные две поперечными.

б. Предельная (при $k \rightarrow 0$) частота ω_l продольной ветви в силу электростатических эффектов заметно больше предельных частот ω_t поперечных волн; приближенная теория дает соотношение

$$\omega_l^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_t^2, \quad (3.19)$$

где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, а ϵ_∞ — квадрат оптического показателя преломления.

в. Электромагнитная связь между фононами и фотонами особенно заметна для длинноволновых поперечных оптических фононов. В этой области имеется интервал запрещенных частот между ω_l и ω_t ; электромагнитное излучение, частота которого попадает в данный интервал, не проходит через кристалл. В области запрещенных частот фононов наблюдается полоса сильного оптического отражения.

Рассмотрим теперь эти вопросы, но не будем особенно вдаваться в детали, которые читатель может найти в книге Борна и Хуан Куна [1] и в работе Лиддена и Герцфельда [2]. При $k=0$ нормальные колебания имеют простую форму: соответствующие ионы в каждой ячейке, по определению ($k=0$), ко-

¹⁾ Основным источником служит монография Борна и Хуан Куна [1].

леблются в фазе и с одной и той же амплитудой. Для s ионов в элементарной ячейке можно написать $3s$ уравнений движения.

Три типа колебаний соответствуют неискаженному перемещению ячейки как целого, и следовательно, частоты этих колебаний равны нулю. Это — предельные значения частот акустических колебаний. Остальные $3(s - 1)$ типов колебаний с $k=0$ оптические. Они представляют собой перемещение ионов относительно друга внутри ячейки или вращения группы ионов в той же ячейке. Частоты всех этих $3(s - 1)$ типов колебаний при $k=0$ вообще не обращаются в нуль.

Частоты длинноволновых поперечных и продольных оптических колебаний различны. В случае ионных кристаллов кубической структуры можно оценить их значения при помощи элементарного расчета. Поперечные оптические колебания в кристалле, содержащем два иона на элементарную ячейку, например, NaCl или CsCl, схематически изображены на рис. 3.1, а. Обозначив через

$$u = u_+ - u_- \quad (3.20)$$

относительное смещение подрешеток положительных и отрицательных ионов, получим уравнение движения для поперечных колебаний в виде

$$M\ddot{u} + M\omega_i^2 u = 0, \quad (3.21)$$

где M — приведенная масса, ω_i — резонансная частота поперечных колебаний. Мы предположили, что длина волны значительно меньше размеров образца, но достаточно велика по сравнению с межатомным расстоянием.

Продольные оптические колебания схематически изображены на рис. 3.1, б. Возвращающая сила, действующая на ион

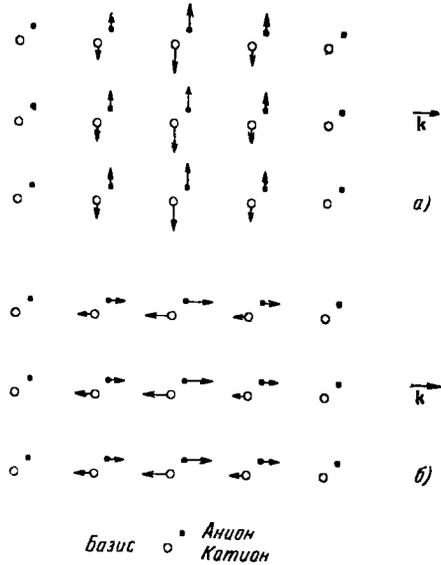


Рис. 3.1. Схематическое изображение модели ионного кристалла, в котором происходят упругие колебания, соответствующие оптической ветви частот.

а — поперечные колебания, б — продольные колебания. Направления смещений ионов обоих типов показаны стрелками.

в этом случае, равна уже не $-\omega_i^2 Mi$, а величине

$$-\omega_i^2 Mi = -\omega_i^2 Mi + E_i e, \quad (3.22)$$

где E — внутреннее электрическое поле, возникающее при деформации. Поле электрической индукции $D=0=E_i+4\pi P$ и, следовательно, $E_i = -4\pi P$. Если пренебречь индуцированной поляризацией ионов, считая их внутренне жесткими, то $P = eni$, где n — число ячеек на единицу объема. Тогда возвращающая сила равна $-\omega_i^2 Mi - 4\pi n^2 ei$ и, следовательно,

$$\omega_i^2 = \omega_i^2 + \frac{4\pi en^2}{M}. \quad (3.23)$$

Полагая $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $M = 10^{-22} \text{ г}$, $e^2 \approx 25 \cdot 10^{-20}$ (эл. ст. ед.)², получим $(4\pi ne^2/M)^{1/2} \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, т. е. величину того же порядка, что и ω_i . Если ионы не считают жесткими, то можно прийти к тому же выражению (3.23), только вместо e придется писать эффективный заряд e^* .

Излагаемая здесь макроскопическая теория оптических колебаний в двухатомных кристаллах была предложена Хуан Кунем. Для оптических колебаний при $\mathbf{k}=0$ введем координату

$$\mathbf{w} = \frac{(\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-)}{(Mn)^{1/2}}, \quad (3.24)$$

где $\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-$ — относительное смещение подрешеток положительных и отрицательных ионов, $M = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}$ — приведенная масса; n — число ячеек на единицу объема. Заметим, что величину Mn можно рассматривать как эффективную плотность приведенной массы. Плотность кинетической энергии, соответствующей движению одной подрешетки по отношению к другой, можно тогда записать в виде $(1/2) \dot{\mathbf{w}}^2$. Плотность потенциальной энергии может содержать члены с \mathbf{w}^2 , \mathbf{E}^2 и $\mathbf{w} \cdot \mathbf{E}$, где \mathbf{E} — макроскопическое внутреннее электрическое поле. Рассмотрим более общий случай, когда ионы могут обладать индуцированной поляризацией (т. е. нежесткие ионы). Для плотности лагранжиана имеем

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{w}}^2 - \left(\frac{1}{2} \gamma_{11} \mathbf{w}^2 - \gamma_{12} \mathbf{w} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2} \gamma_{22} \mathbf{E}^2 \right), \quad (3.25)$$

где γ_{11} , γ_{12} , γ_{22} — константы, смысл которых будет выяснен ниже. Пользуясь (3.25) для составления уравнений Лагранжа, получим уравнения движения

$$\ddot{\mathbf{w}} + \gamma_{11} \mathbf{w} - \gamma_{12} \mathbf{E} = 0. \quad (3.26)$$

Соответствующая \mathbf{w} плотность импульса равна

$$\Pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{w}}} = \dot{\mathbf{w}},$$

а плотность гамильтониана —

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \Pi^2 + \frac{1}{2} \gamma_{11} \mathbf{w}^2 - \gamma_{12} \mathbf{w} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2} \gamma_{22} \mathbf{E}^2. \quad (3.27)$$

Для поляризации, по определению, имеем

$$\mathbf{P} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{E}} = \gamma_{12} \mathbf{w} + \gamma_{22} \mathbf{E}. \quad (3.28)$$

Выразим γ_{11} , γ_{12} , γ_{22} через более привычные константы ϵ_0 , ϵ_∞ и ω_i . При поперечных оптических колебаниях не возникает деполяризующего поля \mathbf{E} , и поэтому (3.26) примет вид $\ddot{\mathbf{w}}_t + \gamma_{11} \mathbf{w}_t = 0$. Это уравнение идентично уравнению $\ddot{\mathbf{w}} + \omega_i^2 \mathbf{w} = 0$, откуда

$$\gamma_{11} = \omega_i^2. \quad (3.29)$$

В статическом случае $\mathbf{w} = 0$; наложение внешнего статического электрического поля приводит, согласно (3.26), к величине смещения \mathbf{w} , определяемой соотношением $\mathbf{w} - \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}} \mathbf{E} = 0$. Подставляя в (3.28) величину $\mathbf{w} = \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}} \mathbf{E}$, получим для статического случая

$$\mathbf{P} = \left[\frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11}} + \gamma_{22} \right] \mathbf{E} = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \quad (3.30)$$

где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость. При очень больших частотах величина $\mathbf{w} \rightarrow 0$ и

$$\mathbf{P} = \gamma_{22} \mathbf{E} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \quad (3.31)$$

где величина ϵ_∞ определяется электронной поляризуемостью. Итак, имеем

$$\gamma_{22} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \quad (3.32)$$

и

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \omega_i. \quad (3.33)$$

Для длинноволновых продольных оптических колебаний в отсутствие внешнего поля имеем $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = 0$. Тогда (3.28) дает

$$\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = (1 + 4\pi \gamma_{22}) \mathbf{E} + 4\pi \gamma_{12} \omega_i = 0. \quad (3.34)$$

а уравнение движения (3.26) примет вид

$$\ddot{\omega}_l + \left(\gamma_{11} + \frac{4\pi\gamma_{12}^2}{1 + 4\pi\gamma_{22}} \right) \omega_l = 0, \quad (3.35)$$

или

$$\omega_l^2 = \gamma_{11} + \frac{4\pi\gamma_{12}^2}{1 + 4\pi\gamma_{22}} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_l^2. \quad (3.36)$$

Этот результат, впервые полученный Лидденом, Саксом и Теллером, согласуется с (3.23), поскольку там мы неявно полагаем $\epsilon_\infty = 1$. Используя экспериментальные значения $\omega_l = 3,09 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ и считая $\epsilon_0 = 5,02$, $\epsilon_\infty = 2,25$, можно получить для NaCl величину $\omega_l = 4,87 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$.

Взаимодействие оптических фононов с фотонами

В изложенной выше проблеме оптических колебаний решетки при $\mathbf{k} = 0$ мы пренебрегали взаимодействием оптических фононов с фотонами (т. е. с электромагнитным полем). Это взаимодействие становится особенно существенным, когда частоты (и волновые векторы) фононных и фотонных полей совпадают. Даже при слабом взаимодействии этих полей в области пересечения дисперсионных кривых могут иметь место существенные эффекты. Мы не будем здесь рассматривать зависимость ω от \mathbf{k} для невзаимодействующих оптических фононов; кстати, в области $k \approx 0$ эта зависимость обычно не очень сильна. Решения для независимых фононов в одномерном случае описаны в книге автора [3]. Дисперсионный закон для фотонов имеет вид $\omega = ck$, где c — скорость света. Очевидно, что его график — прямая — пересечет в какой-то точке дисперсионную кривую для оптических фононов (точнее — каждую из оптических ветвей).

Наша задача состоит в том, чтобы решить уравнения Максвелла

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{H} &= \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{E}} + 4\pi\dot{\mathbf{P}}), & \text{rot } \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}, \\ \text{div } \mathbf{H} &= 0, & \text{div } (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) &= 0 \end{aligned}$$

совместно с уравнениями движения решетки

$$\ddot{\mathbf{w}} + \gamma_{11}\mathbf{w} - \gamma_{12}\mathbf{E} = 0, \quad \mathbf{P} = \gamma_{12}\mathbf{w} + \gamma_{22}\mathbf{E}.$$

Сначала будем искать решения, соответствующие поперечным колебаниям $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$, считая, что фотонное поле имеет такой же характер, как и в свободном пространстве. А именно,

предположим, что

$$\begin{aligned} E_x &= E_x(0) \exp[i(\omega t - kz)], & P_x &= P_x(0) \exp[i(\omega t - kz)], \\ \omega_x &= \omega_x(0) \exp[i(\omega t - kz)], & H_y &= H_y(0) \exp[i(\omega t - kz)]. \end{aligned}$$

После подстановки этих решений в дифференциальные уравнения, получим

$$\begin{aligned} ikH_y &= \frac{i\omega}{c} (E_x + 4\pi P_x), & -ikE_x &= -\frac{i\omega}{c} H_y, \\ (-\omega^2 + \gamma_{12})\omega_x &= \gamma_{12}E_x, & P_x &= \gamma_{12}\omega_x + \gamma_{22}E_x. \end{aligned}$$

Эти уравнения имеют нетривиальные решения лишь в том случае, если детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных E_x , H_y , P_x и ω_x , равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \frac{\omega}{c} & \frac{4\pi\omega}{c} & -k & 0 \\ k & 0 & -\frac{\omega}{c} & 0 \\ \gamma_{12} & 0 & 0 & \omega^2 - \gamma_{11} \\ \gamma_{22} & -1 & 0 & \gamma_{12} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.37)$$

Раскрывая детерминант, получим

$$\omega^4 \epsilon_\infty - \omega^2 (\omega_i^2 \epsilon_0 + c^2 k^2) + \omega_i^2 c^2 k^2 = 0, \quad (3.38)$$

где ω_i^2 , согласно (3.29), следует рассматривать как обозначение для γ_{11} , а ϵ_∞ и ϵ_0 — величины, определенные соотношениями (3.32) и (3.33). Решение уравнения (3.38) запишется в виде

$$\omega^2 = \frac{1}{2\epsilon_\infty} (\omega_i^2 \epsilon_0 + c^2 k^2) \pm \left[\frac{1}{4\epsilon_\infty^2} (\omega_i^2 \epsilon_0 + c^2 k^2)^2 - \omega_i^2 k^2 \left(\frac{c^2}{\epsilon_\infty} \right) \right]^{1/2}. \quad (3.39)$$

В пределе $k \rightarrow 0$ находим следующие решения для частот:

$$\omega^2 = \omega_i^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \omega_i^2 \quad (3.40)$$

и

$$\omega^2 = \frac{c^2}{\epsilon_0} k^2. \quad (3.41)$$

Двукратное вырождение каждого из этих решений отражает тот факт, что вектор E имеет две независимые ориентации в плоскости, нормальной к k . Для случая больших значений k имеем решения

$$\omega^2 = \frac{c^2}{\epsilon_\infty} k^2, \quad \omega^2 = \omega_i^2. \quad (3.42)$$

На рис. 3.2 можно видеть, что нижняя ветвь в области малых k близка к прямой, описывающей линейную зависимость для фотонов, а при больших k приближается к горизонтальной прямой, соответствующей фононной частоте ω_t . Верхняя ветвь при малых k сначала сходна с фононной кривой для ω_t (даже для поперечных фононов), а затем, при больших k , сливается с фотонной прямой.

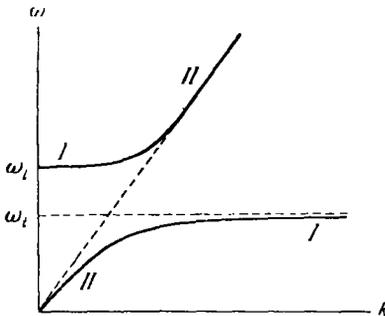


Рис. 3.2. Зависимость частоты от волнового числа при взаимодействии фотонов с поперечными оптическими фононами в ионном кристалле.

Пунктирные линии показывают ход той же зависимости в отсутствие взаимодействия. I — участки кривой, где ход этой зависимости $\omega(k)$ близок к фононному; II — участки кривой, где он близок к фотонному.

Для значений частот между ω_t и ω_i никаких решений, соответствующих поперечным волнам, не существует; в этой области частот не существует и решения, соответствующие продольным волнам, поскольку в изотропной среде фотонное поле является чисто поперечным. Таким образом, между ω_t и ω_i имеется запрещенная полоса частот, на которых передача энергии сквозь кристалл невозможна. Это было установлено и экспериментально (с соответствующими поправками на заглушение). Полоса запрещенных частот обнаруживается по области частот, при которых наблюдается высокая отражательная способность.

Решения, соответствующие продольным волнам, можно получить, полагая $E_z, P_z, \omega_z \sim \exp[i(\omega t - kz)]$. Тогда $E_z + 4\pi P_z = 0$ и $\mathbf{H} = 0$. В результате мы получим (3.35) и (3.36) точно такими же, как и в отсутствие запаздывания. Таким образом, в этом случае отсутствует эффективная связь между фотонным полем и полем продольных фононов.

Квантовая теория классического диэлектрика ¹⁾. Рассмотрим ту же проблему методами квантовой теории поля в качестве упражнения в освоении задачи о квантовании взаимодействующих полей. Мы не будем обсуждать какие-либо специфически квантовые эффекты. Вблизи области пересечения дисперсионных кривых (т. е. кривых, изображающих зависимость ω от k), соответствующих случаю отсутствия взаимодействия фотонного поля и поля оптических фононов, при наличии даже слабой связи должны, как уже отмечалось, обнаруживаться заметные

¹⁾ См. [4, 5].

эффекты, обусловленные «смешиванием» механического и электромагнитного полей. Для изотропных сред и для кубических кристаллов такие эффекты имеют место только для поперечных оптических фононов, поскольку только они могут взаимодействовать с электромагнитным полем, которое в изотропных средах всегда поперечно.

В случае бесконечной классической диэлектрической среды из жестких ионов плотность лагранжиана электромагнитного поля можно записать в виде

$$\mathcal{L} = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} + \text{grad } \varphi \right)^2 - \frac{1}{8\pi} (\text{rot } \mathbf{A})^2 + \frac{1}{2\chi} (\dot{\mathbf{P}}^2 - \omega_0^2 \mathbf{P}^2) - \mathbf{P} \cdot \left(\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} + \text{grad } \varphi \right), \quad (3.43)$$

где χ — константа, которая в гауссовой системе единиц имеет размерность квадрата частоты. Уравнения движения Лагранжа для полевых переменных \mathbf{A} , φ и \mathbf{P} эквивалентны уравнениям Максвелла, дополненным уравнением непрерывности, т. е.

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_\alpha} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{P}_\alpha} + \frac{\partial}{\partial X_\mu} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial P_\alpha}{\partial X_\mu} \right)} = \\ = \frac{1}{\chi} (\ddot{P}_\alpha + \omega_0^2 P_\alpha) + \left(\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} + \text{grad } \varphi \right)_\alpha = 0, \end{aligned} \quad (3.44)$$

или, поскольку $\mathbf{E} \equiv -(1/c) \dot{\mathbf{A}} - \text{grad } \varphi$,

$$\ddot{P}_\alpha + \omega_0^2 P_\alpha = \chi E_\alpha. \quad (3.45)$$

В кулоновской калибровке с $\text{div } \mathbf{A} = 0$ уравнение движения для φ записывается в виде

$$-\text{div} (\text{grad } \varphi - 4\pi \mathbf{P}) = \text{div} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0. \quad (3.46)$$

В той же калибровке уравнение движения для A_α имеет вид

$$\nabla^2 A_\alpha - \frac{1}{c^2} \ddot{A}_\alpha = \frac{1}{c} [(\nabla \varphi)_\alpha - 4\pi \dot{P}_\alpha]. \quad (3.47)$$

Поскольку, по определению, $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$, то мы завершили получение из лагранжиана уравнений Максвелла и уравнения (3.44). Для модели диэлектрика с жесткими ионами (отсутствии электронной поляризуемости) последнее эквивалентно дисперсионному закону

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi\chi}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (3.48)$$

Выше мы установили, что продольные волны поля диэлектрической поляризации не взаимодействуют с фотонами, и

поэтому они нас сейчас не интересуют. Можно опустить φ . Тогда выражение для плотности лагранжиана примет вид

$$\mathcal{L} = \frac{1}{8\pi c^2} \dot{\mathbf{A}}^2 - \frac{1}{8\pi} (\text{rot } \mathbf{A})^2 + \frac{1}{2\chi} (\dot{\mathbf{P}}^2 - \omega_0^2 \mathbf{P}^2) - \mathbf{P} \cdot \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}. \quad (3.49)$$

Импульс \mathbf{M} , сопряженный с \mathbf{A} , определяется соотношением

$$M_\alpha \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{A}_\alpha} = \frac{1}{4\pi c^2} \dot{A}_\alpha - \frac{1}{c} P_\alpha, \quad (3.50)$$

и аналогично для $\mathbf{\Pi}$ имеем

$$\Pi_\alpha = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{P}_\alpha} = \frac{1}{\chi} \dot{P}_\alpha. \quad (3.51)$$

Для плотности гамильтониана получим

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = M_\alpha \dot{A}_\alpha + \Pi_\alpha \dot{P}_\alpha - \mathcal{L} = 2\pi c^2 \mathbf{M}^2 + \frac{1}{8\pi} (\text{rot } \mathbf{A})^2 + \\ + \frac{\chi}{2} \mathbf{\Pi}^2 + \left(2\pi + \frac{\omega_0^2}{2\chi}\right) \mathbf{P}^2 + 4\pi c \mathbf{M} \cdot \mathbf{P}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Теперь введем разложения в ряды Фурье с учетом периодических граничных условий (на единицу объема):

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{2\pi c}{k}\right)^{1/2} \epsilon_{\mathbf{k}\lambda} (a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + a_{\mathbf{k}\lambda}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}), \quad (3.53)$$

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left[\frac{\chi}{2(4\pi\chi + \omega_0^2)^{1/2}} \right]^{1/2} \epsilon_{\mathbf{k}\lambda} (b_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + b_{\mathbf{k}\lambda}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}); \quad (3.54)$$

здесь $\epsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ — единичный вектор в направлении поляризации волны; λ — индекс поляризации; a , a^+ и b , b^+ имеют свойства бозе-операторов. Детали расчета можно узнать из цитированной выше работы Хопфилда [4]. Полагая $\beta = \chi/\omega_0^2$, получим для гамильтониана следующее выражение:

$$\begin{aligned} H = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left\{ ck \left(a_{\mathbf{k}\lambda}^+ a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \omega_0 (1 + 4\beta\pi)^{1/2} \left(b_{\mathbf{k}\lambda}^+ b_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \right. \\ \left. + i [\pi c k \beta \omega_0 / (1 + 4\beta\pi)^{1/2}] (a_{\mathbf{k}\lambda}^+ b_{\mathbf{k}\lambda} - a_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^+ - a_{-\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda} + a_{-\mathbf{k}\lambda}^+ b_{\mathbf{k}\lambda}^+) \right\}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Теперь задача поставлена, однако ее решение мы изложим лишь схематически. Гамильтониан диагонализуется введением операторов уничтожения

$$\alpha_{\mathbf{k}} = \omega a_{\mathbf{k}} + \chi b_{\mathbf{k}} + \gamma a_{-\mathbf{k}}^+ + \chi b_{-\mathbf{k}}^+, \quad (3.56)$$

где ω , x , y , z выбираются так, чтобы выполнялось соотношение

$$[\alpha_k, H] = \omega_k \alpha_k. \quad (3.57)$$

Решение задачи о собственных значениях уравнения (3.57) имеет вид дисперсионного закона

$$\omega_k^4 - \omega_k^2 [(1 + 4\pi\beta) \omega_0^2 + c^2 k^2] + \omega_0^2 c^2 k^2 = 0, \quad (3.58)$$

точно такого же, как и (3.38).

Взаимодействие намагниченности с электромагнитным полем. Решим уравнения Максвелла совместно с уравнениями спинового резонанса для бесконечной среды. Эта задача может служить интересным и ярким примером взаимодействия с электромагнитным полем. Полагая $\epsilon = 1$, можем написать

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}}, \quad \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} (\dot{\mathbf{H}} + 4\pi \dot{\mathbf{M}}), \quad (3.59)$$

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}, \quad (3.60)$$

где γ — магнетомеханическое отношение, равное $ge/2mc$, \mathbf{M} — намагниченность. Комбинируя первые два уравнения, получим

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \frac{1}{c^2} (\ddot{\mathbf{H}} + 4\pi \ddot{\mathbf{M}}), \quad -kH^+ = -\frac{1}{c^2} \omega^2 (H^+ + 4\pi M^+), \quad (3.61)$$

где $H^+ = H_x + iH_y$, $M^+ = M_x + iM_y$. Линеаризованные уравнения резонанса получим, полагая $\omega_0 = \gamma H_0$, $\omega_s = \gamma M_z$ и считая, что статическое поле H_0 направлено вдоль оси z :

$$i\omega M^+ = -i(\omega_0 M^+ - \omega_s H^+); \quad (3.62)$$

отсюда

$$M^+ = \frac{\omega_s H^+}{\omega + \omega_0}. \quad (3.63)$$

Подставляя (3.63) в (3.61), получим

$$c^2 k^2 = \omega^2 \left(1 + \frac{4\pi\omega_s}{\omega + \omega_0} \right). \quad (3.64)$$

При $k=0$ этот дисперсионный закон дает магنونную ветвь; действительно,

$$-\omega = \omega_0 + 4\pi\omega_s = \gamma(H_0 + 4\pi M_s) = \gamma B. \quad (3.65)$$

Итак, при $k=0$ магنونная ветвь (рис. 3.3) попадает в начало координат при $\omega = \gamma B$, а не при $\omega = \gamma H$. Этот результат не имеет никакого отношения к размагничивающим полям и обусловлен исключительно эффектом токов смещения. Он аналогичен

выражению (3.36), полученному Лидденом, Саксом и Теллером для ионных кристаллов.

Однако магнитный резонанс наблюдается в плоских пластинках (когда поле H перпендикулярно к поверхности) при

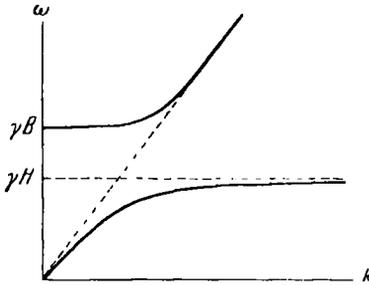


Рис 3.3. Дисперсионные кривые для случая взаимодействия фотонов с полем намагнитченности (без обмена).

$\omega = \gamma H_i$, где H_i — внутреннее поле, взятое с учетом размагничивающего эффекта поверхности, а во все не при $\omega = \gamma V_i$. Дело в том, что в тонких пластинках член, обусловленный токами смещения, не может «сдвинуть» решение от H_i к V_i . Этот эффект хорошо известен для ионных кристаллов и был продемонстрирован Пинкусом [6] при точном решении задачи о магнитном резонансе с учетом зависимости поверхностного импеданса пластинки от ее толщины. Грубо говоря, сдвиг резонансной частоты токами смещения происходит тогда, когда толщина пластинки равна длине волны падающего излучения или больше нее.

ЗАДАЧИ

3.1. Предположим, что в электронный газ помещены атомы (в количестве n_a на единицу объема), причем атомная поляризуемость каждого равна χ_a . Показать, что последнее из соотношений (3.15) примет в этом случае вид

$$P_{\parallel} = \left(-\frac{ne^2}{m\omega^2} + \chi_a \right) E. \quad (3.66)$$

Для металлического серебра вычислить влияние χ_a на величину частоты, при которой $\epsilon_{\parallel} = 0$, используя приближенно в качестве значения χ_a поляризуемость иона Ag в галогенидах серебра (величину последней найти в литературе).

3.2. Показать, что собственные частоты плазмы в сферической оболочке определяются соотношением

$$\omega_L^2 = \omega_p^2 \frac{L}{2L+1}, \quad (3.67)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$, а L — порядок полинома Лежандра в выражении для потенциалов вне (φ_e) и внутри (φ_i) сферы:

$$\varphi_e \approx r^{-(L+1)} P_L^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad \varphi_i \approx r^L P_L^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (3.68)$$

Считать, что эффектами, обусловленными током смещения, можно пренебречь.

Указание. Собственную диэлектрическую проницаемость плазмы принять равной

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (3.69)$$

Эта задача аналогична задаче о магнитоэлектрических модах колебаний, рассмотренной Уокером [7].

Литература

1. Борн М. и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
2. Lyddane R. H., Herzfeld K. F., Phys. Rev. **54**, 846 (1938).
3. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963, гл. 5.
4. Hopfield J. J., Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
5. Fano U., Phys. Rev. **103**, 1202 (1956).
6. Pincus P., J. Appl. Phys. **33**, 553 (1962).
7. Walker L. R., Phys. Rev. **105**, 390 (1957).

Магноны

Низколежащие энергетические состояния спиновой системы с обменным взаимодействием имеют волновой характер. Это первоначально было показано Блохом для ферромагнетиков. Такие волны называют спиновыми волнами. Энергия спиновой волны квантуется; квант энергии спиновой волны носит название *магнона*. Спиновые волны изучены для всех типов упорядоченных спиновых расположений, в том числе для ферромагнетиков, ферримагнетиков, антиферромагнетиков, неколлинеарных и спиральных спиновых структур. Мы будем рассматривать спиновые волны в ферромагнетиках и в антиферромагнетиках, взяв за основу сначала атомный гамильтониан, а затем макроскопический.

Ферромагнитные магноны

В случае ферромагнитных магнонов простейший гамильтониан представляет собой сумму обменных (по ближайшим соседям) и зеемановских членов

$$H = -J \sum_{j\delta} \mathbf{S}_j \mathbf{S}_{j+\delta} - 2\mu_0 H_0 \sum_j S_{jz}, \quad (4.1)$$

где вектор δ соединяет j -й атом с его ближайшими соседями в решетке Браве, J — обменный интеграл, который считается положительным, $\mu_0 = (g/2)\mu_B$ — магнитный момент, \mathbf{S}_j — оператор спинового момента j -го атома, H_0 — напряженность статического магнитного поля, направленного вдоль оси z . Мы считаем $H_0 > 0$ для того, чтобы магнитные моменты располагались вдоль положительного направления оси z , когда система находится в основном состоянии.

Интегралами движения для гамильтониана (4.1) являются квадрат полного спина $\mathcal{S}^2 = \left(\sum_j \mathbf{S}_j\right)^2$ и z -компонента полного спина $\mathcal{S}_z = \sum_j S_{jz}$. Основное состояние $|0\rangle$ системы N одинако-

вых атомов со спином S обладает следующими свойствами:

$$\mathbb{S}^2 |0\rangle = NS(NS + 1) |0\rangle, \quad \mathbb{S}_z |0\rangle = NS |0\rangle. \quad (4.2)$$

Преобразование Холстейна — Примакова. Гамильтониан содержит по три компоненты S_{jx} , S_{jy} , S_{jz} каждого спина S_j . Эти компоненты не независимы, а связаны тождеством $S_j S_j = S(S+1)$. Более удобно работать с двумя операторами, которые являются независимыми. Преобразование Холстейна — Примакова [1] позволяет перейти от спиновых операторов к бозе-операторам рождения и уничтожения a_j^\dagger и a_j согласно соотношениям

$$S_j^+ = S_{jx} + iS_{jy} = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S}\right)^{1/2} a_j, \quad (4.3)$$

$$S_j^- = S_{jx} - iS_{jy} = (2S)^{1/2} a_j^\dagger \left(1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S}\right)^{1/2}; \quad (4.4)$$

при этом мы требуем выполнения условия

$$[a_j, a_l^\dagger] = \delta_{jl}, \quad (4.5)$$

для того чтобы операторы S^+ и S^- удовлетворяли надлежащим перестановочным соотношениям.

Пользуясь (4.3) — (4.5), можно написать преобразование для оператора S_{jz} . Опуская индекс j , получим

$$\begin{aligned} S_z^2 &= S(S+1) - S_x^2 - S_y^2 = S(S+1) - \frac{1}{2}(S^+ S^- + S^- S^+) = \\ &= S(S+1) - S \left[\left(1 - \frac{a^+ a}{2S}\right)^{1/2} a a^\dagger \left(1 - \frac{a^+ a}{2S}\right)^{1/2} + a^\dagger \left(1 - \frac{a^+ a}{2S}\right) a \right]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Учитывая, что $[a^+ a, a^+ a] = 0$ и $[a^+ a, a] = -a$, преобразуем (4.6) к виду

$$\begin{aligned} S_z^2 &= S(S+1) - S \left[2a^+ a \left(1 - \frac{a^+ a}{2S}\right) + \left(1 - \frac{a^+ a}{2S}\right) + \frac{a^+ a}{2S} \right] = \\ &= (S - a^+ a)^2; \end{aligned} \quad (4.7)$$

отсюда видно, что

$$S_{jz} = S - a_j^\dagger a_j. \quad (4.8)$$

Удобно, далее, перейти от атомных переменных a_j^\dagger , a_j к магنونным b_k^\dagger , b_k , определив их разложениями

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ik \cdot x_j} a_j, \quad b_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-ik \cdot x_j} a_j^\dagger; \quad (4.9)$$

здесь \mathbf{x}_j — радиус-вектор j -го атома. Имеют место и обратные соотношения, т. е.

$$\boxed{a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} b_{\mathbf{k}}, \quad a_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} b_{\mathbf{k}}^\dagger.} \quad (4.10)$$

Знак в показателе экспоненты $\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j$ выбран таким же, как и в работе Холстейна и Примакова. Для операторов $b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}}^\dagger$ справедливы бозевские перестановочные соотношения

$$[b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \frac{1}{N} \sum_{j'l'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}_{j'}} [a_j, a_{l'}^\dagger] = \frac{1}{N} \sum_j e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}; \quad (4.11)$$

$$[b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}] = [b_{\mathbf{k}}^\dagger, b_{\mathbf{k}'}^\dagger] = 0. \quad (4.12)$$

Оператор $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ «создает» магنون с волновым вектором \mathbf{k} , а оператор $b_{\mathbf{k}}$ «уничтожает» магنون с волновым вектором \mathbf{k} . Дискретные значения \mathbf{k} , по которым ведутся все суммирования, получаются из периодических граничных условий.

Теперь выразим операторы S_j^+, S_j^-, S_{jz} через спин-волновые переменные. Нас будут интересовать главным образом состояния системы, близкие к основному, т. е. такие, в которых число перевернутых спинов мало, что выражается условием

$$\frac{\langle a_j^\dagger a_j \rangle}{S} = \frac{\langle n_j \rangle}{S} \ll 1. \quad (4.13)$$

В этом случае квадратные корни в (4.3) и в (4.4) можно разложить в ряд, а именно, можно записать

$$S_j^+ = (2S)^{1/2} \left[a_j - \frac{a_j^\dagger a_j a_j}{4S} + \dots \right] = \left(\frac{2S}{N} \right)^{1/2} \left[\sum_{\mathbf{k}} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j] b_{\mathbf{k}} - \frac{1}{4SN} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{x}_j] b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}''} + \dots \right], \quad (4.14)$$

$$S_j^- = \left(\frac{2S}{N} \right)^{1/2} \left[\sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j] b_{\mathbf{k}}^\dagger - \frac{1}{4SN} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{x}_j] b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'}^\dagger b_{\mathbf{k}''} + \dots \right], \quad (4.15)$$

$$S_{jz} = S - a_j^\dagger a_j = S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j] b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'}. \quad (4.16)$$

Заметим, что оператор полного спина всей системы равен

$$NS - \mathcal{S}_z = NS - \sum_j S_{jz} = \sum_j a_j^\dagger a_j.$$

$$\mathcal{S}_z = NS - \frac{1}{N} \sum_{j, k, k'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j] b_k^\dagger b_{k'} = NS - \sum_k b_k^\dagger b_k.$$

(4.17)

Этот результат является точным.

Итак, величину $b_k^\dagger b_k$ можно рассматривать как оператор чисел заполнения состояния с волновым вектором \mathbf{k} для магнов. Собственные значения оператора $b_k^\dagger b_k$ равны положительным целым числам n_k .

Подчеркнем, что операторы a и b обладают свойствами бозе-амплитуд, несмотря на то, что электроны являются фермионами. Это не более удивительно, чем тот факт, что фононы ведут себя как бозоны, хотя основные составляющие систему частицы (электроны, протоны, нейтроны) также подчиняются статистике Ферми. Амплитуды всех макроскопически наблюдаемых полей — это бозе-амплитуды. Амплитуды полей фермионных состояний могут принимать только одно из двух значений — 0 или 1 и поэтому не могут быть точно измерены.

Гамильтониан в спин-волновых переменных. Если воспользоваться формулами преобразования операторов S^+ , S^- , S_z к спин-волновым переменным, то гамильтониан

$$H = -J \sum_{j\delta} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+\delta} + 2\mu_0 H_0 \sum_j S_{jz}$$

(если считать, что каждый атом имеет z ближайших соседей) примет следующий вид:

$$H = -JNzS^2 - 2\mu_0 H_0 NS + \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1. \quad (4.18)$$

Здесь \mathcal{H}_0 — билинейная форма по спин-волновым переменным, т. е.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & -\frac{JS}{N} \sum_{j\delta\mathbf{k}\mathbf{k}'} \{ \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j] \exp[i\mathbf{k} \cdot \delta] b_k b_{k'}^\dagger + \\ & + \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j] \exp[-i\mathbf{k}' \cdot \delta] b_k^\dagger b_{k'} - \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j] b_k^\dagger b_{k'} - \\ & - \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{x}_j + \delta)] b_k^\dagger b_{k'} \} + \\ & + \frac{2\mu_0 H_0}{N} \sum_{j\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j] b_k^\dagger b_{k'}. \quad (4.19) \end{aligned}$$

Выполнив суммирование по j , получим

$$\mathcal{H}_0 = -JzS \sum_{\mathbf{k}} \{ \gamma_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ + \gamma_{-\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} - 2b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} \} + 2\mu_0 H_0 \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}, \quad (4.20)$$

где

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta}. \quad (4.21)$$

Сумма в (4.21) берется по всем z ближайшим соседям. Заметим, что $\sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} = 0$. Если кристалл имеет центр симметрии, то $\gamma_{\mathbf{k}} = \gamma_{-\mathbf{k}}$ и

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \{ 2JzS(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + 2\mu_0 H_0 \} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}. \quad (4.22)$$

В выражении (4.18) имеются еще члены четвертого и более высоких порядков по магنونным операторам; они обозначены через \mathcal{H}_4 . Когда число возбуждений невелико, оператор \mathcal{H}_4 можно при расчетах опускать.

Перепишем (4.22) в несколько иной форме:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{n}_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = 2JSz(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + 2\mu_0 H_0. \quad (4.23)$$

Выражение для $\omega_{\mathbf{k}}$ представляет собой дисперсионный закон для магновов в спиновой системе, образованной решеткой Браве. Экспериментальные кривые для магнетита приведены на рис. 4.1. Прimitivesкая ячейка спиновой решетки Fe_3O_4 содержит несколько ионов, и поэтому, помимо одной обычной акустической магнонной ветви, имеется еще несколько оптических магнонных ветвей. Эти названия для ветвей заимствованы из теории фононов.

Когда $|\mathbf{k} \cdot \delta| \ll 1$,

$$z(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) \approx \frac{1}{2} \sum_{\delta} (\mathbf{k} \cdot \delta)^2 \quad (4.24)$$

и

$$\omega_{\mathbf{k}} \approx 2\mu_0 H_0 + JS \sum_{\delta} (\mathbf{k} \cdot \delta)^2. \quad (4.25)$$

Для простой, объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток с постоянной решетки, равной a , имеем

$$\omega_{\mathbf{k}} = 2\mu_0 H_0 + 2JS(ka)^2. \quad (4.26)$$

Заметим, что для магнонной частоты вклад обменного взаимодействия имеет тот же вид, что и дисперсионный закон де Бройля для свободных частиц массы m^* , а именно

$$\omega_k = \frac{1}{2m^*} k^2, \quad (4.27)$$

если положить

$$2JSa^2 = \frac{1}{2m^*}, \text{ или } m^* = \frac{1}{4JSa^2}. \quad (4.28)$$

Для типичных ферромагнетиков, точка Кюри которых находится в области комнатной температуры или выше нее, наблюдаемый дисперсионный закон дает значение m^* порядка десяти электронных масс.

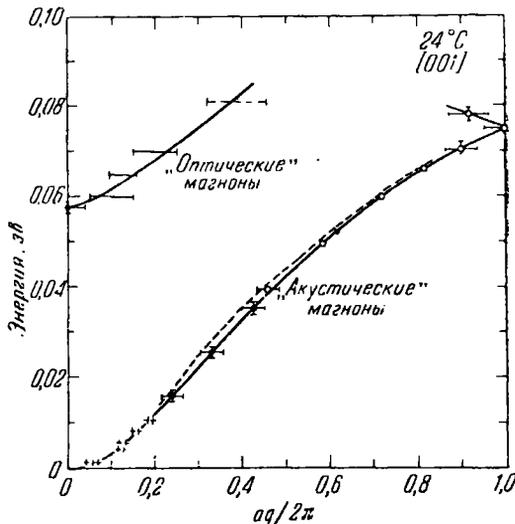


Рис. 4.1. Дисперсионные кривые для акустических и оптических магнов в магнетите, полученные Брокхаузом и Ватанабе [22] методом неупругого рассеяния нейтронов.

Взаимодействие магнов. Обменный гамильтониан в спин-волновых переменных оказывается диагональным лишь в том случае, если мы пренебрежем членами взаимодействия \mathcal{H}_1 в (4.18). Доминирующей частью \mathcal{H}_1 являются биквадратичные члены, которые описывают взаимодействие спиновых волн друг с другом. Сечение столкновения двух спиновых волн с волновыми векторами k_1 и k_2 было вычислено Дайсоном [2] и оказалось пропорциональным $(k_1 a)^2 (k_2 a)^2 a^2$, где a — постоянная решетки. Для магнов, имеющих микроволновые частоты, ka

порядка 10^{-2} — 10^{-3} , и поэтому для сечения магнон-магнонного обменного рассеяния получаем величину порядка 10^{-25} см², т. е. величину в масштабе атомных процессов очень малую. Физическая интерпретация результатов Дайсона имеется в работе [3].

Используя (4.14)—(4.16) и выполняя простые, но несколько утомительные расчеты и перегруппировки членов, можно с точностью до четвертого порядка по операторам b представить \mathcal{H}_1 в следующем виде:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{zJ}{4N} \sum_{1, 2, 3, 4} b_1^+ b_2^+ b_3 b_4 \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \{2\gamma_1 + 2\gamma_3 - 4\gamma_{1-3}\}, \quad (4.29)$$

где $\Delta(x) = 1$ при $x = 0$ и $\Delta(x) = 0$ во всех остальных случаях. При $\mathbf{k} \cdot \delta \ll 1$ получим

$$2\gamma_1 + 2\gamma_3 - 4\gamma_{1-3} \approx \sum_{\delta} \frac{1}{2z} \{2(\mathbf{k}_1 \cdot \delta)^2 + 2(\mathbf{k}_3 \cdot \delta)^2 - 8(\mathbf{k}_1 \cdot \delta)(\mathbf{k}_3 \cdot \delta)\}. \quad (4.30)$$

Отсюда видно, что вероятность перехода, содержащая $|\langle \mathcal{H}_1 \rangle|^2$, пропорциональна $(ka)^4$, где a — постоянная решетки. Таким образом, обменный гамильтониан, диагонализированный в спин-волновых переменных, может служить исключительно хорошим приближением для описания длинных спиновых волн ($ka \ll 1$), которые являются доминирующим типом возбуждений при низких температурах.

Обсуждение эффектов магнон-магнонного обменного взаимодействия на основе перенормированных выражений для энергий магновов дается ниже (после формулы (4.131)).

Магنونная теплоемкость. Положим $N=0$, пренебрежем взаимодействием между магнонами и предположим, что $ka \ll 1$. Тогда дисперсионный закон (4.26) примет вид

$$\omega_{\mathbf{k}} = Dk^2, \quad D \equiv 2SJa^2. \quad (4.31)$$

Внутренняя энергия единицы объема магнонного газа в состоянии теплового равновесия при температуре T определяется выражением

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle_T = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\omega_{\mathbf{k}}/T} - 1} = \frac{1}{2\pi^3} \int dk^3 Dk^2 \frac{1}{e^{Dk^2/T} - 1}, \quad (4.32)$$

где $\tau \equiv k_B T$. Или, обозначив $Dk^2/\tau = x$, получим

$$U = \frac{\tau^{3/2}}{4\pi^2 D^{3/2}} \int_0^x dx x^{3/2} \frac{1}{e^x - 1}; \quad (4.33)$$

здесь верхний предел можно взять равным бесконечности, если нас интересует только область, где $\tau \ll \omega_{\text{макс}}$. Тогда интеграл в (4.33) будет равен $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}; 1\right)$, где $\Gamma(x)$ — гамма-функция, а $\zeta(S, a)$ — дзета-функция Римана (см. [4]). Численные значения этих функций для данных аргументов, а именно $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = 3\pi^{1/2}/4$ и $\zeta\left(\frac{5}{2}; 1\right) = 1,341$, можно найти в математических таблицах, например в справочнике Янке и Эмде. Итак, получим

$$U = \frac{3\tau^{3/2}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{2(4\pi D)^{3/2}} \approx \frac{0,45\tau^{3/2}}{\pi^2 D^{3/2}}. \quad (4.34)$$

Тогда теплоемкость единицы объема равна

$$C = \frac{dU}{dT} = 0,113k_B \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{3/2}. \quad (4.35)$$

Если теплоемкость состоит только из двух частей — маглонной, пропорциональной $T^{3/2}$, и фононной, пропорциональной T^3 , то

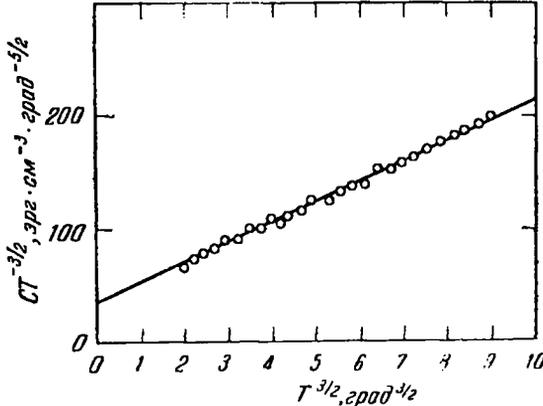


Рис. 4.2. Теплоемкость феррита-граната иттрия.

График построен так, что позволяет разделить маглонный и фононный вклады в теплоемкость. Прямая отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий маглонному вкладу.

график зависимости $CT^{-3/2}$ от $T^{3/2}$ будет иметь вид прямой линии (рис. 4.2). Пересечение этой прямой с осью ординат при $T=0$ даст чисто маглонную часть теплоемкости, а наклон прямой — чисто фононную ее часть. Например, измерения Шинозаки,

проведенные на двух образцах иттриевого феррита-граната, дали следующие результаты: $D=0,81 \cdot 10^{-28}$ эрг·см² и $D=0,85 \cdot 10^{-28}$ эрг·см², что соответствует $m^* \approx 6m$.

Изменение намагниченности. Число перевернутых спинов определяется средним значением спин-волновых чисел заполнения. Поэтому, сохраняя те же предположения, что и для теплоемкости, получим для намагниченности насыщения (на единицу объема)

$$M_s = 2\mu_0 S_z = 2\mu_0 (NS - \sum b_k^+ b_k) \quad (4.36)$$

и

$$M_s(0) - M_s(T) \equiv \Delta M = 2\mu_0 \sum_k \langle n_k \rangle = \frac{2\mu_0}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{e^{Dk^2/\tau} - 1}. \quad (4.37)$$

При низких температурах, при которых выполняется условие $Dk_{\text{макс}}^2 \gg \tau$, для ΔM получим

$$\Delta M = \frac{\mu_0}{2\pi^2} \left(\frac{\tau}{D}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} \frac{1}{e^x - 1}, \quad (4.38)$$

где интеграл равен $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}, 1\right)$. Следовательно,

$$\Delta M = 0,117\mu_0 \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{3/2} = 0,117 \left(\frac{\mu_0}{a^3}\right) \left(\frac{k_B T}{2SJ}\right)^{3/2}. \quad (4.39)$$

Напомним, что $\mu_0 = (g/2)\mu_B$, где μ_B — магнетон Бора. Заметим еще, что $2S\mu_0/a^3 = \eta M_s(0)$, где $\eta = 1; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}$ для простой, объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток соответственно.

В другой работе Дайсона [5] рассмотрены члены разложения ΔM по $k_B T/J$ более высокого порядка, а именно члены с показателями $5/2$ и $7/2$, которые получаются при использовании полного выражения для γ_k с учетом в разложении $1 - \gamma_k$ членов более высокой степени, чем $k_{i,j}^2$. Однако, если мы хотим включить члены с $T^{5/2}$ и $T^{7/2}$, то при нахождении численного значения интеграла по d^3k следует брать фактическую область изменений значений k , а не заменять верхний предел бесконечностью. Первый дополнительный член в ΔM обусловлен неидеальностью магнного газа, т. е. магнон-магнонным обменным взаимодействием, и равен по порядку величины $(k_B T/J)^4$.

Кеффер и Лаудон [3] дали простое объяснение причинам возникновения члена с T^4 . Исходя из динамических соображе-

ний, они считают, что в (4.39) должно стоять \bar{S} вместо S ; величина \bar{S} — это среднее по ансамблю от проекции спина на направление соседнего, т. е.

$$\bar{S} = \frac{\langle S_j S_{j+\delta} \rangle}{S}.$$

Тогда, согласно (4.34), $S - \bar{S} \sim T^{3/2}$. Если теперь в главном члене закона изменения намагниченности (4.36) заменить S на \bar{S} , т. е. взять $\left(\frac{k_B T}{2\bar{S}J}\right)^{3/2}$ и разложить эту величину в ряд, то уже

следующий член будет порядка $\left(\frac{k_B T}{2\bar{S}J}\right)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{2\bar{S}J}\right)^{3/2} \sim T^4$. Отсюда видно, что магнон-магнонное взаимодействие слабо влияет на температурную зависимость намагниченности насыщения, за исключением области температур вблизи точки Кюри (область высоких температур рассмотрена в работе Блоха [6]).

Мы не будем обсуждать здесь эффектов, которые в ферромагнитных металлах могут обуславливаться тепловым перераспределением электронных состояний в зонах. Херринг и Киттель [7] показали, что для таких металлов теория согласуется с опытом: низкотемпературная теплоемкость, пропорциональная T , обусловлена в основном возбуждением одноэлектронных состояний, а изменение намагниченности, описываемое законом $T^{3/2}$, обусловлено в основном возбуждением магнонов.

Читателям, специально интересующимся различными аспектами теории ферромагнитных магнонов, можно порекомендовать обзоры [8—11], в которых приведена обширная библиография работ по этому вопросу.

Имеются многочисленные экспериментальные исследования, в которых было осуществлено возбуждение магнонов различных типов и их идентификация; к числу таких экспериментов относится спин-волновой резонанс в тонких пленках, параллельная накачка, возбуждение за счет магнон-фононной связи, неупругое рассеяние нейтронов, распространение магнонных импульсов в дисках.

Антиферромагнитные магноны¹⁾

Рассмотрим гамильтониан

$$H = J \sum_{j\delta} S_j S_{j+\delta} - 2\mu_0 H_A \sum_j S_{jz}^a + 2\mu_0 H_A \sum_j S_{jz}^b, \quad (4.40)$$

где J — обменный интеграл для ближайших соседей; в принятой записи (обменный член взят с плюсом) знак самой вели-

¹⁾ См. работы [12—16].

чины J для антиферромагнетиков считается положительным. В настоящем разделе мы всюду будем пренебрегать эффектами, обусловленными взаимодействием ионов с соседями, следующими за ближайшими, хотя в реальных антиферромагнетиках эти эффекты могут быть существенными. Спиновую структуру кристалла мы можем представлять себе в виде двух подрешеток a и b , вставленных друг в друга так, что у каждого атома подрешетки a все ближайшие соседи являются атомами подрешетки b и наоборот. Столь простая модель, разумеется, не может описывать все структуры. Величина H_A положительна и соответствует фиктивному магнитному полю, которое аппроксимирует магнитную кристаллографическую анизотропию. В этом поле спины, имеющие положительный магнитный момент μ_0 в подрешетке a , располагаются в положительном направлении оси z , а спины подрешетки b — в противоположном направлении ($-z$). Мы вводим величину H_A главным образом для того, чтобы ориентация спинов параллельно преимущественной оси, а именно оси z , соответствовала устойчивому состоянию спиновой системы. Ниже, однако, будет показано, что такая конфигурация спинов, соответствующая намагниченности насыщения в каждой подрешетке, не является истинным основным состоянием.

Прделаем преобразование Холстейна — Примакова

$$S_{aj}^+ = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S}\right)^{1/2} a_j; \quad S_{aj}^- = (2S)^{1/2} a_j^+ \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S}\right)^{1/2}, \quad (4.41)$$

$$S_{bl}^+ = (2S)^{1/2} b_l^+ \left(1 - \frac{b_l^+ b_l}{2S}\right)^{1/2}, \quad S_{bl}^- = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{b_l^+ b_l}{2S}\right)^{1/2} b_l. \quad (4.42)$$

Здесь b_l^+ и b_l — операторы рождения и уничтожения, относящиеся к атому с номером l в подрешетке b ; они не являются магнетными переменными. Далее имеем

$$S_{jz}^a = S - a_j^+ a_j, \quad -S_{jz}^b = S - b_l^+ b_l, \quad (4.43)$$

где для S_{jz}^b взят знак минус согласно допускаемой (4.7) второй возможности для выбора знака. Причины этого очевидны, так как оператор b^+ ассоциируется с S_b^+ , а оператор a^+ с S_a^+ .

Теперь введем следующие спин-волновые переменные:

$$c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} a_j, \quad c_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} a_j^+, \quad (4.44)$$

$$d_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l} b_l, \quad d_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l} b_l^+. \quad (4.45)$$

Суммы для операторов c берутся по всем N атомам j подрешетки a , а суммы для операторов d — по всем N атомам l подрешетки b . Запишем разложения для (4.41) и (4.42), оставляя лишь основные члены:

$$\left. \begin{aligned} S_{aj}^+ &= (2S/N)^{1/2} \left(\sum_{\mathbf{k}} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j] c_{\mathbf{k}} + \dots \right), \\ S_{aj}^- &= (2S/N)^{1/2} \left(\sum_{\mathbf{k}} \exp[+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j] c_{\mathbf{k}}^+ + \dots \right), \end{aligned} \right\} \quad (4.46)$$

$$\left. \begin{aligned} S_{bl}^+ &= (2S/N)^{1/2} \left(\sum_{\mathbf{k}} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l] d_{\mathbf{k}}^+ + \dots \right), \\ S_{bl}^- &= (2S/N)^{1/2} \left(\sum_{\mathbf{k}} \exp[+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l] d_{\mathbf{k}} + \dots \right), \end{aligned} \right\} \quad (4.47)$$

$$\left. \begin{aligned} S_{jz}^a &= S - N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j] c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}'}, \\ S_{jz}^b &= -S + N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_j] d_{\mathbf{k}}^+ d_{\mathbf{k}'}. \end{aligned} \right\} \quad (4.48)$$

Если число ближайших соседей равно z , то для гамильтониана в магнонных переменных получим

$$H = -2NzJS^2 - 4N\mu_0 H_A S + \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (4.49)$$

где \mathcal{H}_0 — билинейная форма по магнонным переменным, т. е.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = 2JzS \sum_{\mathbf{k}} [\gamma_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}}^+ d_{\mathbf{k}}^+ + c_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}) + (c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} + d_{\mathbf{k}}^+ d_{\mathbf{k}})] + \\ + 2\mu_0 H_A \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} + d_{\mathbf{k}}^+ d_{\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (4.50)$$

Здесь

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} = \gamma_{-\mathbf{k}}, \quad (4.51)$$

поскольку предполагается, что система имеет центр симметрии. Величиной \mathcal{H}_1 , содержащей члены более высокого порядка, мы пренебрегаем.

Теперь будем искать преобразование, которое позволит диагонализировать \mathcal{H}_0 . Перейдем к новым операторам рождения и уничтожения $\alpha^+, \alpha, \beta^+, \beta$, удовлетворяющим перестановочным соотношениям $[\alpha_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}}^+] = 1$, $[\beta_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}^+] = 1$, $[\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}] = 0$ и т. д. Эта задача идентична задаче Боголюбова, рассмотренной в гл. 2, если в (2.91) произвести замену

$$a_{\mathbf{k}} \rightarrow c_{\mathbf{k}}, \quad a_{\mathbf{k}}^+ \rightarrow c_{\mathbf{k}}^+, \quad a_{-\mathbf{k}} \rightarrow d_{\mathbf{k}}, \quad a_{-\mathbf{k}}^+ \rightarrow d_{\mathbf{k}}^+, \quad (4.52)$$

$$\omega_0 \rightarrow 2JzS + 2\mu_0 H_A, \quad \omega_1 \rightarrow 2JzS\gamma_{\mathbf{k}}. \quad (4.53)$$

Тогда искомое преобразование определяется следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \alpha_k &= u_k c_k - v_k d_k^+, & \alpha_k^+ &= u_k c_k^+ - v_k d_k, \\ \beta_k &= u_k d_k - v_k c_k^+, & \beta_k^+ &= u_k d_k^+ - v_k c_k. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Здесь u_k, v_k — вещественные величины, удовлетворяющие условию $u_k^2 - v_k^2 = 1$.

По аналогии с (2.98) для собственных частот магнонов ω_k имеем

$$\boxed{\omega_k^2 = (\omega_e + \omega_A)^2 - \omega_e^2 \gamma_k^2}, \quad (4.55)$$

где

$$\omega_e \equiv 2JzS, \quad \omega_A = 2\mu_0 H_A. \quad (4.56)$$

Формула (4.55) представляет собой дисперсионный закон для антиферромагнитных магнонов. Если считать ω_k положительными величинами, то билинейная часть гамильтониана примет вид

$$\mathcal{H}_0 = -N(\omega_e + \omega_A) + \sum_k \omega_k (\alpha_k^+ \alpha_k + \beta_k^+ \beta_k + 1), \quad (4.57)$$

где при преобразовании (4.50) использованы соотношения, обратные (4.54). Каждому значению k соответствуют два вырожденных собственных колебания: одно — связанное с операторами α , другое — с операторами β . Окончательно полный гамильтониан (4.49) примет вид

$$H = -2NzJS(S+1) - 4\mu_0 H_A \left(S + \frac{1}{2}\right) + \sum_k \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) + \mathcal{H}_1, \quad (4.58)$$

где в суммах каждое значение k берется дважды из-за двукратного вырождения; n_k — положительные целые числа.

Если пренебречь ω_A и считать $ka \ll 1$, то для простой кубической решетки $(1 - \gamma_k^2)^{1/2} \approx \frac{1}{\sqrt{3}} ka$, и мы получим

$$\boxed{\omega_k \approx 4\sqrt{3}JSka}. \quad (4.59)$$

Это — дисперсионный закон для антиферромагнетиков в предельном случае длинных волн и в предположении, что $\omega_k/\omega_0 \gg 1$.

При антиферромагнитном резонансе для однородного колебания $\gamma_0 = 1$ и мы получим

$$\omega_0 = [(2\omega_e + \omega_A) \omega_A]^{1/2}, \quad (4.60)$$

т. е. обычный результат.

В однородном внешнем магнитном поле H , наложенном параллельно оси намагниченности, для резонансных частот, как легко показать, получим

$$\omega_k = \omega_k \pm \omega_H, \quad \omega_H = \frac{ge}{2mc} H, \quad (4.61)$$

где ω_H — соответствующая данному значению H ларморовская частота.

Энергия нулевых колебаний. В спин-волновом приближении, пренебрегая H_A и \mathcal{H}_1 , получим для обменной энергии антиферромагнитной системы при абсолютном нуле

$$E_0 = -2NzJS(S+1) + \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}, \quad (4.62)$$

причем в данном случае каждое значение \mathbf{k} берется в сумме один раз. Напомним, что полное число спинов в системе равно $2N$ (две подрешетки). Обычно выражение для E_0 записывают, вводя константу β , в виде

$$E_0 = -2NzJS(S + \beta/z). \quad (4.63)$$

Константа β , с учетом (4.55), определяется соотношением

$$\frac{\beta}{z} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [1 - (1 - \gamma_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}]. \quad (4.64)$$

Для простой кубической решетки $\beta = 0,58$.

Намагниченность подрешетки при абсолютном нуле. Характерной чертой теории антиферромагнетиков является отличие магнитного момента подрешетки при абсолютном нуле от величины $2NS\mu_0$, соответствующей, согласно элементарным соображениям, состоянию насыщения подрешетки. Имеются экспериментальные данные, основанные на исследовании ядерного магнитного резонанса, указывающие, что уменьшение магнитного момента подрешетки несколько меньше, чем это следует из приводимых ниже расчетов.

Согласно (4.48) и (4.54) величину \mathcal{S}_z^a можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_z^a &= \sum_j S_{jz}^a = NS - \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} = \\ &= NS - \sum_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}}^2 a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^2 \beta_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^+ + \text{недиагональные члены}). \end{aligned} \quad (4.65)$$

Здесь мы опять использовали соотношения, обратные (4.54), а именно

$$c_k = u_k \alpha_k + v_k \beta_k^+, \quad d_k = u_k \beta_k + v_k \alpha_k^+. \quad (4.66)$$

При абсолютном нуле все $n_k=0$; учитывая каждое значение k один раз, получим

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_z = NS - \langle \bar{S}_z \rangle &= \sum_k v_k^2 = \frac{1}{2} \sum_k (\operatorname{ch} 2\chi_k - 1) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_k [(1 - \gamma_k^2)^{-1/2} - 1]. \end{aligned} \quad (4.67)$$

Здесь мы приняли $\omega_A=0$ и воспользовались, с надлежащей модификацией, результатами задачи 2.5. Следовательно, на единицу объема

$$\Delta \bar{S}_z = -\frac{1}{2} N + \frac{1}{2(2\pi)^3} \int d^3k (1 - \gamma_k^2)^{-1/2}, \quad (4.68)$$

где интеграл берется по всем допустимым значениям k . В случае простой кубической решетки, выполнив интегрирование, получим, согласно Андерсону,

$$\Delta \bar{S}_z = 0,078N. \quad (4.69)$$

Температурная зависимость намагниченности подрешетки. Полагая $\omega_A=0$ и беря каждое значение k один раз, получим из (4.65)

$$\langle \bar{S}_z(0) \rangle - \langle \bar{S}_z(T) \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle \operatorname{ch} 2\chi_k = \sum_k \langle n_k \rangle (1 - \gamma_k^2)^{-1/2}, \quad (4.70)$$

где

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\omega_k}{k_B T}\right) - 1}. \quad (4.71)$$

В соответствующей области температур величину ω_k , введенную соотношением (4.59), можно записать в виде

$$\omega_k \approx \frac{k_B \Theta_N k}{k_{\max}}, \quad (4.72)$$

если взять надлежащий интервал значений k . Здесь Θ_N — характерная температура, близкая по порядку величины к температуре Нееля. Для простой кубической решетки $k_{\max} = \pm\pi/a$ вдоль любого ребра куба. Удобно переопределить k_{\max} аналогично тому, как это делается для фононного спектра в теории Дебая:

$$n = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_{\max}^3 \quad (4.73)$$

где n — число атомов одной подрешетки, приходящееся на единицу объема.

Для зависящей от температуры части спиновой плотности подрешетки (см. (4.70)) получим выражение

$$\frac{3^{1/2}}{\pi^2 a} \int_0^{k_{\text{макс}}} dk \cdot k \left\{ \exp\left(\frac{k}{k_{\text{макс}}} \frac{\Theta_N}{T}\right) - 1 \right\}^{-1} \approx \frac{3^{1/2} \Omega}{\pi^2 a k_{\text{макс}}^2} \left(\frac{T}{\Theta_N}\right)^2 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1}, \quad (4.74)$$

справедливое для интервала температур $T \ll \Theta_N$. Намагниченность подрешетки уменьшается с температурой по закону $(T/\Theta_N)^2$. Значения числовых констант для решеток типа NaCl и CsCl приведены в работе Кубо [15].

Теплоемкость. Теплоемкость антиферромагнетика, для которого справедлив дисперсионный закон

$$\omega_k = [(\omega_e + \omega_A)^2 - \omega_e^2 \gamma_k^2]^{1/2},$$

при низких температурах зависит от температуры в основном по экспоненциальному закону с показателем $-1/T$ до тех пор, пока $k_B T > \omega_0$, где $\omega_0 = [(2\omega_e + \omega_A)\omega_A]^{1/2}$. При более высоких (но не чересчур высоких) температурах дисперсионный закон примет вид (4.72). Каждому значению k отвечают два антиферромагнитных магнона (вместо трех фононов). Если умножить обычный дебаевский результат для фононной теплоемкости на $2/3$, то мы получим вклад магнонов в теплоемкость (на единицу объема), равный

$$C_{\text{маг}} = \frac{4\pi^4}{5} (2nk_B)^3 \left(\frac{T}{\Theta_N}\right)^3. \quad (4.75)$$

Этот результат относится к области температур $T \ll \Theta_N$, но при этом для $T \gg \omega_0/k_B$. Не следует забывать, что величина Θ_N , определенная соотношением (4.72), не совпадает с температурой Нееля.

Другие вопросы, связанные с ферромагнитными магнонами

Макроскопическая теория магнонов. Во многих случаях при изучении явлений ферромагнитного резонанса и релаксации удобнее и физически более оправдано работать с намагниченностью как с векторным полем $\mathbf{M}(\mathbf{x})$, отвлекаясь от ее связи со спинами \mathbf{S}_j . Границы применимости макроскопической теории поля определяются той областью k -пространства, которая

далека от краев бриллюэновской зоны. Мы можем использовать макроскопическую теорию, когда $ka \ll 1$, где a — параметр решетки. Преимущество макроскопической теории состоит в том, что она не связана явно с модельными представлениями, когда каждый электрон следует считать «привязанным» к какому-то атому. В макроскопической теории анизотропию, магнетоупругую и магнетостатическую энергии легко описывать при помощи феноменологических констант.

Рассмотрим векторный оператор спиновой плотности $\mathbf{s}(\mathbf{x})$, определяемый соотношением

$$\mathbf{s}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_j \boldsymbol{\sigma}_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad (4.76)$$

где $\boldsymbol{\sigma}_j$ — матрица Паули для j -го электрона, находящегося в точке \mathbf{x}_j . Оператор $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ описывает плотность спинового момента в точке \mathbf{x} , поскольку

$$\int_{\Omega} d^3x \mathbf{s}(\mathbf{x})$$

есть полный спин в объеме Ω . Используя соотношения $[\sigma_{jx}, \sigma_{iy}] = 2i\sigma_{jz}\delta_{jl}$, рассмотрим коммутатор

$$\begin{aligned} [s_x(\mathbf{x}), s_y(\mathbf{x}')] &= \frac{i}{2} \sum_{jl} \sigma_{jz} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_l) = \\ &= \frac{i}{2} \sum_j \sigma_{jz} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_j) = i s_z(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (4.77)$$

Здесь мы применили тождество

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_j) \equiv \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}').$$

Намагниченность $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ введем при помощи следующего соотношения:

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}) = g\mu_B \mathbf{s}(\mathbf{x}) = 2\mu_0 \mathbf{s}(\mathbf{x}), \quad \mu_0 = \frac{g\mu_B}{2}. \quad (4.78)$$

Тогда

$$[M_x(\mathbf{x}), M_y(\mathbf{x}')] = i2\mu_0 M_z(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (4.79)$$

откуда, вводя $M^{\pm}(\mathbf{x}) = M_x(\mathbf{x}) \pm iM_y(\mathbf{x})$, получим

$$[M^+(\mathbf{x}), M^-(\mathbf{x}')] = 4\mu_0 M_z(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (4.80)$$

Теперь выразим $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ через полевые переменные $\mathbf{a}(\mathbf{x})$, $\mathbf{a}^+(\mathbf{x})$ типа переменных Холстейна и Примакова, предполагая, что

они удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[a(x), a^+(x')] = \delta(x - x'). \quad (4.81)$$

Если, далее, ввести $M = |\mathbf{M}(x)|$, то для $M^+(x)$, $M^-(x)$, $M_z(x)$ получим

$$M^+(x) = (4\mu_0 M)^{1/2} \left\{ 1 - \frac{\mu_0}{M} a^+(x) a(x) \right\}^{1/2} a(x), \quad (4.82)$$

$$M^-(x) = (4\mu_0 M)^{1/2} a^+(x) \left\{ 1 - \frac{\mu_0}{M} a^+(x) a(x) \right\}^{1/2} \quad (4.83)$$

$$M_z(x) = M - 2\mu_0 a^+(x) a(x). \quad (4.84)$$

Читатель может сам легко убедиться в том, что для компонент $\mathbf{M}(x)$ удовлетворяются перестановочные соотношения (4.79) или (4.80). В макроскопической теории мы можем считать величину $M = M_s$ константой.

Переход от $a^+(x)$, $a(x)$ к магنونным полевым переменным b_k^+ , b_k (отнесенным к единице объема) осуществляется по формулам

$$a(x) = \sum_k e^{-ik \cdot x} b_k, \quad a^+(x) = \sum_k e^{ik \cdot x} b_k^+, \quad (4.85)$$

или

$$b_k = \int d^3x a(x) e^{ik \cdot x}, \quad b_k^+ = \int d^3x a^+(x) e^{-ik \cdot x}. \quad (4.86)$$

Перестановочные соотношения для b_k , b_k^+ имеют обычный вид, т. е.

$$\begin{aligned} [b_k, b_{k'}^+] &= \int d^3x d^3x' |a(x), a^+(x)| \exp[i(k \cdot x - k' \cdot x')] = \\ &= \int d^3x \exp[i(k - k') \cdot x] = \delta_{kk'}. \end{aligned} \quad (4.87)$$

Для компонент намагниченности (4.82) — (4.84), выраженных через b_k^+ , b_k , имеем

$$\begin{aligned} M^+(x) &= (4\mu_0 M)^{1/2} \left[\sum_k \exp[-ik \cdot x] b_k - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\mu_0}{2M} \sum_{kk'k''} \exp[i(k - k' - k'') \cdot x] b_k^+ b_k b_{k''} + \dots \right], \end{aligned} \quad (4.88)$$

$$\begin{aligned} M^-(x) &= (4\mu_0 M)^{1/2} \left[\sum_k e^{ik \cdot x} b_k^+ - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\mu_0}{2M} \sum_{kk'k''} \exp[i(-k + k' + k'') \cdot x] b_k b_k^+ b_{k''} + \dots \right], \end{aligned} \quad (4.89)$$

$$M_z(x) = M - 2\mu_0 \sum_{kk'} \exp[i(k - k') \cdot x] b_k^+ b_{k'}. \quad (4.90)$$

Ниже было показано, что в случае кубического кристалла макроскопическая форма для плотности обменной энергии в качестве основного члена содержит

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = C \frac{\partial M_y}{\partial x_\mu} \cdot \frac{\partial M_y}{\partial x_\mu}, \quad (4.91)$$

где C — константа; такая запись подразумевает суммирование по повторяющимся греческим индексам, принимающим значения x, y, z . Для билинейных членов имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial M^+}{\partial x_\mu} \cdot \frac{\partial M^-}{\partial x_\mu} &= 4\mu_0 M \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}] b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}^+; \\ \frac{\partial M_z}{\partial x_\mu} \cdot \frac{\partial M_z}{\partial x_\mu} &= 0. \end{aligned} \quad (4.92)$$

Следовательно, плотность обменной энергии (4.91) в первом порядке равна

$$\mathcal{H}_{\text{обм}}^{(1)} = 2C\mu_0 M \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}] (b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}^+ + b_{\mathbf{k}'}^+ b_{\mathbf{k}}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'). \quad (4.93)$$

Следующие члены более высокого порядка

$$\mathcal{H}_{\text{обм}}^{(2)} = 2C\mu^2 \sum (\mathbf{k}^2 + \mathbf{k}'^2 - 4\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') \Delta(-\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}'' + \mathbf{k}''') b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}''}^+ b_{\mathbf{k}'''} \quad (4.94)$$

имеют тот же вид, что и в выражении (4.29), полученном для локализованных спинов, т. е. для гейзенберговской модели.

Если поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z , то для плотности зеemanовской энергии получим

$$\mathcal{H}_z = -H_0 M_z = 2\mu_0 H_0 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}] b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}, \quad (4.95)$$

где постоянный член, равный $-H_0 M$, опущен.

Плотность энергии анизотропии для направлений, близких к оси легкого намагничивания (пусть эта ось совпадает с осью z), описывается выражением

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_K &= \left(\frac{K}{M_s^2} \right) (M_x^2 + M_y^2) = \frac{1}{2} \left(\frac{K}{M_s^2} \right) (M^+ M^- + M^- M^+) = \\ &= 2\mu_0 \frac{K}{M_s} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}] (b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}^+). \end{aligned} \quad (4.96)$$

Имеется ряд важных эффектов, вызываемых размагничивающим полем спиновых волн. В первом порядке теории возмущений при разложении по магнетонным амплитудам спиновая волна

с $\mathbf{k} \parallel z$ не создает размагничивающего поля, но волна с \mathbf{k} другого направления создает поле \mathbf{H}_d . Будем искать решение уравнения

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{M}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = 0. \quad (4.97)$$

Если \mathbf{M} и \mathbf{H}_d взять в виде

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_s + \Delta \mathbf{M}_0 \exp[-i(\omega_k t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})], \quad \mathbf{H}_d = \mathbf{H}_d^0 \exp[-i(\omega_k t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})], \quad (4.98)$$

то уравнение (4.97) удовлетворяется при условии

$$k \cdot \mathbf{H}_d^0 = -4\pi \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{M}_0, \quad (4.99)$$

которое эквивалентно условию

$$\mathbf{H}_d = -\frac{4\pi(\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{M})}{k^2} \mathbf{k}. \quad (4.100)$$

Для системы магновнов

$$\mathbf{H}_d = -2\pi(4\mu_0 M)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} (k^- e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} b_{\mathbf{k}} + k^+ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} b_{\mathbf{k}}^+) k^{-2} \mathbf{k}, \quad (4.101)$$

где $k^\pm = k_x \pm ik_y$. Плотность энергии размагничивания с множителем $1/2$ соответствует собственной энергии

$$\mathcal{H}_d = -\frac{1}{2} \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{M}; \quad (4.102)$$

удобно записать \mathcal{H}_d в частном случае, когда $\mathbf{k} \parallel \hat{\mathbf{x}}$:

$$\mathcal{H}_{dx} = 2\pi\mu_0 M \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} b_{\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} b_{\mathbf{k}}^+) (e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}} b_{\mathbf{k}'} + e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}} b_{\mathbf{k}'}^+). \quad (4.103)$$

Проинтегрируем полученные выражения для плотности энергии по единичному объему и опустим вклад нулевых колебаний. Выпишем члены, билинейные по операторам b

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \int d^3x (\mathcal{H}_{\text{обм}}^{(1)} + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_{dx}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \{A_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} + B_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}^+ b_{-\mathbf{k}}^+ + B_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}}\}, \end{aligned} \quad (4.104)$$

где при $\mathbf{k} \parallel \hat{\mathbf{x}}$

$$\left. \begin{aligned} A_{\mathbf{k}} &= A_{-\mathbf{k}} = 2\mu_0 M_s [2Ck^2 + (H/M_s) + (2K/M_s^2) + 2\pi], \\ B_{\mathbf{k}} &= B_{-\mathbf{k}} = 2\pi\mu_0 M_s. \end{aligned} \right\} \quad (4.105)$$

Диагонализация формы (4.104) снова выполняется точно так же, как и в задаче Боголюбова (2.91). После небольшой модификации указанной процедуры можно выписать уравнение

движения в виде

$$\left. \begin{aligned} i\dot{b}_{\mathbf{k}} &= [b_{\mathbf{k}}, \mathcal{H}_0] = A_{\mathbf{k}}b_{\mathbf{k}} + 2B_{\mathbf{k}}b_{-\mathbf{k}}^+, \\ i\dot{b}_{-\mathbf{k}}^+ &= [b_{-\mathbf{k}}^+, \mathcal{H}_0] = -A_{\mathbf{k}}b_{\mathbf{k}}^+ - 2B_{\mathbf{k}}b_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \right\} \quad (4.106)$$

Ищем решение этих уравнений, предполагая, что зависимость от времени имеет вид $e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}$. Собственные частоты мы получим как корни секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} \omega_{\mathbf{k}} - A_{\mathbf{k}} & -2B_{\mathbf{k}} \\ 2B_{\mathbf{k}} & \omega_{\mathbf{k}} + A_{\mathbf{k}} \end{vmatrix} = 0,$$

или

$$\omega_{\mathbf{k}} = (A_{\mathbf{k}}^2 - 4B_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}. \quad (4.107)$$

Теперь рассмотрим несколько частных случаев. Если \mathbf{k} мало, а анизотропия отсутствует ($K=0$), то

$$\omega_0 = g\mu_B [H_0(H_0 + 4\pi M)]^{1/2}, \quad (4.108)$$

что полностью согласуется с классическим результатом.

Если члены с k^2 и H_0 преобладают, то

$$\omega_{\mathbf{k}} \approx g\mu_B (H_0 + 2CM_s k^2), \quad (4.109)$$

что совпадает с полученным выше результатом микроскопической теории (4.26).

Заметим, что, согласно (4.26) и (4.31), $2JSa^2 = 2g\mu_B M_s C = = 4\mu_0 M_s C = D$. В общем случае, когда вектор \mathbf{k} расположен под углом $\theta_{\mathbf{k}}$ к оси z , секулярное уравнение надо брать в форме (4.107) и для $A_{\mathbf{k}}$ и $B_{\mathbf{k}}$ получим

$$\left. \begin{aligned} A_{\mathbf{k}} &= 2\mu_0 M_s \{ 2Ck^2 + (H_0/M_s) + (2K/M_s^2) + 2\pi \sin^2 \theta_{\mathbf{k}} \}, \\ B_{\mathbf{k}} &= 2\pi\mu_0 M_s \sin^2 \theta_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \right\} \quad (4.110)$$

Здесь, как и выше, H_0 — внешнее статическое магнитное поле H_a с учетом статического размагничивающего поля образца. Если образец имеет форму сферы, то в качестве H_0 следует взять $(H_a - \frac{4\pi}{3} M_s)$. Если же $\theta_{\mathbf{k}} = 0$, то

$$\omega_{\mathbf{k}} = g\mu_B [2CM_s k^2 + H_0 + (2K/M_s)]. \quad (4.111)$$

Обсуждение выражения (4.91) для обменной энергии. Нам необходимо знать явный вид выражения для обменной энергии при неоднородном макроскопическом распределении направлений

локальной намагниченности. Из общих соображений ясно, что для этого необходима детальная количественная теория обменного взаимодействия в твердом теле, точно так же, как для построения общей теории упругих деформаций необходимо детальное решение проблемы энергии сцепления. Известно, однако, что многие задачи теории упругих свойств можно трактовать, пользуясь макроскопическими упругими константами, если характеристическая длина волны, связанная с деформацией, достаточно велика по сравнению с межатомными расстояниями и если относительные деформации малы. Подобно этому, и магнитные деформации можно трактовать при помощи макроскопических обменных констант, если выполняются те же ограничивающие условия, что и при использовании упругих констант. Тот факт, что в некоторых ферромагнитных металлах носители магнитного момента могут обладать подвижностью, ограничивает возможности макроскопической трактовки не в большей степени, чем высокая подвижность электронов проводимости в щелочных или благородных металлах ограничивает применимость к ним макроскопической теории упругости.

Выражение для макроскопической изотропной плотности обменной энергии должно быть инвариантным по отношению к поворотам спинов. Неинвариантные вклады в эту энергию дает лишь магнитная кристаллографическая анизотропия. Искомое выражение должно быть инвариантным при изменении знаков компонент деформации, обусловленной намагничиванием; в противном случае состояние однородной намагниченности не может быть основным состоянием системы. Мы ищем выражение наименьшего порядка, составленное из производных \mathbf{M} , совместимое с симметрией кристалла. В случае изотропной среды имеются три величины, квадратичные по производным \mathbf{M} и инвариантные при поворотах системы координат, а именно $(\operatorname{div} \mathbf{M})^2$, $(\operatorname{rot} \mathbf{M})^2$ и $|\operatorname{grad} \mathbf{M}|^2$. Если линии равной намагниченности представляют собой концентрические окружности, то $\operatorname{div} \mathbf{M} = 0$ и тогда величину $(\operatorname{div} \mathbf{M})^2$ следует исключить. Если линии \mathbf{M} направлены по радиусам, то $\operatorname{rot} \mathbf{M} = 0$ и надо исключить величину $(\operatorname{rot} \mathbf{M})^2$. Тогда остается выражение

$$|\operatorname{grad} \mathbf{M}|^2 = (\nabla M_x)^2 + (\nabla M_y)^2 + (\nabla M_z)^2, \quad (4.112)$$

удовлетворяющее всем требованиям. Итак, в изотропной среде

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = C \frac{\partial M_\alpha}{\partial x_\mu} \frac{\partial M_\alpha}{\partial x_\mu}, \quad (4.113)$$

где подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. Форма (4.113) инвариантна по отношению к операциям симметрии кубической точечной группы. В общем случае

кристалла произвольной симметрии имеем

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = C_{\mu\nu} \frac{\partial M_\alpha}{\partial x_\mu} \frac{\partial M_\alpha}{\partial x_\nu}, \quad (4.114)$$

где $C_{\mu\nu}$ — тензор, имеющий структуру, соответствующую симметрии кристалла. Если $M_\alpha M_\alpha$ — инвариант, то и эта форма, очевидно, инвариантна по отношению к поворотам полного спина системы.

В случае антиферромагнетиков мы должны принять во внимание наличие отдельных подрешеток и обменное взаимодействие внутри подрешеток и между ними. Каганов и Цукерник [17] обобщили выражение (4.114) на случай антиферромагнетиков и получили

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = C_{iklm}^{ss'} \frac{\partial M_{st}}{\partial x_k} \frac{\partial M_{s't}}{\partial x_m}, \quad (4.115)$$

где s, s' — индексы подрешеток. Можно сравнить макроскопическую плотность обменной энергии (4.114) с плотностью упругой энергии

$$\mathcal{H}_{\text{упр}} = c_{\alpha\mu\beta\nu} \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\mu} \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\nu}. \quad (4.116)$$

Здесь \mathbf{u} — вектор смещения частицы, а $c_{\alpha\mu\beta\nu}$ — компоненты тензора упругих постоянных.

Возбуждение ферромагнитных магнонов методом параллельной накачки. Пусть небольшой сферический образец из ферромагнитного диэлектрика помещен в магнитное поле $H = H_0 + h \sin 2\omega t$, причем и статическое H_0 , и переменное $h \sin 2\omega t$ поля параллельны оси z . Вычислим энергию, которую может поглотить образец из переменного поля $h \sin 2\omega t$ благодаря наличию каких-то собственных магнонных колебаний, и покажем, что суммарная поглощаемая мощность в некотором приближении неограниченно возрастает, когда h приближается к критическому значению h_c . Подчеркнем, что между частотой ω (или 2ω) и величиной поля H_0 никакой резонансной связи нет.

Рассмотрим какую-то стоячую волну с волновым вектором \mathbf{k} , направленным вдоль оси x :

$$M_x = m_1 \sin kx \sin \omega t, \quad M_y = m_2 \sin kx \cos \omega t. \quad (4.117)$$

Процесс состоит в поглощении одного фотона частоты 2ω и последующего испускания двух магнонов с волновыми векторами \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ и с частотой ω . Эти два магнона с одинаковыми по абсолютной величине, но противоположно направленными волновыми векторами и образуют стоячую волну.

Теперь вычислим

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = \frac{\partial H_x}{\partial x} = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{M} = -4\pi m_1 k \cos kx \sin \omega t, \quad (4.118)$$

$$H_x = -4\pi m_1 \sin kx \sin \omega t, \quad H_y = 0. \quad (4.119)$$

Запишем z-компоненту уравнения движения $\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}$ в виде $\dot{M}_z = \gamma (M_x H_y - M_y H_x) = 4\pi \gamma m_1 m_2 \sin^2 kx \sin \omega t \cos \omega t =$
 $= 2\pi \gamma m_1 m_2 \sin^2 kx \sin 2\omega t. \quad (4.120)$

Средняя мощность (энергия в единицу времени), поглощаемая образцом объемом Ω , равна

$$\mathcal{P} = H \cdot \dot{M} \Omega = 2\pi \gamma h m_1 m_2 \Omega \sin^2 kx \sin^2 2\omega t. \quad (4.121)$$

Усреднение по времени величины $\sin^2 2\omega t$ дает $1/2$; усреднение по объему величины $\sin^2 kx$ тоже дает $1/2$. Окончательно получим

$$\mathcal{P} = \frac{\pi}{2} \gamma h m_1 m_2 \Omega. \quad (4.122)$$

Удобно выразить $m_1 m_2$ через квантовые числа $n_{\mathbf{k}}$ возбуждаемых колебаний. Пренебрегая нулевыми колебаниями, имеем

$$n_{\mathbf{k}} g \mu_B = \langle (M_s - M_z) \Omega \rangle_{\mathbf{k}}, \quad (4.123)$$

поскольку в приближении $m_1 \approx m_2$ при возбуждении каждого магнона магнитный момент уменьшается на $g \mu_B$. Угловые скобки в (4.123) означают усреднение по времени и по объему только для возбужденного собственного колебания с \mathbf{k} . Итак, положив $m_1 \approx m_2 \approx m$, напишем

$$\langle M_z \Omega \rangle = \Omega \langle [M_s^2 - M_x^2 - M_y^2]^{1/2} \rangle \approx$$

$$\approx M_s \Omega \left(1 - \frac{\langle M_x^2 + M_y^2 \rangle}{2M_s^2} \right) = M_s \Omega \left(1 - \frac{m}{4M_s^2} \right). \quad (4.124)$$

Отсюда

$$n_{\mathbf{k}} \approx \frac{m^2 \Omega}{4g M_s \mu_B}. \quad (4.125)$$

Тогда вместо (4.122) получим

$$\mathcal{P} = 2\pi \gamma M_s h g \mu_B n_{\mathbf{k}}. \quad (4.126)$$

Сохранение энергии волны с \mathbf{k} выражается условием

$$\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dt} = -\frac{1}{T_{\mathbf{k}}} (E_{\mathbf{k}} - \bar{E}_{\mathbf{k}}) + \mathcal{P}, \quad (4.127)$$

где \bar{E}_k — тепловое среднее энергии E_k волны с k , а T_k — время релаксации этой волны. Полагая $E_k = n_k \omega_k$ и используя (4.126), получим

$$\omega_k \frac{dn_k}{dt} = -\frac{\omega_k}{T_k} (n_k - \bar{n}_k) + 2\pi\gamma M_s h g \mu_B n_k. \quad (4.128)$$

В стационарном состоянии $dn_k/dt=0$, и тогда

$$n_k = \frac{\bar{n}_k}{1 - 2\pi\gamma M_s h g \mu_B T_k / \omega_k}. \quad (4.129)$$

Это выражение имеет особенность при

$$h_c = \frac{\omega_k}{2\pi\gamma M_s g \mu_B T_k}. \quad (4.130)$$

Таким образом, определение h_c эквивалентно измерению T_k . Мы предполагали, что наименьшее пороговое значение h_c достигается тогда, когда спиновая волна образует с осью z угол $\theta_k = \pi/2$.

Температурная зависимость эффективного обмена. Эта проблема сводится к оценке диагональных членов четвертого порядка по операторам b_k в обменном гамильтониане. Она очень близка к рассмотренной в гл. 2 задаче о жидком гелии, с тем лишь отличием, что там невозмущенная система находилась в основном состоянии. Из (4.29) имеем

$$\mathcal{H}_1 = \frac{Jz}{4N} \sum_{1234} b_1^+ b_2^+ b_3 b_4 \Delta(k_1 + k_2 - k_3 - k_4) [2\gamma_1 + 2\gamma_3 - 4\gamma_{1-3}]. \quad (4.131)$$

Недиагональные члены обуславливаются магнон-магنونным рассеянием; диагональные члены обеспечивают перенормировку энергии. Диагональные члены содержат только два k , которые мы обозначим через k_a и k_b .

В (4.131) имеется два типа диагональных членов:

$$k_1 = k_3 = k_a, \quad k_2 = k_4 = k_b, \quad \sum (4\gamma_a - 4\gamma_0) n_a n_b,$$

$$k_1 = k_4 = k_a, \quad k_2 = k_3 = k_b, \quad \sum (2\gamma_a + 2\gamma_b - 4\gamma_{a-b}) n_a n_b.$$

Таким образом, диагональная часть (4.131) имеет вид

$$E_1 = \frac{Jz}{N} \sum_{ab} (\gamma_a + \gamma_b - \gamma_0 - \gamma_{a-b}) n_a n_b = \frac{1}{2} \sum_k \epsilon_{1k}, \quad (4.132)$$

где

$$\epsilon_{1k} = n_k \left[\frac{2Jz}{N} \right] \sum_b (\gamma_k + \gamma_b - \gamma_0 - \gamma_{k-b}) n_b. \quad (4.133)$$

Здесь собраны все члены, в которых встречается n_k . Следовательно, энергия маглонной волны с k равна

$$\epsilon_k = n_k \left[\omega_k + \frac{2Jz}{N} \sum_b (\gamma_k + \gamma_b - \gamma_0 - \gamma_{k-b}) n_b \right]. \quad (4.134)$$

Здесь ω_k — энергия волны с k , когда все остальные магныны находятся в своем основном состоянии.

С точностью до членов порядка k^4 для решетки, имеющей центр симметрии на каждом спине, и используя определение величин γ

$$\gamma_a + \gamma_b - \gamma_0 - \gamma_{a-b} \approx -\frac{1}{36} k_a^2 k_b^2 \delta^4, \quad (4.135)$$

получим

$$\epsilon_k = n_k \left[\omega_k - \frac{Jz}{18N} k^2 \delta^4 \sum_b k_b^2 n_b \right]. \quad (4.136)$$

Видно, что энергия уменьшается на величину, пропорциональную k^2 и $\sum k_b^2 n_b$, которая (в низшем порядке по k) равна полной энергии спиновой волны. Действительно,

$$\sum k_b^2 \langle n_b \rangle \approx \frac{U_T}{D}. \quad (4.137)$$

где U_T — тепловая энергия магнона (4.33), а D — константа в выражении $\omega_k = DK^2 = \frac{1}{3} SJz\delta^2 k^2 = 2SJa^2$. Тогда, если обозначить $\epsilon_k = n_k \omega_k^{\text{эфф}}$, то перенормированная энергия дается выражением

$$\omega_k^{\text{эфф}} \approx \left[2SJa^2 - \frac{\delta^2 U_T}{6N} \right] k^2. \quad (4.138)$$

В частном случае простой кубической решетки для всех k получим

$$\omega_k^{\text{эфф}} = \omega_k \left[1 - \frac{1}{12JNS^2} \sum_{k'} n_{k'} \omega_{k'} \right]. \quad (4.139)$$

Используя (4.138), получим для $D(T)$

$$D(T) \approx D_0 \left(1 - \frac{U_T}{6ND_0/\delta^2} \right) k^2 = D_0 \left(1 - \frac{U_T}{2U_0} \right), \quad (4.140)$$

где $U_0 = JNzS^2$.

Для простой, объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток мы полагали $z\delta^2 = 6a^2$. Результат (4.140)

показывает, что $D(T)$ служит мерой энергии магнона U_T , но не момента насыщения. Полученный результат применим к взаимодействиям между ближайшими соседями внутри одной решетки.

Заметим, что мы не затрагивали вопроса о диагонализации членов вида $a_0^+ a_0^+ a_k a_{-k}$ и $a_k^+ a_k^+ a_0 a_0$, которые рассматривались в аналогичной проблеме для жидкого гелия. В проблеме жидкого гелия мы могли считать $N_0 + 2$ практически равным N_0 , где N_0 — величина порядка полного числа частиц в системе. В рассматриваемой сейчас задаче число магнонов при однородных колебаниях не очень велико: $(N_0 \sim \frac{k_B T}{\omega_k})$ и не очевидно, что можно пренебречь изменением этой величины на две единицы. Более того, величина N_0 крайне мала по сравнению с полным числом спинов в системе, и влиянием на дисперсионный закон величины N_0 самой по себе можно пренебречь. Однако другие члены, такие, как $a_k^+ a_k^+ a_k a_k$, должны рассматриваться на равном основании с уже учтенными, и мы отдаем себе отчет в том, что начинать беспокоиться о правомерности результата (4.134) следует тогда, когда число магнонов уже нельзя будет считать пренебрежимо малым по сравнению с полным числом частиц.

Магнетостатические собственные колебания. Из уравнения движения для \mathbf{M}

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}$$

непосредственно следует, что когда статическое магнитное поле направлено вдоль оси z , то высокочастотная проницаемость ферромагнетика в отсутствие обмена описывается соотношениями

$$B_x = \mu H_x + \xi H_y, \quad B_y = -\xi H_x + \mu H_y, \quad (4.141)$$

где μ и ξ определяются через N_0 , ω и M_s . Если \mathbf{H} взять в виде $\nabla\varphi$, то уравнение $\text{div } \mathbf{B} = 0$ для области внутри образца примет вид

$$\mu \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0, \quad (4.142)$$

тогда как вне образца будем иметь $\nabla^2 \varphi = 0$. Граничные условия сводятся к тому, что тангенциальная составляющая \mathbf{H} и нормальная составляющая \mathbf{B} должны сохранять непрерывность на поверхности образца.

Решение уравнения (4.142) для различных расположений полей и различных форм образцов рассматривается в работах [18--20].

ЗАДАЧИ

4.1. Доказать, что $[\mathfrak{S}^2, H]=0$ и $[\mathfrak{S}_z, H]=0$, если H имеет вид (4.1).

4.2. Пользуясь (4.3)–(4.5), показать, что

$$[S_x, S_y] = iS_z. \quad (4.143)$$

4.3. Показать, что для полного спина \mathfrak{S} справедливо

$$g^2 \approx (NS)^2 + NS - 2NS \sum_{\mathbf{k} \neq 0} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}, \quad (4.144)$$

имея в виду, что

$$\sum_j S_j^- \approx (2SN)^{1/2} b_0^+.$$

Обсудить тот факт, что возбуждение магновом с $\mathbf{k}=0$, не изменяет величины g^2 .

4.4. Вывести выражение для скорости второго звука в магнном газе, полагая $\omega = Dk^2$, где D — константа.

4.5. Сконструировать спиновую функцию, позволяющую описывать систему спинов в ферромагнетике с одним возбужденным магномом.

4.6. Используя гамильтониан

$$H = -J \sum_{j\delta} S_j S_{j+\delta} - 2\mu_0 H_0 \sum_j S_{jz}, \quad (4.145)$$

найти квантовые уравнения движения для S_j , помня, что $i\dot{S}_j = [S_j, H]$ и что $S_j \times S_j = iS_j$. Написать уравнение в частных разностях для S_j^+ и S_j^- . Интерпретируя спиновые операторы как классические векторы, решить задачу о собственных частотах спиновых волн в предельном случае малых амплитуд ($S^+/S \ll 1$). Показать, что для длинных волн ($ka \ll 1$) классическое уравнение в частных разностях сводится к уравнению в частных производных, которое для простой кубической решетки имеет вид

$$\dot{\mathbf{S}} = 2Ja\mathbf{S} \times \nabla^2 \mathbf{S} + 2\mu_0 \mathbf{S} \times \mathbf{H} \quad (4.146)$$

(см. по этому вопросу приложение XV в книге [21]).

4.7. Показать, что для антиферромагнитных магновом

$$g^2 = NS \left\{ \frac{H_A}{H_A + 2H_E} \right\} (n_0^a + n_0^b + 1) + \text{члены порядка } n_k^2. \quad (4.147)$$

4.8. Используя (4.64), показать, что для одномерной решетки (линейной цепочки) $\beta = 0,726$. Заметим, что

$$\gamma_k = \frac{1}{2} (e^{ika} + e^{-ika}) = \cos ka, \text{ а } 1 - \gamma_k^2 = \sin^2 ka; \text{ для } \beta \text{ имеем выражение}$$

$$\beta = \frac{2}{N} \sum_k (1 - |\sin ka|) = \frac{4a}{\pi} \int_0^{\pi/2a} dk (1 - \sin ka). \quad (4.148)$$

4.9. Из рассмотрения $\sum_j S_{jz}^a + \sum_l S_{lz}^b$ показать, что возбуждение антиферромагнитных магновом сопровождается изменением z -компоненты полного спина на ± 1 .

4.10. Возьмем гамильтониан магнон-фононного взаимодействия в виде

$$H = \sum_k \{ \omega_k^m a_k^+ a_k + \omega_k^p b_k^+ b_k + c_k (a_k b_k^+ + a_k^+ b_k) \}, \quad (4.149)$$

где c_k — коэффициенты связи, а a^+ , a ; b^+ , b — операторы рождения и уничтожения соответственно магнов и фононов. Показать, что формулы преобразования

$$a_k = A_k \cos \theta_k + B_k \sin \theta_k; \quad b_k = B_k \cos \theta_k - A_k \sin \theta_k, \quad (4.150)$$

где θ — вещественная величина, диагонализуют гамильтониан, если

$$\operatorname{tg} 2\theta_k = \frac{2c_k}{\omega_k^p - \omega_k^m}. \quad (4.151)$$

Показать, что дисперсионные соотношения в этом случае имеют вид

$$\omega_A = \omega_k - c_k, \quad \omega_B = \omega_k + c_k, \quad a^+ = A^+ + B^+, \quad b^+ = B^+ - A^+.$$

Литература

1. Holstein T., Primakoff H., Phys. Rev. 58, 1098 (1940).
2. Дайсон Ф., в сб. «Проблемы современной физики», № 2, ИЛ, 1958.
3. Keffer F., Loudon R., J. Appl. Phys. suppl. 32, 2 (1961).
4. Уиттекер Е., Ватсон Г., Курс современного анализа, Физматгиз, 1963.
5. Дайсон Ф., в сб. «Проблемы современной физики», № 2, ИЛ, 1958.
6. Bloch M., Phys. Rev. Letts 9, 286 (1962).
7. Херринг К., Киттель Ч., в сб. «Проблемы современной физики», № 5, ИЛ, 1952.
8. Keffer F., в книге «Handbuch der Physik» Bd XVIII/2, 1966, 1—273.
9. Ахнезер А. И., Барьяхтар В. Г., Каганов М. И., УФН 71, 533; 72, 3 (1960).
10. Van Kranendonk J., Van Vleck J. H., Rev. Mod. Phys. 30, 1 (1958).
11. Kittel C., в сб. «Low Temperature Physics», ed. by C. DeWitt a. o., N. Y., 1962.
12. Nagamiya T., Yosida K., Kubo R., Adv. Phys. 4, 97 (1955).
13. Займан Дж., в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1957.
14. Андерсон П., в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1957.
15. Kubo R., Phys. Rev. 87, 568 (1952).
16. Накамура Т., в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1957.
17. Каганов М. И., Цукерник В. М., ЖЭТФ 34, 1610 (1958).
18. Walker L. R., Phys. Rev. 105, 390 (1957).
19. Fletcher P., Kittel C., Phys. Rev. 120, 2004 (1960).
20. Damon R., Eshbach J., Phys. Chem. Solids 19, 308 (1961).
21. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
22. Brockhouse B. N., Watanabe, IAEA Symposium, Chalk River, 1962.

Фермионные поля и приближение Хартри — Фока

Основное различие между ансамблем ферми-частиц и ансамблем бозе-частиц состоит в том, что, согласно требованиям принципа Паули, собственные функции, описывающие фермионы, должны быть антисимметричными при обмене местами любых двух частиц. Антисимметризованные собственные функции системы независимых фермионов могут быть записаны при помощи одноэлектронных волновых функций в виде детерминантов Слэтера весьма удобно, так как запись волновых функций системы проста и наглядна. Однако утомительно выписывать индексы, различающие отдельные неразличимые электроны и соответствующие операторы перестановки. Существует более изящное, гибкое и лаконичное описание, использующее метод вторичного квантования фермионных полей. Этот метод в применении к фермионным полям очень близок к тому, который применяется для бозе-полей. Теория вторичного квантования, так же как и детерминантное описание, обычно применяется к ансамблям более или менее независимых частиц, слабо взаимодействующих между собой.

Предположим, что нам известна система ортонормированных решений одночастичного волнового уравнения. Это уравнение может быть уравнением типа Хартри или Хартри — Фока, где взаимодействие между частицами учтено самосогласованным образом (в среднем), или же уравнением для свободных частиц. Обозначим через $\varphi_j(\mathbf{x})$ решение одночастичного волнового уравнения

$$H\varphi_j(\mathbf{x}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{x}). \quad (5.1)$$

Заметим, что координате \mathbf{x} электрона не дано какого-либо индекса ν , указывающего его номер; мы не пишем \mathbf{x}_ν . Собственные функции имеют индекс j , который отражает и спиновое состояние, т. е. содержит в себе еще индекс \uparrow или \downarrow , обозначаемый иногда через α или β .

Далее введем *полевые операторы*

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_j c_j \varphi_j(\mathbf{x}); \quad \Psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_j c_j^\dagger \varphi_j^*(\mathbf{x}), \quad (5.2)$$

где c_j — оператор, свойства которого будут описаны ниже. Собственная функция $\varphi_j(\mathbf{x})$ остается функцией, а не оператором, т. е. является c -числом — обычной функцией от координаты \mathbf{x} . Полевые операторы $\Psi(\mathbf{x})$ и фермионные операторы c_j действуют на *вектор состояния*, который мы обозначим через Φ . Вектор Φ является вектором в пространстве чисел заполнения одноэлектронных состояний. Таким образом,

$$\Phi_{\text{вак}} = |0 \ 0 \ 0 \ \dots \ 0 \ \dots\rangle = |\text{вак}\rangle \quad (5.3)$$

— вакуумное состояние, в котором все числа заполнений n_j одноэлектронных состояний равны нулю, т. е. в системе нет ни одной частицы. В приближении независимых частиц невозмущенное основное состояние системы N фермионов будем обозначать через Φ_0 , т. е.

$$\Phi_0 = |1_1 \ 1_2 \ 1_3 \ \dots \ 1_N \ 0_{N+1} \ 0_{N+2} \ \dots \ 0 \ \dots\rangle, \quad (5.4)$$

где состояния нумеруются в порядке возрастания энергии. Заметим (см. задачу 5.4), что $\Psi^\dagger(\mathbf{x})$ — оператор, который добавляет частицу в систему при значении координаты, равном \mathbf{x} .

Принцип Паули выполняется, если фермионные операторы c , c^\dagger удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$c_l c_m^\dagger + c_m^\dagger c_l = \delta_{lm}, \quad c_l c_m + c_m c_l = 0, \quad c_l^\dagger c_m^\dagger + c_m^\dagger c_l^\dagger = 0. \quad (5.5)$$

Эти перестановочные соотношения можно сокращенно записать в виде

$$\{c_l, c_m^\dagger\} = \delta_{lm}; \quad \{c_l, c_m\} = 0, \quad \{c_l^\dagger, c_m^\dagger\} = 0, \quad (5.6)$$

где фигурные скобки $\{, \}$ — символ антикоммутатора; для коммутаторов мы по-прежнему будем применять прямые скобки $[,]$. В литературе применяется и другое обозначение антикоммутатора, а именно $[,]_+$.

Перестановочные соотношения (5.5) удовлетворяются только операторами c в матричном представлении; это 2×2 -матрицы Иордана — Вигнера. В случае системы, обладающей единственным состоянием, операторы c и c^\dagger можно представить следующим образом:

$$c^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y); \quad c = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y), \quad (5.7)$$

где σ_x, σ_y — матрицы Паули. Следовательно,

$$c^+c + cc^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Аналогично для остальных перестановочных соотношений имеем:

$$\begin{aligned} cc + cc &= 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ c^+c^+ + c^+c^+ &= 2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Матрицы 2×2 следует понимать как операторы, действующие на двухкомпонентный вектор состояния в пространстве чисел заполнения, а именно

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

Соответственно возможные числа заполнения состояний для фермионов — это 1 и 0. Действие оператора c^+c на функции состояния (5.10) описывается тогда следующим образом:

$$c^+c|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1|1\rangle, \quad (5.11)$$

$$c^+c|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0|0\rangle. \quad (5.12)$$

Следовательно,

$$\hat{n} = c^+c \quad (5.13)$$

— оператор числа частиц, собственные значения которого равны 1 и 0 для собственных волновых функций $|1\rangle$ и $|0\rangle$ соответственно.

Видно, что c^+ — оператор рождения частицы

$$c^+|0\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |1\rangle. \quad (5.14)$$

а c — оператор уничтожения

$$c|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |0\rangle, \quad c|0\rangle = 0. \quad (5.15)$$

Ни одно состояние не может быть занято более чем одним фермионом, т. е.

$$c^+ |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (5.16)$$

Построим состояние Φ , в котором одночастичное состояние с k занято одной частицей

$$\Phi = c_k^+ \Phi_{\text{вак}} = c_k^+ |0 \ 0 \ \dots \ 0_k \ \dots\rangle = |0 \ 0 \ \dots \ 1_k \ \dots\rangle. \quad (5.17)$$

Аналогичным путем можно записать основное состояние невозмущенного ферми-газа:

$$\Phi_0 = \left(\prod_{|k| < k_F} c_k^+ \right) \Phi_{\text{вак}} = c_1^+ c_2^+ \dots c_k^+ \dots c_{k_F}^+ \Phi_{\text{вак}}. \quad (5.18)$$

Если в наличии имеется более чем одна частица, то действие оператора $c_j^+ c_j$ ничего не изменит, тогда как в результате применения операторов c_j^+ и c_j функция может изменить знак в соответствии с числом и последовательностью расположения других занятых состояний. Лучше всего это можно разобрать на простом примере. Рассмотрим состояние

$$\Phi = c_1^+ c_2^+ \Phi_{\text{вак}} \quad (5.19)$$

и подействуем на него оператором c_2 :

$$c_2 \Phi = c_2 c_1^+ c_2^+ \Phi_{\text{вак}} = -c_1^+ c_2 c_2^+ \Phi_{\text{вак}} = -c_1^+ (1 - c_2^+ c_2) \Phi_{\text{вак}} = -c_1^+ \Phi_{\text{вак}} \quad (5.20)$$

Результат действия на (5.19) оператора c_1 записывается в виде

$$c_1 \Phi = c_1 c_1^+ c_2^+ \Phi_{\text{вак}} = (1 - c_1^+ c_1) c_2^+ \Phi_{\text{вак}} = c_2^+ \Phi_{\text{вак}}. \quad (5.21)$$

Различие знаков (5.20) и (5.21) является следствием того, что операторы c_1^+ и c_2 антикоммутируют. Можно сформулировать следующее правило: *мы должны ставить знак минус в тех случаях, когда занятое состояние i расположено слева от состояния j , на которое действует оператор c_j^+ или c_j* . Слова «слева от» подразумевают, что в последовательности операторов c в записи выражения для Φ установлен какой-то порядок расположения одночастичных состояний, т. е.

$$\Phi = c_1^+ c_2^+ \dots c_j^+ \dots c_N^+ \Phi_{\text{вак}}. \quad (5.22)$$

Имея дело с произведениями операторов рождения и уничтожения, удобно записывать их в виде *нормального произведения*, в котором все операторы рождения расположены слева от операторов уничтожения (если таковые имеются). Если в нор-

мальном произведении имеется один или несколько операторов уничтожения, то сразу можно сказать, что результат действия такого произведения операторов на вакуумную волновую функцию тождественно равен нулю. В общем случае можно написать

$$c_j | \dots n_j \dots \rangle = n_j \theta^j | \dots 0_j \dots \rangle, \quad (5.23)$$

$$c_j^\dagger | \dots n_j \dots \rangle = (1 - n_j) \theta^j | \dots 1_j \dots \rangle, \quad (5.24)$$

где

$$\theta^j = (-1)^{p_j}. \quad (5.25)$$

Здесь p_j — число занятых состояний слева от j в выражении для вектора состояния Φ . Множитель θ^j можно было бы и не писать, если бы мы по-другому определили матрицы, описывающие операторы c_j^\dagger и c_j , а именно

$$c_j^\dagger = T_1 \dots T_{j-1} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.26)$$

$$c_j = T_1 \dots T_{j-1} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.27)$$

где

$$T = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = -\sigma_z. \quad (5.28)$$

Мы пишем множитель T в (5.26) и (5.27) для каждого состояния, расположенного слева от j , независимо от того, занято оно или нет.

Заметим, что

$$\{\Psi(\mathbf{x}), \Psi(\mathbf{x}')\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (5.29)$$

поскольку

$$\{\Psi(\mathbf{x}), \Psi^+(\mathbf{x}')\} = \sum_{ij} \{c_j^\dagger, c_i\} \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i^*(\mathbf{x}') = \sum_j \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_j^*(\mathbf{x}'), \quad (5.30)$$

а по определению

$$\sum_j \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_j^*(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (5.31)$$

Введем еще оператор плотности частиц

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= \int d^3x' \Psi^+(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \Psi(\mathbf{x}') = \Psi^+(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \\ &= \sum_{ij} c_i^\dagger c_j \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Это выражение известно также как одночастичный статистический оператор (матрица плотности). Заметим, что если волновая функция $|\rangle$ является собственной функцией оператора числа частиц \hat{n}_i , то

$$\langle |\rho(\mathbf{x})| \rangle = \sum n_i \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}) = \sum n_i \rho_i(\mathbf{x}), \quad (5.33)$$

где $\rho_i(\mathbf{x}) \equiv \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x})$.

В представлении вторичного квантования гамильтониан задачи получают, воспользовавшись общей теоремой, согласно которой квантовые операторы можно записать по принципу соответствия сразу вместо классических величин. Например, для кинетической энергии имеем

$$H = \int d^3x \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \frac{p^2}{2m} \Psi(\mathbf{x}) = \int d^3x \sum_{jl} c_j^\dagger c_l \varphi_j^*(\mathbf{x}) \frac{p^2}{2m} \varphi_l(\mathbf{x}), \quad (5.34)$$

где \mathbf{p} — оператор импульса. Для свободных частиц, когда $\mathbf{p} = -i \text{grad}$, имеем

$$H = \sum_j \left(\frac{k_j^2}{2m} \right) c_j^\dagger c_j, \quad (5.35)$$

где множитель $c_j^\dagger c_j$ автоматически записан в нормальном виде, поскольку энергию занятых состояний берут в том представлении, в котором оператор $c_j^\dagger c_j$ диагонален.

Метод уравнений движения для полей частиц. Уравнение Хартри — Фока

Рассмотрим систему электронов, описываемую полем оператором

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_j c_j \varphi_j(\mathbf{x}), \quad (5.36)$$

где c_j — фермионные операторы, а $\varphi_j(\mathbf{x})$ — одночастичные собственные функции. Задача состоит в том, чтобы найти приближенные решения уравнения движения $i\dot{\Psi} = -[H, \Psi]$. Процедура нахождения гамильтониана в этом представлении сводится к записи выражения для средней энергии через волновые функции отдельных частиц и затем к замене волновых функций

полевым оператором $\Psi(\mathbf{x}')$ Итак,

$$H = \int d^3x' \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \left[\frac{1}{2m} p^2 + v(\mathbf{x}') \right] \Psi(\mathbf{x}') + \\ + \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \Psi^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x}' - \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}'), \quad (5.37)$$

где $V(\mathbf{x}' - \mathbf{y})$ — энергия взаимодействия двух частиц с координатами \mathbf{x}' и \mathbf{y} . Множитель $1/2$ появляется для того, чтобы энергия каждой пары не была учтена дважды. Расположение функций в данной записи существенно, так как $\Psi(\mathbf{x}') \Psi(\mathbf{y}) = -\Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}')$.

Для удобства положим $v(\mathbf{x}') = 0$, и тогда

$$H = \int d^3x' \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \frac{1}{2m} p^2 \Psi(\mathbf{x}') + \\ + \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \Psi^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x}' - \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}'), \quad (5.38)$$

где

$$\int d^3x' \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \Psi(\mathbf{x}') = \int d^3x' \sum_{j,l} c_j^\dagger c_l \phi_j^*(\mathbf{x}') \phi_l(\mathbf{x}') = \sum_j c_j^\dagger c_j = \hat{N} \quad (5.39)$$

— оператор полного числа частиц. Первый член в коммутаторе $[H, \Psi(\mathbf{x})]$ (имея в виду, что оператор p действует на $\Psi(\mathbf{x}')$), равен

$$\frac{1}{2m} \int d^3x' [\Psi^\dagger(\mathbf{x}') p^2 \Psi(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})] = \\ = -\frac{1}{2m} \int d^3x' \{\Psi^\dagger(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})\} p^2 \Psi(\mathbf{x}') \quad (5.40)$$

в силу того, что антикоммутатор

$$\{\Psi(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})\} = 0. \quad (5.41)$$

Следует обратить внимание на то, что в (5.40) фигурируют и коммутаторы и антикоммутаторы. Согласно (5.29)

$$-\frac{1}{2m} \int d^3x' \{\Psi^\dagger(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})\} p^2 \Psi(\mathbf{x}') = \\ = -\frac{1}{2m} \int d^3x' \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) p^2 \Psi(\mathbf{x}') = -\frac{1}{2m} p^2 \Psi(\mathbf{x}). \quad (5.42)$$

Второй член в коммутаторе $[H, \Psi(\mathbf{x})]$ равен

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y [\Psi^+(\mathbf{x}') \Psi^+(y) V(\mathbf{x}' - y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})] = \\
 & = \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y V(\mathbf{x}' - y) \Psi^+(\mathbf{x}') \{\Psi(\mathbf{x}), \Psi^+(y)\} \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}') - \\
 & \quad - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}') = \\
 & = \frac{1}{2} \int d^3x' V(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \Psi^+(\mathbf{x}') \Psi(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}') - \\
 & \quad - \frac{1}{2} \int d^3y V(\mathbf{x} - y) \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}) = \\
 & = - \int d^3y V(y - \mathbf{x}) \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}). \quad (5.43)
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 & - \int d^3y V(\mathbf{x} - y) \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}) = \\
 & = - \sum_{klm} c_k^+ c_l c_m \int d^3y V(y - \mathbf{x}) \phi_k^*(y) \phi_l(y) \phi_m(\mathbf{x}). \quad (5.44)
 \end{aligned}$$

Это выражение содержит произведение трех операторов.

В наини́зшем приближении, т. е. в приближении Хартри — Фока, мы рассмотрим только члены, содержащие один оператор, умноженный на оператор числа частиц $c_k^+ c_k$. Таким образом, мы сохраним члены $c_k^+ c_k c_m$ и $c_k^+ c_l c_k = -c_l c_k^+ c_k$, откуда следует, что

$$\begin{aligned}
 & - \int d^3y V(y - \mathbf{x}) \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}) \approx \\
 & \approx - \int d^3y V(y - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(y) \Psi(y) \rangle \Psi(\mathbf{x}) + \\
 & \quad + \int d^3y \Psi(y) V(y - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(y) \Psi(\mathbf{x}) \rangle, \quad (5.45)
 \end{aligned}$$

где суммирование для $\Psi(\mathbf{x})$ и $\Psi(y)$ уже выполнено. Угловые скобки означают среднее значение стоящей внутри величины, вычисленное для основного состояния. Видно, что внутрь угловых скобок попадают только члены вида $c_k^+ c_k$, причем величина $c_k^+ c_k$ вычисляется для основного состояния. Первый член в правой части (5.45) является чисто кулоновским, второй — обменным.

Объединяя (5.42) и (5.45), получим

$$[H, \Psi(\mathbf{x})] \approx \left[-\frac{1}{2m} p^2 - \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \rangle \right] \Psi(\mathbf{x}) + \\ + \int d^3y \Psi(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) \rangle, \quad (5.46)$$

или

$$[H, \Psi(\mathbf{x})] \approx - \sum c_j \left[\left(\frac{1}{2m} p^2 + \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \rangle \right) \varphi_j(\mathbf{x}) - \right. \\ \left. - \int d^3y \varphi_j(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) \rangle \right]. \quad (5.47)$$

Предположим теперь, что $\varphi_j(\mathbf{x})$ — собственные функции оператора, стоящего в квадратных скобках в правой части (5.47), а соответствующие собственные значения пусть равны ε_j . Тогда уравнение движения запишется в виде

$$[H, \Psi(\mathbf{x})] = i \sum_j \dot{c}_j \varphi_j(\mathbf{x}) = - \sum_j \varepsilon_j c_j \varphi_j(\mathbf{x}), \quad (5.48)$$

где

$$\varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{x}) = \left(\frac{p^2}{2m} + \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \rangle \right) \varphi_j(\mathbf{x}) - \\ - \int d^3y \varphi_j(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) \rangle. \quad (5.49)$$

Это и есть уравнение Хартри — Фока. Если переписать его в обычной форме, то будет видно, что $\varphi_j(\mathbf{x})$ определяется некоторым *усредненным* потенциалом, т. е.

$$\boxed{\varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{x}) = \left(\frac{p^2}{2m} + \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{y}) \varphi_i(\mathbf{y}) \right) \varphi_j(\mathbf{x}) - \\ - \int d^3y \varphi_j(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{y}) \varphi_i(\mathbf{x}),} \quad (5.50)$$

где n_i — числа заполнения состояния i , принимающие значения 0 или 1. Интегрирование включает в себя суммирование по спиновым переменным. Член с $i=j$ может быть включен в обе суммы в (5.50), поскольку для него вклады прямого и обменного взаимодействия взаимно компенсируются. Во втором члене правой части (5.50) сумма берется по всем состояниям и всем спиновым ориентациям; в третьем (обменном) члене остаются только члены, соответствующие состояниям i , в которых спин

параллелен спину в состоянии j , поскольку при интегрировании по d^3y мы берем скалярное произведение спинов.

Теорема Купмана. Эта важная теорема утверждает, что параметр энергии ε_l в уравнении Хартри—Фока отрицателен и равен энергии, необходимой для удаления из твердого тела электрона, находящегося там в состоянии $\varphi_l(\mathbf{x})$, при условии, что функции φ — обобщенные функции Блоха, и что электронная система очень велика.

Поскольку электронный заряд «размазан» по всему кристаллу, функции φ будут фактически одинаковы как в задаче с электроном в состоянии l , так и в его отсутствие. Это — наше главное предположение. Работа, которую необходимо затратить для удаления электрона из состояния $\varphi_l(\mathbf{x})$, равна разности

$$\langle \Phi_l | H | \Phi_l \rangle - \langle \Phi | H | \Phi \rangle,$$

где Φ_l — волновая функция, соответствующая случаю, когда в состоянии l электрона нет. В остальном функция Φ_l идентична функции Φ .

Если функции $\varphi_m(\mathbf{x})$, используемые в разложении $\Psi(\mathbf{x}) = \sum c_m \varphi_m(\mathbf{x})$, являются решениями уравнения Хартри—Фока, то, умножив скалярно (5.50) на φ_l^* и заменив j на l , получим (для энергии, относящейся к основному состоянию)

$$\varepsilon_l = \langle l | \frac{p^2}{2m} | l \rangle - \sum_m n_m (\langle lm | V | lm \rangle - \langle lm | V | ml \rangle), \quad (5.51)$$

где

$$\langle lm | V | lm \rangle \equiv \int d^3x d^3y \varphi_l^*(\mathbf{x}) \varphi_m^*(\mathbf{y}) V \varphi_l(\mathbf{x}) \varphi_m(\mathbf{y})$$

и

$$\langle lm | V | ml \rangle \equiv \int d^3x d^3y \varphi_l^*(\mathbf{x}) \varphi_m^*(\mathbf{y}) V \varphi_m(\mathbf{x}) \varphi_l(\mathbf{y}).$$

Далее, из (5.37) получим

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \left\langle \int d^3x \Psi^+(\mathbf{x}) \frac{p^2}{2m} \Psi(\mathbf{x}) \right\rangle + \\ &+ \left\langle \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \Psi^+(\mathbf{x}) \Psi^+(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) \right\rangle; \quad (5.52) \end{aligned}$$

в правой части этого равенства угловые скобки означают диагональные матричные элементы для состояния Φ в представлении Хартри — Фока. Тогда

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_m n_m \langle m | \frac{p^2}{2m} | m \rangle + \\ + \frac{1}{2} \sum_{mp} n_m n_p (\langle mp | V | mp \rangle - \langle mp | V | pm \rangle) \quad (5.53)$$

и, таким образом, изменение энергии, обусловленное удалением частицы, находящейся в состоянии l , равно разности

$$\langle l | \frac{p^2}{2m} | l \rangle - \sum_m n_m (\langle lm | V | lm \rangle - \langle lm | V | ml \rangle),$$

которая совпадает с величиной ϵ_l , приведенной выше в виде (5.51). Заметим, что при выводе этого результата предполагается инвариантность $\varphi_m(x)$ относительно операции удаления частицы из состояния l , и следовательно, теорему Купмана нельзя применять к малым системам.

Фермионы как квазичастицы. Возбуждения низкой энергии в квантовомеханических системах с большим числом степеней свободы часто можно приближенно описывать, пользуясь представлением о числе элементарных возбуждений, или квазичастиц. В некоторых случаях описание системы, с использованием сумм по квазичастицам, оказывается точным; в других случаях квазичастица представляет собой волновой пакет точных собственных состояний. Интервал энергий собственных состояний, составляющих пакет, определяет время жизни пакета и, следовательно, область применимости представления о квазичастицах. В случае ионных кристаллов квазичастицами служат фононы, в случае спиновых решеток — магноны, в случае газа свободных электронов — возбуждения, которые описываются по одноэлектронной схеме.

При рассмотрении электронной системы удобно определить заново вакуумное состояние, а именно считать его заполненным ферми-фоном, а не состоянием, в котором нет никаких частиц. Если в качестве вакуума мы берем заполненный ферми-фон, то необходимо ввести и специальные фермионные операторы, при помощи которых мы могли бы описывать процессы, происходящие выше или ниже уровня Ферми. Удаление электрона, находившегося ниже уровня Ферми, описывается в такой новой схеме, как рождение дырки. Рассмотрим систему из N свободных, не взаимодействующих фермионов, описываемую

гамильтонианом

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}}, \quad (5.54)$$

где $\epsilon_{\mathbf{k}}$ — энергия одной частицы, причем $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{-\mathbf{k}}$. Условимся отсчитывать энергию $\epsilon_{\mathbf{k}}$ от уровня Ферми ϵ_F .

В основном состоянии системы, описываемом функцией Φ_0 , определенной соотношением (5.4), все одночастичные состоя-

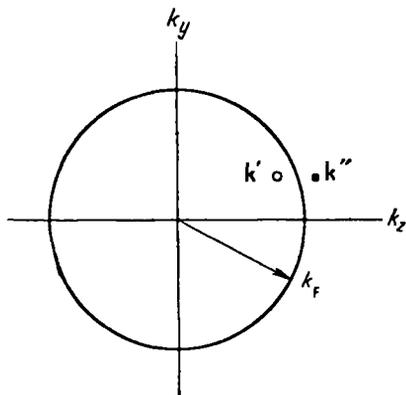


Рис. 5.1. Схема, иллюстрирующая возбуждение пары электрон — дырка, т. е. состояния $\alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}}^+ \Phi_0$.

ния вплоть до уровня ϵ_F заняты, а выше этого уровня — вакантны. Состояние Φ_0 будем считать вакуумным состоянием нашей задачи. Тогда исчезновение электрона из ферми-фона удобно описывать как появление дырки. Таким образом, мы можем иметь дело только с электронами (для состояний с $k > k_F$) и с дырками (для состояний с $k < k_F$).

Процесс перехода электрона с волновым вектором \mathbf{k}' (относящимся к ферми-фону) в состоянии с волновым вектором \mathbf{k}'' (относящимся к состоянию вне ферми-фона) соответствует акту рождения пары электрон — дырка.

Используемый в этой теории язык аналогичен применяемому в теории позитрона; между частицами и дырками имеется полное формальное сходство.

Введем *электронные операторы* α^+ , α , определив их соотношениями

$$\alpha_{\mathbf{k}}^+ = c_{\mathbf{k}}^+, \quad \alpha_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}} \quad \text{для} \quad \epsilon_{\mathbf{k}} > \epsilon_F, \quad (5.55)$$

и дырочные операторы β^+ , β , определив их соотношениями

$$\beta_{\mathbf{k}}^+ = c_{-\mathbf{k}}, \quad \beta_{\mathbf{k}} = c_{-\mathbf{k}}^+ \quad \text{для} \quad \epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F. \quad (5.56)$$

Введение для дырок отрицательных значений \mathbf{k} имеет то удобство, что позволяет естественным образом описывать результирующие изменения волнового вектора, или импульса. Оператор уничтожения электрона $c_{-\mathbf{k}}$ на уровне с волновым вектором $-\mathbf{k}$ оставляет ферми-фон с импульсом \mathbf{k} . Таким образом, оператор

$\beta_k^+ \equiv c_{-k}$ порождает дырку с импульсом k . Полный импульс, отсчитываемый от импульса в состоянии Φ_0 (этот импульс принимается равным нулю), описывается тогда выражением

$$P = \sum_k k (\alpha_k^+ \alpha_k - \beta_k^+ \beta_k). \quad (5.57)$$

Оператор числа частиц для возбужденных электронов имеет вид

$$\hat{N}_e = \sum_k \alpha_k^+ \alpha_k \quad (k > k_F), \quad (5.58)$$

а для дырок —

$$\hat{N}_h = \sum_k \beta_k^+ \beta_k \quad (k < k_F). \quad (5.59)$$

При помощи операторов α и β гамильтониан для газа Ферми из невзаимодействующих частиц можно записать в виде

$$H_0 = \sum_{k > k_F} \epsilon_k \alpha_k^+ \alpha_k + \sum_{k < k_F} \epsilon_k \beta_k^+ \beta_k, \quad (5.60)$$

где ϵ_k отсчитывается от уровня ϵ_F , принимаемого за нулевой; тогда $\epsilon_k < 0$ при $k < k_F$.

Основное состояние ферми-фона, описываемое функцией Φ_0 , обладает для соответствующих значений k следующими свойствами:

$$\alpha_k \Phi_0 = 0, \quad \beta_k \Phi_0 = 0. \quad (5.61)$$

«Истинное» (ранее введенное) вакуумное состояние $\Phi_{\text{вак}}$ удовлетворяло условию $c_k \Phi_{\text{вак}} = 0$ для всех k . Состояние $\alpha_k^+ \beta_k^+ \Phi_0$ содержит пару электрон — дырка (рис. 5.1).

Электронный газ в приближениях Хартри и Хартри — Фока

Рассмотрим физические свойства свободного фермионного газа, содержащего в объеме Ω совокупность N электронов с зарядом e . Чтобы обеспечить нейтральность системы, надо ввести однородный фон положительных зарядов с плотностью заряда, равной средней плотности заряда электронов.

В приближении Хартри, когда все частицы считаются независимыми, мы ищем волновую функцию в виде произведения одночастичных функций

$$\Phi(x_1, \dots, x_N) = \prod_{j=1}^N \phi_j(x_j). \quad (5.62)$$

Эта функция должна соответствовать минимуму энергии. Решения Хартри удовлетворяют тем же уравнениям, что и решения Хартри — Фока, но без обменного члена (последний член в правой части уравнения (5.50)). Итак, имеем уравнение для $\varphi_j(\mathbf{x})$

$$\left[\frac{p^2}{2m} + \int d^3y \frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} \sum'_m \varphi_m^*(\mathbf{y}) \varphi_m(\mathbf{y}) - \int d^3y \rho_0^{(+)} |\mathbf{x}-\mathbf{y}|^{-1} \right] \varphi_j(\mathbf{x}) = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{x}), \quad (5.63)$$

где $\rho_0^{(+)} = \frac{N|e|}{\Omega}$ — плотность положительного фона. Это уравнение описывает движение электрона в усредненном потенциальном поле, создаваемом всеми другими частицами. Такой путь подхода к решению задачи называют самосогласованным, если все φ являются собственными функциями этого уравнения. Сумма в (5.63) берется по всем занятым состояниям, кроме j .

Покажем теперь, что система плоских волн

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (5.64)$$

представляет собой самосогласованное решение уравнения (5.63). Плотность электронного заряда в (5.63) для произведения (5.62), составленного из волновых функций плоских волн, является константой; действительно,

$$e \sum'_m \varphi_m^* \varphi_m = e \rho_0^{(-)} = \sum'_m \Omega^{-1} e \cdot 1_m = \frac{(N-1)e}{\Omega}. \quad (5.65)$$

Эта величина компенсирует величину $e \rho_0^{(+)}$ с точностью до тривиального члена, обусловленного разностью между N и $N-1$. Связанная с ним энергия (при $\Omega \sim 1 \text{ см}^3$) равна по порядку величины

$$\frac{e^2}{\sqrt{\Omega}} \sim 10^{-19} \text{ эрг.}$$

Если мы можем пренебречь величинами такого порядка, то член кулоновского взаимодействия в (5.63) можно отбросить и задача Хартри точно совпадает с задачей для системы свободных электронов:

$$\frac{1}{2m} p^2 \varphi_j = \epsilon_j \varphi_j. \quad (5.66)$$

Энергия электронного газа в приближении Хартри является чисто кинетической и, следовательно, точно та же, что и для свободных частиц. При абсолютном нуле эта энергия (на одну

частицу) равна

$$\langle \varepsilon_F \rangle = \frac{3}{5} \frac{1}{2m} k_F^2, \quad (5.67)$$

где множитель $3/5$ получается при усреднении k^2 по объему сферы. Импульс, соответствующий уровню Ферми, т. е. k_F , определяется из равенства

$$\frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^2 = N, \quad (5.68)$$

где множитель 2 появляется за счет спина. Если средний радиус частицы r_0 определить соотношением

$$\Omega = N \frac{4\pi}{3} r_0^3, \quad (5.69)$$

то вместо (5.68) получим

$$\frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 (k_F r_0)^3 = 1 \quad (5.70)$$

или

$$\boxed{k_F = \frac{1}{\alpha r_0}, \quad \alpha = \left(\frac{4}{9} \pi \right)^{1/3} = 0,52} \quad (5.71)$$

и, наконец,

$$\langle \varepsilon_F \rangle = \frac{3}{10\alpha^2 m r_0^2}. \quad (5.72)$$

Часто оказывается полезным выразить r_0 через боровский радиус $a_H = 0,529$ А. Введем безразмерный параметр r_s , как отношение r_0 к a_H :

$$\boxed{r_s = \frac{r_0}{a_H} = \frac{m e^2}{\hbar^2} r_0.} \quad (5.73)$$

Область реальных плотностей металлов соответствует значениям r_s в интервале $2 < r_s < 5$. Вводя (5.73) в (5.72), получим

$$\langle \varepsilon_F \rangle = \frac{3}{10} \frac{m e^4}{\hbar^2} \frac{1}{\alpha^2 r_s^2}, \quad (5.74)$$

или, если выразить $\langle \varepsilon_F \rangle$ в ридбергах (Ry):

$$1 \text{ Ry} = \frac{1}{2} \frac{m e^4}{\hbar^2} = 13,60 \text{ эв},$$

то

$$\langle \varepsilon_F \rangle = \frac{3}{5\alpha^2 r_s^2} \text{ Ry} = \frac{2,21}{r_s^2} \text{ Ry}. \quad (5.75)$$

Эта величина есть полная энергия (на электрон) в приближении Хартри. Отсюда следует, что приближение Хартри не позволяет объяснить энергию сцепления (связи) в металлах: электроны слишком много времени находятся в области потенциала отталкивания. Нетрудно заметить, что в приближении Хартри собственная кулоновская энергия положительного фона вместе с собственной энергией электронного газа точно компенсируют энергию взаимодействия электронов с положительным фоном.

Модифицированная модель Хартри. Мы установили, что для решений Хартри кулоновская энергия электронов исчезает при наличии однородного фона положительных зарядов. Теперь мы несколько модифицируем модель. Распределение электронов будем полагать по-прежнему однородным, а фон положительных зарядов будем считать состоящим из точечных зарядов величиной $|e|$. Пусть на объем атома Ω/N приходится один точечный положительный заряд. В хорошем приближении кулоновская энергия в этой модели (без обмена) равна вычисленной энергии точечного заряда $|e|$, электростатически взаимодействующего с однородно распределенными отрицательными зарядами внутри сферы радиусом r_0 . Можно также рассмотреть электростатическое взаимодействие электронного распределения с самим собой, однако такой член будет отсутствовать, если в рассматриваемой сфере находится всего один электрон (а не $(1/N)$ -я доля от всех N электронов). Иначе говоря, собственная энергия взаимодействия электрона с самим собой отсутствует и, имея в виду дальнейшие расчеты, нам надо лишь решить, считать ли электроны локализованными по ячейкам или «размазанными». Ниже мы будем выполнять расчеты в предположении, что каждый электрон распределен по всему образцу.

Первый вклад в энергию равен

$$\epsilon_1 = -e^2 \left(\frac{3}{4\pi r_0^3} \right) \int_0^{r_0} 4\pi r dr = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{r_0}, \quad (5.76)$$

а вклад собственной энергии взаимодействия электронного распределения с самим собой —

$$\epsilon_2 = e^2 \left(\frac{3}{4\pi r_0^3} \right)^2 \int_0^{r_0} d\xi \frac{1}{3} (4\pi)^2 \xi^4 = \frac{3}{5} \frac{e^2}{r_0}. \quad (5.77)$$

Итак, согласно (5.72) и (5.75), в рассматриваемой модели полная энергия равна

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \langle \epsilon_F \rangle = -\frac{9e^2}{10r_0} + \frac{3}{10\alpha^2 m r_0^2} = -\frac{1,80}{r_s} + \frac{2,21}{r_s^2} \text{ Ry}. \quad (5.78)$$

Равновесное значение r_s равно 2,45 борзовской единицы длины, т. е. 1,30 Å. Равновесное значение получается из (5.78), если приравнять нулю производную от энергии: $d\epsilon/dr_s=0$.

Приближение Хартри — Фока. Уравнение Хартри — Фока было ранее получено в виде (5.50). Введем в явном виде спиновые переменные s и s' . Тогда

$$\begin{aligned} \epsilon_j \varphi_{js}(\mathbf{x}) = & \left(\frac{p^2}{2m} + v(\mathbf{x}) + \sum_{l s'} n_{l s'} \int d^3 y \varphi_{l s'}^*(\mathbf{y}) \varphi_{l s'}(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \right) \varphi_{js}(\mathbf{x}) - \\ & - \sum_l n_{l s} \left(\int d^3 y \varphi_{l s}^*(\mathbf{y}) \varphi_{js}(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \right) \varphi_{l s}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (5.79)$$

Выше было установлено, что в приближении Хартри, если функции φ — плоские волны, то второй и третий члены в правой части уравнения (5.79) дают в сумме нуль. Попробуем взять в качестве решения (5.79), т. е. в качестве собственных волновых функций плоские волны. Оказывается, это можно сделать. Обменный член (на единицу объема) равен

$$\begin{aligned} - \sum_l' \left(\int d^3 y \exp [i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{x})] V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \right) \times \\ \times \exp [i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) \cdot \mathbf{x}] \varphi_l(\mathbf{x}) = - \sum_l' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) \varphi_j(\mathbf{x}); \end{aligned} \quad (5.80)$$

положив $\xi = \mathbf{x} - \mathbf{y}$, получим для функции $G(\mathbf{k})$ выражение

$$G(\mathbf{k}) = \int d^3 \xi e^{-i\mathbf{k}\xi} V(\xi). \quad (5.81)$$

Оно представляет собой фурье-образ $V(\mathbf{x} - \mathbf{y})$. Таким образом, уравнение Хартри — Фока удовлетворяется волновыми функциями в виде плоских волн, которые служат его собственными функциями; соответствующие собственные значения имеют вид

$$\epsilon_j = \frac{k_j^2}{2m} - \sum_l' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l), \quad (5.82)$$

где сумма берется по всем занятым состояниям l , за исключением j . Следующей задачей является вычисление величины $\sum_l' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l)$, т. е. энергии обмена.

Полагая, согласно (1.24),

$$V(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} = \sum_{\mathbf{K}} \frac{4\pi e^2}{K^2} \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})], \quad (5.83)$$

получим

$$G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) = \int d^3x \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} \exp[i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) \cdot \mathbf{x}] = \frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l)^2}. \quad (5.84)$$

Теперь вычислим сумму $\sum_l' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l)$, которая появляется в выражении для одноэлектронной энергии. Сумма берется по

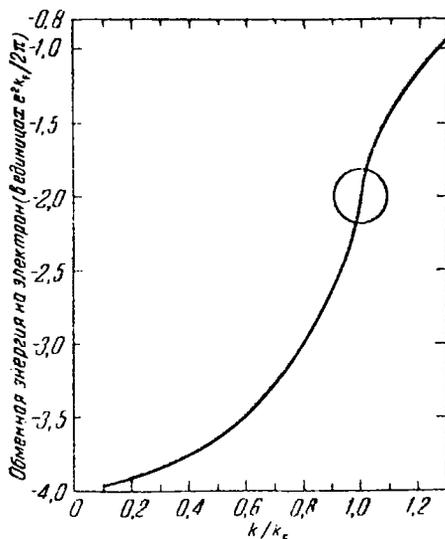


Рис. 5.2. График зависимости обменной энергии от волнового вектора (точнее, от отношения k/k_F) для свободного электронного газа.

Участок кривой внутри окружности показан не очень точно — наклон сознательно утрирован. Производная вблизи $k = k_F$ дается выражением $-0,614 = 2 \log(x-1)$, где $x = k/k_F$, т. е. для $|x-1| = 3,3 \cdot 10^{-5}$ наклон уменьшается до 20:1.

всем тем состояниям $|ls\rangle$, в которых спин параллелен спину в состоянии $|js\rangle$. В обменных интегралах Хартри—Фока антипараллельные пары не появляются. Тогда для основного состояния

путем элементарного интегрирования получим

$$\begin{aligned} \sum' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) &= 4\pi e^2 \sum' \frac{1}{(k_j - k_l)^2} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \cdot \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k < k_F} d^3k \frac{1}{(k_j - k)^2} = \\ &= \frac{e^2}{2\pi^2} 2\pi \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{-1}^{+1} d\mu \frac{1}{k_j^2 + k^2 - 2kk_j\mu} = \frac{e^2}{\pi k_j} \int_0^{k_F} k dk \ln \frac{k + k_j}{|k - k_j|} = \\ &= \frac{e^2}{\pi} \left(\frac{k_F^2 - k_j^2}{2k_j} \ln \left| \frac{k_F + k_j}{k_F - k_j} \right| + k_F \right). \end{aligned} \quad (5.85)$$

Теперь, воспользовавшись (5.82), легко найти энергетический параметр Хартри — Фока:

$$\boxed{\varepsilon_j = \frac{k_j^2}{2m} - \frac{e^2}{2\pi} \left(\frac{k_F^2 - k_j^2}{k_j} \ln \left| \frac{k_F + k_j}{k_F - k_j} \right| + 2k_F \right)}. \quad (5.86)$$

Среднюю обменную энергию, приходящуюся на одну частицу, легче всего получить непосредственным суммированием (5.86) по всем занятым состояниям (см. ниже). Зависимость обменной части энергии от отношения k/k_F изображена графически на рис. 5.2.

Оценка обменного интеграла для электронного газа. Нам требуется найти величину $G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l)$, просуммированную по всем занятым состояниям j, l . Задача в сущности сводится к нахождению величины интеграла

$$\mathcal{J} = \int \int_{k_1, k_2 < k_F} d^3k_1 d^3k_2 \frac{1}{|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2}. \quad (5.87)$$

Положим $\mu = \cos \theta$, $s = k_2/k_1$; тогда

$$\frac{1}{|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2} = \frac{1}{k_1^2 + k_2^2 - k_1 k_2 \mu} = \frac{1}{k_1^2} \cdot \frac{1}{1 + s^2 - 2s\mu}. \quad (5.88)$$

Однако для полупространства $s < 1$ мы имеем хорошо известные разложения, а именно

$$\frac{1}{1 + s^2 - 2s\mu} = \left[\sum_L s^L P_L(\mu) \right]^2 = \sum_{L, \lambda} s^{L+\lambda} P_L(\mu) P_\lambda(\mu), \quad (5.89)$$

где $P_L(\mu)$ — полиномы Лежандра. Итак,

$$\mathcal{J} = 2 \int_{k_1 < k_F} d^3k_1 \int_{k_2 < k_1} 2\pi k_2^2 dk_2 d\mu \sum_{L, \lambda} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{L+\lambda} \frac{1}{k_1^2} P_L(\mu) P_\lambda(\mu). \quad (5.90)$$

ывавшись соотношением

$$\int_{-1}^{+1} P_L(\mu) P_\lambda(\mu) d\mu = \frac{2}{2L+1} \delta_{L\lambda} \quad (5.91)$$

ив интегрирование как по пространству $k_2 < k_1$, так и анству $k_1 < k_2$, получим

$$\begin{aligned} \int_{< k_F} d^3 k_1 \int_0^{k_1} dk_2 \sum \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{2L+2} \frac{1}{2L+1} = \\ \int_{< k_F} d^3 k_1 k_1 \sum_L \frac{1}{(2L+1)(2L+3)} = 8\pi^2 k_F^4 \sum_0^\infty \frac{1}{(2L+1)(2L+3)}. \end{aligned} \quad (5.92)$$

ю сумму вычислить легко; она равна

$$\frac{1}{2L+1} - \frac{1}{2L+3} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sum_0^\infty \left(\frac{1}{2L+3} - \frac{1}{2L+5} \right) = \frac{1}{2} \quad (5.93)$$

ательно,

$$\mathcal{G} = 4\pi^2 k_F^4. \quad (5.94)$$

дня обменная энергия равна

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{N} \sum_{jl}' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) = -\frac{4\pi e^2}{n} \sum_{jl} \frac{1}{(k_j - k_l)^2} = \\ = -\frac{4\pi e^2}{(2\pi)^3 n} \mathcal{G} = -\frac{2e^2 k_F^4}{(2\pi)^3 n} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_0}. \end{aligned} \quad (5.95)$$

и раньше, $\alpha = \left(\frac{4}{9} \pi \right)^{1/3}$. Далее имеем

$$\epsilon_{\text{обм}} = \frac{3}{2\pi} \frac{1}{a r_s} R_y = -\frac{0,916}{r_s} R_y. \quad (5.96)$$

ия Хартри — Фока $\epsilon_{\text{HF}} = \langle \epsilon_F \rangle + \epsilon_{\text{обм}}$ (на одну частицу) асывается в виде

$$\boxed{\epsilon_{\text{HF}} = \left(\frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} \right) R_y.} \quad (5.97)$$

ние энергии лучше, чем значение, вычисленное в при- Хартри, но обменная связь получается все же слиш- ой. Недостаток описанного метода расчета состоит

мы пренебрегли корреляциями в положениях обусловленными их кулоновским взаимодействием. Особенно существенна для пар электронов с анти-спином, для которых антисимметризация не-ия того, чтобы поддерживать электроны пары на руг от друга. (Влияние антисимметризации на льных спинов рассматривается в следующем раз-

рреляции ϵ_c определяется как разность $\epsilon_{\text{точн}} - \epsilon_{\text{HF}}$, юсть между точным значением $\epsilon_{\text{точн}}$ и значением исленным в приближении Хартри—Фока. Можно допустимо считать кулоновское взаимодействие цением и вычислять энергию ϵ_c при помощи теории Это возможно при высокой плотности электронов гда следует обращать особое внимание на раско-ы (об этом пойдет речь в гл. 6).

трудность, возникающая при использовании ре-и—Фока (5.86), состоит в том, что плотность со-зерхности Ферми (при $k \rightarrow k_F$) стремится к нулю, $\epsilon_j \rightarrow \infty$. Эта производная появляется как раз на ипе расчета (5.85). Плотность состояний содержит- $dk/d\epsilon$). Низкая плотность состояний вблизи поверх- в модели Хартри—Фока приводит к важным ри нахождении тепловых и магнитных характери-ного газа. Ни одно из этих следствий не согла- том. Уточнения модели Хартри—Фока в теории х частиц приводят к экранированию кулоновского и поэтому плотность состояний не обращается в хности Ферми.

нении Хартри—Фока мы вычислили энергию ос-яния системы электронов при наличии однородного фона положительных зарядов. В результате рас-ановили, что кулоновская энергия в основном со-дывается из трех частей: а) собственной энергии газа; б) собственной энергии положительного игии взаимодействия электронов с однородным по-фоном.

их трех величин равна нулю. Обе собственные (б) положительны и каждая входит в выражение кой энергии с множителем $1/2$; вместе они компен-ательную энергию взаимодействия (в). Читателю мать над вопросом: как же это получается, если что энергия системы определяется как произведе-лектронов на среднюю энергию Хартри—Фока

на один электрон), даже если она взята с поправкой
тяжью.

ы перейдем к вопросу о том, как эта энергия позво
еделить энергию сцепления реальных металлов. Даж
тейшего металла — натрия, для которого хорошо под
дель свободных электронов, имеется четыре основны
ы, которые мы должны проделать, чтобы дойти до
реальном металле положительные заряды локализо
узлам дискретной ионной решетки. Чтобы учесть эт
ьство в нашей «бухгалтерии», мы должны выполнить
ие операции:

ключить собственную энергию E_1 положительного

ключить энергию взаимодействия электронов с одно
оложительным фоном E_2 , имея в виду, что $E_2 = -2E_1$
есть кулоновскую энергию E_3 дискретной решетки.

есть энергию взаимодействия электронов с дискретной
(E_4).

оде Вигнера и Зейтца, изложенном в гл. 13, металл
ивается как совокупность многогранников, приче
ждого совпадает с каждым узлом решетки. Многогран
ктрически нейтральны, и кулоновское взаимодействие
их многогранников очень мало. Поэтому сумма пере
х выше четырех энергий для n атомов как раз равна
многогранников Вигнера и Зейтца. Сумма членов 1 и 2
ад в энергию металла, равный $0,6 e^2/r_0$ (или $1,2/r_s$)
вствии с расчетом, который привел нас к выражению
умма членов 3 и 4 как раз равна собственному значе
гии при $k=0$, т. е. граничному значению в задаче Виг
ейтца, рассмотренной в гл. 13. В энергию связи входит
ергий, т. е.

ергия Хартри — Фока + энергия Вигнера — Зейтца
(при $k=0$) + $1,2/r_s$ + энергии корреляции.

умма отрицательна и для обычных металлов имее
ю величину, но для металлов, особенно устойчивых по
ю к разделению их на нейтральные атомы, эта сумма
с абсолютной величине и превышает первый потенциал
и нейтрального атома, если считать последний отрица

Разность между энергией ионизации и нашей суммой
ергия сцепления, или энергия связи. Заметим, что член
можно объединить с обменным вкладом в энергию Харт
а, равным $-0,916/r_s$, тогда мы получим коэффициент
равный $+0,284$. Конкретные значения отдельных чле
случая натрия мы обсудим в следующей главе.

Стронная корреляционная функция. Вычислим для в приближении Хартри — Фока вероятность y того, что в элементе объема d^3x с координатой x а частица и при этом в элементе d^3y с координата другая частица. Даже если в качестве волновых ψ возьмем плоские волны, плотность вероятности ρ не быть константой. Если спины этих двух частиц параллельны, плотность вероятности постоянна; дей-

$$(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = [- i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{y})] \exp [i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{y})] = 1. \quad (5.98)$$

параллельных спинов принцип Паули приводит к ρ плотности вероятности; действительно,

$$\begin{aligned} & (\exp [- i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{y})] - \\ & i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{y} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x})) (\exp [i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{y})] - \\ & i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{y} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x})) = \frac{1}{2} (2 - \exp [i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{x})] - \\ & i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{x})) = 1 - \cos(\mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{x}). \quad (5.99) \end{aligned}$$

5.99) по основному состоянию ферми-фона. Если мы ρ зличных занятых состояний \mathbf{k} , то для среднего значения параллельных пар (полагая $\mathbf{r} = \mathbf{y} - \mathbf{x}$) по-

$$\begin{aligned} & \sum_{ij} (1 - \exp [i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}]) = \\ & = \frac{1}{N^2 (2\pi)^6} \int d^3k_i \int d^3k_j (1 - \exp [i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}]). \quad (5.100) \end{aligned}$$

на представляет собой вероятность нахождения в ρ электрона со спином, антипараллельным спину электрона оложенного в начале координат. Можно написать

$$\langle g(\mathbf{r}) \rangle = [1 - F^2(k_F r)], \quad (5.101)$$

$$F(k_F r) = \frac{1}{N (2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (5.102)$$

(5.102) мы уже вычисляли (см. (1.68)); итак, имеем

$$F(k_F r) = 3 \left(\frac{\sin k_F r - k_F r \cos k_F r}{k_F^3 r^3} \right) \delta_{ss'}, \quad (5.103)$$

использовано условие

$$\frac{4\pi}{3(2\pi)^3} k_F^3 = N. \quad (5.10)$$

гм, что $F(k_F r) \rightarrow 1$, $\langle g(r) \rangle \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$ и $F(k_F r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. В качестве индексов дельта-функции мы взяли проекции спина s, s' на ось z , желая подчеркнуть равенство нулю функции $F(k_F r)$ для антипараллельных s, s' . Из (5.104) величина N равна $n/2$, где n — концентрация электронов с обоими спиновыми ориентациями. Незанятые электроны внутри сферы Ферми называют иногда *ферми-дырками*. Взаимодействие и формализм вторичного квантования

Используя фурье-образ для энергии кулоновского взаимодействия (5.83), гамильтониан системы (на единицу объема) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \sum_j p_j^2 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} + v(\mathbf{x}) = \\ = \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi e^2}{k^2} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)], \end{aligned} \quad (5.105)$$

член $\mathbf{k} = 0$ компенсируется положительным фоном, а штрих на суммах означает, что члены с $i=j$ исключены. Если переписать выражение для потенциальной энергии в оператор флуктуаций плотности частиц $\rho_{\mathbf{k}}$, который мы определим следующим образом:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}; \quad (5.106)$$

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}} &= \int d^3x \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}] = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \rho_{\mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (5.107)$$

Следовательно,

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int d^3x \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}. \quad (5.108)$$

$\rho(\mathbf{x})$ — однородная функция (константа), равная n , т. е. $\rho(\mathbf{x}) = n$. Для точечных зарядов

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \quad (5.109)$$

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int d^3x \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} = \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} \quad (5.110)$$

дует, что

$$\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} = \sum_{ij} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] \quad (5.111)$$

$$(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] = \sum_{ij} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] - n = \rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} - n, \quad (5.112)$$

центрация электронов.

мильтониан (5.105) можно переписать при помощи плотности $\rho_{\mathbf{k}}$ в виде

$$H = \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi e^2}{K^2} (\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} - n). \quad (5.113)$$

но еще выразить гамильтониан через фермионные (Пусть в приближении плоских волн

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} |s\rangle, \quad (5.114)$$

линовая часть одноэлектронной волновой функции. ическая энергия равна

$$d^3x \Psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \frac{p^2}{2m} \Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}s}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.115)$$

определению (5.32),

$$) = \Psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'s} c_{\mathbf{k}s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'s} \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}], \quad (5.116)$$

и (5.108)

$$_{\mathbf{k}'s} \int d^3x \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{x}] = \sum_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{K},s}. \quad (5.117)$$

и

$$\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \sum c_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^{\dagger} c_{\mathbf{K}} = \rho_{-\mathbf{K}}. \quad (5.118)$$

и энергия равна

$$(\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} - n) \rightarrow \sum_{\mathbf{K}}' \left(\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{2\pi e^2}{K^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{K}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} - n \right). \quad (5.119)$$

тониян окончательно принимает вид

$$\sum_{k_s} \varepsilon_{k_s} c_{k_s}^+ c_{k_s} + \sum_K \left(\sum_{\substack{kk' \\ ss'}} \frac{2\pi e^2}{K^2} c_{k+K, s}^+ c_{k_s} c_{k', -K, s'}^+ c_{k', s'} - n \right). \quad (5.12)$$

чное выражение. Диагональные элементы кулоновско получают из членов, для которых $k+K=k'$, $s=s'$, множитель, содержащий четыре оператора, в этом слут вид

$$c_{k'}^+ c_k c_k^+ c_{k'} = c_{k'}^+ c_{k'} (1 - c_k^+ c_k) \quad (5.12)$$

ательно,

$$E(\text{диаг}) = \sum_{k_s} n_{k_s} \varepsilon_{k_s} - \sum_{kk' s} \frac{2\pi e^2}{|k-k'|^2} n_{k_s} n_{k' s} \quad (5.12)$$

использовали условие $\sum n_{k_s} = n$. Ранее мы уже оценили (22) — это как раз энергия Хартри — Фока (5.97). Там где выше не утверждали (и это важно подчеркнуть), решения уравнения Хартри и Хартри — Фока в виде плоских волн соответствуют наименьшей энергии. Оверхаузер [2] же [2]) показал, что оба уравнения имеют решения, соответствующие энергиям меньшим, чем те, которые отвечают плоским волнам. Эти новые решения имеют вид волн с переменной плотностью, т. е. какие-либо изменения в пространственном распределении спиновой плотности заряда отсутствуют, хотя в пространственном распределении спиновой плотности существуют. Волновым функциям спиновой энергии соответствует более низкая энергия, потому что величина энергии возрастает вследствие локального увеличения параллельности спинов. Трудно сказать, что если учитывать более сложные корреляционные эффекты вплоть до настоящего времени все поправки к энергии Хартри — Фока вычисляли в рамках теории возмущения, считая, что основным, невозмущенным, состоянием является нормальное состояние системы в указанной модели. Экспериментальные данные подсказывают, что с волнами спиновой энергии мы можем встретиться в хроме при низких температурах основное состояние большинства металлов, по-видимому описывается волновой функцией спиновой плотности

ЗАДАЧИ

дятся в том, что соотношения антикоммутации (5.6) удовлетворяют операторов (5.26) и (5.27). Полезно иметь в виду, что

$$T^2 = 1, \quad \{c^+, T\} = 0, \quad \{c, T\} = 0. \quad (5.123)$$

то, что операторы (5.26) и (5.27) эквивалентны операторам, вызывающий дефицит электронов в ферми-дырке, т. е. ал

$$\int d^3x F^2(k_F r),$$

определяется соотношением (5.102).

аналог уравнения Хартри — Фока (5.50) для случая бозонов. Пусть, что функция $\Psi^+(\mathbf{x}')|vak\rangle$ описывает состояние, в котором электрон локализован в точке \mathbf{x}' .

Пусть на волновую функцию действует оператор плотности

$\Psi^+(\mathbf{x}'') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') \Psi(\mathbf{x}'')$. Показать, что

$$\begin{aligned} vak) = \int d^3x'' \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') \delta(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') \Psi^+(\mathbf{x}'')|vak) = \\ = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \Psi^+(\mathbf{x}')|vak), \end{aligned} \quad (5.124)$$

но, $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ является собственным значением матрицы плотности $\Psi^+(\mathbf{x}')|vak) —$ собственным вектором.

Приводящая к (5.78), вычислить энергию основного состояния. Сравнить полученное значение с энергией металлического разреженного газа из ионных остовов и электронов. Экспериментальное значение энергии связи металлического натрия равно примерно 3.7 эВ, что соответствует энергии, необходимой для разделения кристалла на нейтральные атомы.

Выразить оператор полного числа частиц

$$\int d^2x' \Psi^+(\mathbf{x}') \Psi(\mathbf{x}').$$

что для бозонных или фермионных полей

$$\Psi(\mathbf{x}) N = (N + 1) \Psi(\mathbf{x}). \quad (5.125)$$

в гамильтониане (5.37) $v(\mathbf{x}') = 0$, $V(\mathbf{x}' - \mathbf{y}) = g\delta(\mathbf{x}' - \mathbf{y})$, где g — константа. Показать, что точные уравнения движения имеют вид

$$i\dot{\Psi}_\alpha(\mathbf{x}) = \frac{1}{2m} p^2 \Psi_\alpha(\mathbf{x}) + g \Psi_\beta^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_\beta(\mathbf{x}) \Psi_\alpha(\mathbf{x}). \quad (5.126)$$

$$i\dot{\Psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2m} \Psi_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) p^2 - g \Psi_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_\beta^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_\beta(\mathbf{x}). \quad (5.127)$$

спиновые индексы. Когда в одном и том же члене встречаются под ним подразумевается суммирование. Предположим, что запись в виде $\Psi_\uparrow + \Psi_\downarrow$ или, по крайней мере, как сумму соответствующего ему поля, обращенного по времени (см. гл. 9).

В магнитном поле, описываемом векторным потенциалом \mathbf{A} , имеем

$$p^2 \Psi(\mathbf{x}) \rightarrow \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi \rightarrow \left(-i \operatorname{grad} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi. \quad (5.128)$$

$$\Psi^+(\mathbf{x}) p^2 \rightarrow \Psi^+(\mathbf{x}) \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \rightarrow \left(i \operatorname{grad} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi^+ \quad (5.129)$$

Решение этой задачи используется в теории сверхпроводимости, излагаемой в гл. 21.

Литература

1. Overhauser A. W., Phys. Rev. Letts 4, 462 (1960); Phys. Rev. 128, 1437 (1962).
2. Kohn W., Nettel S. J., Phys. Rev. Letts 5, 8 (1960).

Теория систем многих частиц и ее применение к электронному газу

Важный недостаток приближения Хартри — Фока заключается в том, что при вычислении полной энергии электронного газа практически нельзя учесть корреляцию в движении электронов с антипараллельными спинами. Физически ясно, что кулоновское отталкивание стремится разделить электроны с антипараллельными спинами. Фактическое пренебрежение корреляцией не так существенно для электронов с параллельными спинами. Мы видели, когда шла речь о так называемой ферми-дырке, что принцип Паули автоматически вводит сильную корреляцию в этом последнем случае.

В гл. 5 мы определили *энергию корреляции* как разность между точным значением энергии и значением, вычисленным в приближении Хартри — Фока. В настоящей главе мы рассмотрим методы приближенного вычисления энергии корреляции для вырожденного электронного газа, в частности при высокой плотности ($r_s < 1$). При достаточно низкой плотности задача носит несколько иной характер: считается, что в этом случае электронный газ конденсируется в кристалл с объемноцентрированной кубической структурой. Мы рассмотрим предельный случай низкой плотности (предел Вигнера). Принято считать [1], что при $r_s \geq 5$ электронный кристалл находится в устойчивом состоянии, тогда как при меньших значениях r_s устойчивым состоянием будет газовая фаза.

В последние годы было разработано много мощных методов для вычисления свойств электронного газа. Большинство этих методов ведет к эквивалентным результатам. Простейшими из этих новых методов являются приближения самосогласованного поля, предложенные, с одной стороны, Эренрейхом и Коэном [2] и, с другой — Голдстоуном и Готтфридом [3]. После того как мы изложим метод самосогласованного поля, мы покажем, сколь удобно для расчетов свойств систем многих частиц использовать диэлектрическую проницаемость как функцию частоты и волнового числа. В заключение мы обсудим диаграммы Голдстоуна и теорему о связанных диаграммах.

Вопросы, затронутые в настоящей главе, хорошо изложены в книге Пайнса [4], где дана также библиография основных работ.

Наиболее прямой подход к расчету энергии корреляции состоит в рассмотрении кулоновского взаимодействия как возмущения, влияющего на пары электронов с антипараллельными спинами, и далее в вычислении энергии корреляции по обычной теории возмущений до второго и более высоких порядков. Во втором порядке кулоновская энергия $\varepsilon^{(2)}$ двух свободных электронов в объеме Ω в состояниях $\mathbf{k}_1 \uparrow$, $\mathbf{k}_2 \uparrow$ имеет вид

$$\varepsilon_{12}^{(2)} = - \sum_{34} \frac{2m \langle 12 | V | 34 \rangle \langle 34 | V | 12 \rangle}{k_3^2 + k_4^2 - k_1^2 - k_2^2}, \quad (6.1)$$

где

$$\begin{aligned} \langle 12 | V | 34 \rangle &= \frac{1}{\Omega^2} \int d^3x d^3y \exp[-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{y})] \times \\ &\times \left(\sum_{\mathbf{K}} \frac{4\pi e^2}{\Omega K^2} \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})] \right) \exp[i(\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{y})] = \\ &= \frac{4\pi e^2}{\Omega g^2} \cdot \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Здесь $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_2$ — импульс, передаваемый при взаимодействии электронов с \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , когда они за счет виртуального рассеяния приобретают импульсы \mathbf{k}_3 и \mathbf{k}_4 . Итак,

$$\varepsilon_{12}^{(2)} = -m \left(\frac{4\pi e^2}{\Omega} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^4} \frac{1}{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}. \quad (6.3)$$

Суммирование по \mathbf{q} можно заменить интегрированием

$$\sum \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dq \frac{\pi}{q^4} \int_{-1}^1 d\mu \frac{1}{1 + \mu\kappa}, \quad (6.4)$$

где $\kappa = |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1|/q$, $\mu = \cos \theta$. Угол θ отсчитывается от направления $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Интеграл по $d\theta$ в (6.4) равен

$$\frac{1}{\kappa} \ln \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa}.$$

Интеграл по dq дает $1/q^3$ и, очевидно, расходится на нижнем пределе (при $q \rightarrow 0$).

Устранение этой расходимости может быть выполнено при тщательном анализе диаграмм, первоначально развитом Бракнером; оказалось возможным просуммировать во всех порядках наиболее важные члены в разложениях теории возмущений. Мы изложим метод Бракнера в приложении (в конце книги). Для

расчета энергии корреляции существуют и более простые методы, но анализ Бракнера представляется нам наиболее наглядным и важным.

В предложенном Бракнером методе расчета энергии корреляции электронного газа в предельном случае высокой плотности в величине энергии имеются вклады во всех порядках теории возмущений. Это связано с дальнедействующим характером кулоновских сил. В задачах, непосредственно отражающих реальные физические ситуации, можно ожидать, что кулоновское взаимодействие пары электронов будет экранироваться (за исключением области малых расстояний) другими электронами системы. Можно ожидать, что невозмущенный потенциал e^2/r в случае учета возмущения примет, по-видимому, иной вид, типа, например, $(e^2/r)e^{-r/l_s}$, где l_s — длина экранирования — равна по порядку величины отношению скорости Ферми v_F к плазменной частоте, т. е.

$$l_s \sim v_F \left(\frac{m}{ne^2} \right)^{1/2}$$

Этот экранированный потенциал будет представлять собой бесконечный ряд по степеням $(e^2)^{1/2}$. Нельзя ожидать, что такого рода ряды удастся получить при помощи теории возмущений в каком-то конечном порядке. Расчеты Гелл-Манна и Бракнера [5] позволили получить весьма существенные результаты, но из этих результатов также следует, что применение теории возмущений не является естественным путем для рассмотрения проблемы. Наиболее физически прозрачен, по-видимому, подход, основанный на методе самосогласованного поля в форме, описанной в работе [2].

Метод самосогласованного поля

Рассмотрим отдельную частицу, для которой одночастичный гамильтониан имеет вид $H = H_0 + V(\mathbf{x}, t)$, где $H_0 = p^2/2m$, а $V(\mathbf{x}, t)$ — самосогласованный потенциал, описывающий взаимодействие этой частицы со всеми прочими частицами системы. Пусть ρ — статистический оператор для одной частицы, т. е. *одночастичная* матрица плотности. Если ψ_m — решение одночастичного уравнения Хартри — Фока, то при помощи собственных функций $|\mathbf{k}\rangle$ оператора H_0 это решение можно представить в виде ряда ¹⁾

$$|m\rangle \equiv \psi_m(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} | m \rangle. \quad (6.5)$$

¹⁾ Здесь оператор ρ не имеет ничего общего с оператором плотности частиц, введенным в теории вторичного квантования (см. гл. 5).

Тогда матрица плотности может быть определена следующим образом:

$$\langle \mathbf{k}' | \rho | \mathbf{k} \rangle \equiv \sum_m \langle \mathbf{k}' | m \rangle P_m \langle m | \mathbf{k} \rangle, \quad (6.6)$$

где P_m — средняя по ансамблю вероятность того, что состояние m занято. Равновесный статистический оператор ρ_0 для невозмущенной системы ($V=0$) обладает следующим свойством:

$$\rho_0 | \mathbf{k} \rangle = f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) | \mathbf{k} \rangle, \quad (6.7)$$

где $f_0(\varepsilon)$ — статистическая функция распределения.

Уравнение движения для $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ имеет вид

$$i\dot{\rho} = [H, \rho]. \quad (6.8)$$

Если же мы линеаризуем уравнение (6.8), пренебрегая членами порядка $V\delta\rho$, то получим

$$i\delta\dot{\rho} \approx [H_0, \delta\rho] + [V, \rho_0]. \quad (6.9)$$

Введем далее матричные элементы между состояниями $|\mathbf{k}\rangle$ и $|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle$:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{k} | \delta\rho | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle &= \langle \mathbf{k} | [H_0, \delta\rho] | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle + \langle \mathbf{k} | [V, \rho_0] | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \\ &= (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \langle \mathbf{k} | \delta\rho | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle + [f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})] V_{\mathbf{q}}(t), \end{aligned} \quad (6.10)$$

где

$$V_{\mathbf{q}}(t) = \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \int d^3x V(\mathbf{x}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \quad (6.11)$$

есть \mathbf{q} -я фурье-компонента потенциала $V(\mathbf{x}, t)$. Другие фурье-компоненты в настоящем разделе определяются подобным же образом.

Потенциал V состоит из потенциала внешнего поля V^0 и экранирующего потенциала V^s , связанного с индуцированным изменением электронной плотности δn .

Таким образом, V^0 может быть, например, потенциалом заряженной примеси, а V^s — потенциалом экранирующих зарядов в электронном газе, индуцированным потенциалом V_0 . Итак, индуцированное изменение электронной плотности равно

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{x}) &= \sum_m |m\rangle P_m \langle m| = \sum_m \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |\mathbf{k}'\rangle \langle \mathbf{k}' | m \rangle P_m \langle m | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | = \\ &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |\mathbf{k}'\rangle \langle \mathbf{k} | \langle \mathbf{k}' | \rho | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k}' | \delta\rho | \mathbf{k}' + \mathbf{q} \rangle = \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \delta n_{\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Экранирующий потенциал связан с $\delta n(\mathbf{x})$ уравнением Пуассона

$$\nabla^2 V^s = -4\pi e^2 \delta n, \quad q^2 V_q^s(t) = -4\pi e^2 \langle \mathbf{k} | \delta n | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle, \quad (6.13)$$

и, следовательно,

$$V_q^s(t) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k}' | \delta \rho | \mathbf{k}' + \mathbf{q} \rangle. \quad (6.14)$$

Комбинируя (6.10) и (6.14), получим уравнение движения для случая отсутствия внешнего возмущения:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{k} | \delta \rho | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \langle \mathbf{k} | \delta \rho | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle + \\ + \frac{4\pi e^2}{q^2} [f_0(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})] \sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k}' | \delta \rho | \mathbf{k}' + \mathbf{q} \rangle. \quad (6.15)$$

Это уравнение имеет тот же вид, что и полученное Бомом и Пайнсом (см. обзор [6]) в приближении хаотических фаз.

Свойства электронного газа, в котором имеет место взаимодействие между электронами, удобно выражать через продольную диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$. Мы можем определить диэлектрическую проницаемость различными эквивалентными способами. Согласно обычному определению диэлектрическая проницаемость связывает компоненты поляризации P_q с продольным электрическим полем E_q следующим образом:

$$E_q + 4\pi P_q = \epsilon(\omega, \mathbf{q}) E_q = D_q. \quad (6.16)$$

Напомним, что $V = V^0 + V^s$ есть суммарный потенциал, где V^0 — потенциал внешних источников, а V^s — потенциал индуцированного заряда. Соотношение (6.16) эквивалентно соотношению

$$V_q - V_q^s = \epsilon(\omega, \mathbf{q}) V_q, \quad (6.17)$$

поскольку продольная поляризация P_q создает индуцированное электрическое поле $-E_q^s/4\pi$, где E_q^s соответствует потенциалу V_q^s . Итак,

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) = \frac{V_q^0}{V_q} \quad (6.18)$$

представляет собой отношение внешнего потенциала к эффективному потенциалу. Далее имеем

$$\operatorname{div} \mathbf{P} = e\delta n, \quad -iqP_q = e\delta n_q, \quad eE_q = -iqV_q, \quad (6.19)$$

и, следовательно,

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) = 1 + 4\pi \left(\frac{P_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{q}}} \right) = 1 - 4\pi \frac{e^2 \delta n_{\mathbf{q}}}{q^2 V_{\mathbf{q}}}, \quad (6.20)$$

где ω — частота, связанная с $V_{\mathbf{q}}$. Определение диэлектрической проницаемости соотношением (6.16) используется также ниже, в формуле (6.40), но там оно оказывается удобным для обсуждения (6.42), т. е. зависимости диэлектрической проницаемости от плотности пробного и индуцированного зарядов.

Теперь, если в уравнении движения (6.10) рассматривать потенциал $V_{\mathbf{q}}(t)$ как зависящую со временем силу, определяющую поведение системы, то мы имеем

$$\langle \mathbf{k} | \delta \rho | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \frac{f_0(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \omega + i\delta} V_{\mathbf{q}}, \quad (6.21)$$

причем

$$\delta n_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \delta \rho | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \omega + i\delta} V_{\mathbf{q}}. \quad (6.22)$$

Наконец, мы можем записать следующее выражение для продольной диэлектрической проницаемости в приближении самоогласованного поля:

$$\epsilon_{\text{SCF}}(\omega, \mathbf{q}) = 1 - \lim_{\delta \rightarrow +0} \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \omega + i\delta}. \quad (6.23)$$

Это очень важный результат, при помощи которого мы можем вычислять многие характеристики системы, включая и энергию корреляции. Приведенное выражение (6.23) является приближенным, поскольку при его выводе мы исходили из одночастичного, а не многочастичного гамильтониана. Приближение состоит в том, что электрон рассматривается как свободная частица, движущаяся в поле, описываемом усредненным потенциалом $V(\mathbf{x}, t)$ системы. Полученный результат эквивалентен результату Нозьера и Пайнса, установленному в приближении хаотических фаз. Вычисление поперечной диэлектрической проницаемости электронного газа предоставляется читателю в виде упражнения (см. задачу 16.3).

В предельном случае $\omega \gg k_F q / m$ выражение (6.23) принимает вид

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + i \frac{e^2}{2\pi q^2} \int d^3 k \mathbf{q} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} \delta\left(\omega + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m}\right); \quad (6.24)$$

здесь введено обозначение $\omega_p^2 = 4\pi n e^2/m$ и использовано известное тождество

$$\lim_{s \rightarrow +0} \frac{1}{x + is} \equiv \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi \delta(x). \quad (6.25)$$

Здесь \mathcal{P} — символ главного значения. При абсолютном нуле поглощения, определяемое величиной $\text{Im}\{\epsilon\}$, исчезает, если $\omega > k_F q/m$; в этом случае мы говорим, что имеем дело с плазменной областью. При $\omega < k_F q/m$ мнимая часть ϵ при абсолютном нуле равна $2m^2 e^2 \omega/q^3$; вещественная часть ϵ в (6.24) получается, если записать

$$\underline{f}_0(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - \underline{f}_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) \approx \mathbf{q} \cdot \frac{\partial \underline{f}_0}{\partial \mathbf{k}} \quad (6.26)$$

и

$$\frac{1}{\omega + \mathbf{k} \cdot (\mathbf{q}/m)} \approx \frac{1}{\omega} \left(1 - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m\omega} \right). \quad (6.27)$$

Вещественная часть ϵ имеет тогда тот же вид, что и диэлектрическая проницаемость плазмы при $q=0$ (см. гл. 3). Решив уравнения движения (6.15) для неподвижной системы, получим приближенные собственные частоты в виде функций от \mathbf{q} . Эти собственные частоты являются как раз корнями выражения для $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$ в виде (6.23). Найденные уравнения движения эквивалентны рассмотренным в работе [7]. Собственные значения получают два типа: значения первого типа — $\omega \approx \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}$ — описывают энергию, необходимую для образования пары электрон — дырка путем перехода электрона из состояния \mathbf{k} ферми-фона в состояние $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ вне ферми-фона. Собственные значения второго типа появляются при малых \mathbf{q} и определяются уравнением $\omega^2 \approx 4\pi n e^2/m$. Таким образом, имеются коллективные возбуждения и наряду с ними возбуждения, носящие характер квазичастиц, но полное число степеней свободы равно $3n$.

Мнимый член в (6.24) характеризует затухание плазменных колебаний (которое называют затуханием Ландау). Величина затухания определяется числом частиц, компоненты скорости которых k^b/m в направлении \mathbf{q} распространения коллективного возбуждения равны фазовой скорости ω/q распространения возбуждения. Колебания именно этих частиц оказываются в фазе с возбуждением и именно они «отбирают» от него энергию. Такое затухание существенно при больших значениях q ; тогда плазма уже нельзя считать «хорошими» нормальными колебаниями. В вырожденном ферми-газе максимальная скорость электронов равна v_F ; при значениях q , удовлетворяющих условию $\omega_p/q > v_F$, в плазме не могут существовать частицы, перемещающиеся с указанной фазовой скоростью. Это значит, что

мнимая часть $\epsilon(\omega, q)$ обращается в нуль для $q < q_c = \omega_p/v_F$. Пользуясь (5.71) и (5.73), получим $q_c/k_F = 0,48r_s^{1/2}$. Если все колебания, для которых $q > q_c$ мы будем считать колебаниями отдельных частиц, то для отношения числа плазмонных колебаний n' к полному числу степеней свободы $3n$ получим

$$\frac{n'}{3n} = \frac{1}{2 \cdot 3} (0,48)^3 r_s^{3/2} = 0,018 r_s^{3/2}, \quad (6.28)$$

где двойка в знаменателе появляется из-за спина. В случае натрия $r_s = 3,96$ и, следовательно, 14% степеней свободы связано с плазмонными колебаниями.

Теперь подведем итоги. При малых q нормальные колебания системы — плазмоны; при больших q нормальные колебания в основном представляют собой возбуждения отдельных частиц.

Плазмоны в металлах наблюдались в виде дискретных пиков на кривой зависимости энергетических потерь от напряжения для быстрых электронов, проходящих через тонкие металлические пленки. Более подробные данные о плазмонах были получены в экспериментах по наблюдению светового излучения, испускаемого возбужденными плазмонами [8, 9]. Угловое распределение интенсивности излучения, т. е. ее зависимость от направления наблюдения, а также от толщины пленки были предсказаны в работе [10].

Энергии, соответствующие пикам на экспериментально полученной кривой энергетических потерь, и значения плазменных частот (в электрон-вольтах), вычисленные для предполагаемых валентностей, даны в приводимой ниже таблице.

Элемент	Be	B	C	Mg	Al	Si	Ge
Валентность	2	3	4	2	3	4	4
$\omega_{\text{выч. эв}}$	19	24	25	11	16	17	16
$\Delta E_{\text{набл. эв}}$	19	19	22	10	15	17	17

При вычислении значений плазменных частот введены поправки на диэлектрическую проницаемость ионных остовов. Для щелочных металлов сравнения экспериментальных данных с вычисленными также обнаруживают поразительное совпадение: пики на кривой неупругих потерь, как и следовало ожидать, очень близки к граничным частотам для оптической прозрач-

ности. В этом легко убедиться при рассмотрении данных следующей таблицы.

Элемент	Li	Na	K
$\omega_{\text{выч. эв}}$	8,0	5,7	3,9
$\Delta E, \text{ эв}$	9,5	5,4	3,8
$\omega_{\text{опт. эв}}$	8,0	5,9	3,9

Диэлектрическая проницаемость в модели Томаса — Ферми. Приближение Томаса — Ферми при вычислении диэлектрической проницаемости электронного газа соответствует квазистатическому приближению ($\omega \rightarrow 0$), применимому в случае больших длин волн ($q/k_F \ll 1$). Основное предположение [11] состоит в том, что локальная плотность электронов $n(\mathbf{x})$ удовлетворяет соотношению

$$n(\mathbf{x}) \sim [\epsilon_F - V(\mathbf{x})]^{3/2}, \quad (6.29)$$

где $V(\mathbf{x})$ — потенциальная энергия, а ϵ_F — энергия Ферми. Таким образом, для «слабого» потенциала можно написать

$$\delta n \approx -\frac{3n}{2\epsilon_F} V, \quad (6.30)$$

или для соответствующих фурье-компонент —

$$\delta n_q \approx -\frac{3n}{2\epsilon_F} V_q. \quad (6.31)$$

Но, согласно уравнению Пуассона (6.13), вариация δn_q соответствует изменению потенциала V_q^s , т. е.

$$\delta n_q = \frac{q^2}{4\pi e^2} V_q^s. \quad (6.32)$$

Из определения (6.18) диэлектрической проницаемости имеем для случая модели Томаса — Ферми

$$\epsilon_{\text{TF}}(\mathbf{q}) = \frac{V_q - V_q^s}{V_q} = 1 - \frac{(4\pi e^2 \delta n_q / q^2)}{(-2\epsilon_F \delta n_q / 3n)}, \quad (6.33)$$

или

$$\epsilon_{\text{TF}}(\mathbf{q}) = \frac{q^2 + k_s^2}{q^2}, \quad (6.34)$$

где

$$k_s^2 \equiv \frac{6\pi n e^2}{\epsilon_F}. \quad (6.35)$$

Отметим, что $V_q - V_q^s$ — внешний потенциал, а $(V_q - V_q^s) + V_q^s \equiv V_q$ — эффективный потенциал. Можно ожидать, что выражение для диэлектрической проницаемости в модели Тома-са — Ферми (6.34) будет частным случаем этого выражения, полученного в приближении самосогласованного поля (6.23), когда $\omega = 0$ и $q/k_F \ll 1$. Действительно, в этом предельном случае

$$\epsilon_{SCF}(0, \mathbf{q}) \approx 1 - \left(\frac{4\pi e^2}{q^2}\right) \frac{2m}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\mathbf{q} \cdot \partial f_0 / \partial \mathbf{k}}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}} = 1 + \left(\frac{4\pi e^2}{q^2}\right) \frac{8\pi k_F}{(2\pi)^3}. \quad (6.36)$$

Это выражение совпадает с (6.34), поскольку $m = k_F^2 / 2e_F$, а $k_F^3 = 3\pi^2$.

Диэлектрический формализм [12]

Вычисление диэлектрической проницаемости по методу самосогласованного поля основано на модели независимых частиц и является лишь приближенным. Теперь мы вычислим более общее выражение для диэлектрической проницаемости при помощи матричных элементов между *точными собственными функциями* системы многих тел. Представим себе, что мы ввели в систему пробный заряд, распределение которого характеризуется волновым вектором \mathbf{q} и частотой ω . Плотность пробного заряда будем описывать функцией

$$er_{\mathbf{q}} [\exp[-i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})] + \exp[i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})]],$$

где $r_{\mathbf{q}}$ — вещественная величина. В отсутствие пробного заряда среднее значение $\langle \rho_{\mathbf{q}} \rangle$ операторов $\rho_{\mathbf{q}}$ флуктуаций плотности заряда всех частиц будет равно нулю. Напомним, что, согласно (5.118),

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}. \quad (6.37)$$

При наличии пробного заряда $\langle \rho_{\pm \mathbf{q}} \rangle \neq 0$. Попытаемся решить задачу для компоненты плотности индуцированных зарядов.

По определению \mathbf{D} и \mathbf{E} имеем

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi \text{ (плотность пробного заряда)}, \quad (6.38)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi \text{ (плотность пробного заряда + плотность индуцированного заряда)}. \quad (6.39)$$

Вводя теперь соответствующую этой ситуации диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$, получим

$$-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{D}_q = -i\epsilon(\omega, \mathbf{q}) \mathbf{q} \cdot \mathbf{E}_q = 4\pi e r_q e^{-i\omega t}, \quad (6.40)$$

$$-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}_q = 4\pi e (r_q e^{-i\omega t} + \langle \rho_q \rangle). \quad (6.41)$$

Разделив (6.41) на (6.40), получим

$$\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} = 1 + \frac{\langle \rho_q \rangle}{r_q e^{-i\omega t}} = \frac{\text{полный заряд}}{\text{пробный заряд}}. \quad (6.42)$$

Вычислим теперь величину $\langle \rho_q \rangle$, характеризующую реакцию системы на введение пробного заряда. Гамильтониан системы равен $H = H_0 + H'$, где для образца единичного объема имеем, согласно (5.113),

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_q \frac{2\pi e^2}{q^2} (\rho_q^+ \rho_q - n); \quad (6.43)$$

H' — оператор кулоновского взаимодействия между системой и пробным зарядом — имеет вид

$$H' = \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho_{-q} r_q \exp[-i\omega t + st] + \text{к. с.} \quad (6.44)$$

При адиабатическом включении взаимодействия величина s мала и положительна. Предполагается, что пробный заряд достаточно мал, поэтому реакция системы на внесение пробного заряда носит линейный характер. Будем считать, что в начальный момент ($t = -\infty$) система находится в основном состоянии Φ_0 . После внесения пробного заряда $\Phi_0 \rightarrow \Phi_0(r_q)$. Функция $\Phi_0(r_q)$ представляет собой решение уравнения Шредингера, найденное в первом приближении теории возмущений, зависящих от времени, т. е.

$$\Phi_0(r_q) = \Phi_0 - \sum_n' \frac{4\pi e^2}{q^2} r_q \left(\frac{\langle n | \rho_{-q} | 0 \rangle \exp(-i\omega t + st)}{-\omega + \omega_{n0} - is} + \frac{\langle n | \rho_q | 0 \rangle \exp(i\omega t + st)}{\omega + \omega_{n0} + is} \right) \Phi_n, \quad (6.45)$$

где $\epsilon_n - \epsilon_0 = \omega_{n0}$. Тогда с точностью до членов первого порядка относительно $r_q \exp(-i\omega t + st)$ имеем

$$\langle \Phi_0(r_q) | \rho_q | \Phi_0(r_q) \rangle = -\frac{4\pi e^2}{q^2} r_q \exp(-i\omega t + st) \times \\ \times \sum_n \langle n | \rho_q | 0 \rangle^2 \left(\frac{1}{\omega + \omega_{n0} + is} + \frac{1}{-\omega + \omega_{n0} - is} \right), \quad (6.46)$$

где использовано свойство симметрии $|\langle n | \rho_{\mathbf{q}} | 0 \rangle|^2 = |\langle n | \rho_{-\mathbf{q}} | 0 \rangle|^2$. Подставляя (6.46) в (6.42), получаем точный результат

$$\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_n |\langle n | \rho_{\mathbf{q}} | 0 \rangle|^2 \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\epsilon} + \frac{1}{-\omega + \omega_{n0} - i\epsilon} \right\}. \quad (6.47)$$

Собственные частоты системы определяются как корни уравнения $\epsilon(\omega, \mathbf{q}) = 0$, поскольку, согласно (6.42), каждый корень является особой точкой, соответствующей собственному колебанию, возникшему в силу реакции системы на внесение пробного заряда. Используя тождество

$$\lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{1}{x \pm i\epsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x), \quad (6.48)$$

получим для мнимой части (6.47)

$$\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} \right) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_n |\langle n | \rho_{\mathbf{q}} | 0 \rangle|^2 [\delta(\omega + \omega_{n0}) - \delta(\omega - \omega_{n0})]. \quad (6.49)$$

Проинтегрировав (6.49) по всем положительным частотам ω , найдем

$$\int_0^{\infty} d\omega \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} \right) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_n |\langle n | \rho_{\mathbf{q}} | 0 \rangle|^2 = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \langle 0 | \rho_{\mathbf{q}}^+ \rho_{\mathbf{q}} | 0 \rangle. \quad (6.50)$$

Напомним, что волновые функции, использованные в качестве базиса в данном рассмотрении, являются истинными собственными функциями данной задачи с учетом внутренних взаимодействий.

Среднее значение энергии кулоновского взаимодействия в основном состоянии, согласно (5.113), можно представить в виде

$$E_{\text{взаим}} = \langle 0 | \sum_{\mathbf{q}}' \frac{2\pi e^2}{q^2} (\rho_{\mathbf{q}}^+ \rho_{\mathbf{q}} - n) | 0 \rangle, \quad (6.51)$$

или

$$E_{\text{взаим}} = - \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} \right) + \frac{2\pi n e^2}{q^2} \right\}. \quad (6.52)$$

Это выражение формально определяет кулоновскую энергию точного основного состояния через мнимую часть диэлектрической проницаемости. Мы не получим, разумеется, энергии точного основного состояния, если просто добавим $E_{\text{взаим}}$ к энер-

гин невозмущенного основного состояния, поскольку кинетическая энергия последнего изменяется вследствие кулоновского взаимодействия. Иначе говоря, Φ_0 есть функция e^2 . Чтобы получить полную энергию точного основного состояния, мы воспользуемся следующей теоремой.

Теорема. Пусть дан гамильтониан

$$H = H_0 + gH_{\text{взаим}}, \quad (6.53)$$

где H_0 — кинетическая энергия, g — константа связи, а собственное значение оператора H имеет вид

$$E_{\text{взаим}}(g) = \langle \Phi_0(g) | gH_{\text{взаим}} | \Phi_0(g) \rangle. \quad (6.54)$$

Тогда точное значение полной энергии основного состояния

$$E_0(g) = \langle \Phi_0(g) | H_0 + gH_{\text{взаим}} | \Phi_0(g) \rangle \quad (6.55)$$

определяется выражением

$$E_0(g) = E_0(0) + \int_0^g g^{-1} E_{\text{взаим}}(g) dg. \quad (6.56)$$

Доказательство. Согласно (6.54) и (6.55) имеем

$$\frac{dE_0}{dg} = g^{-1} E_{\text{взаим}}(g) + E_0(g) \frac{d}{dg} \langle \Phi_0(g) | \Phi_0(g) \rangle, \quad (6.57)$$

где второй член в правой части уравнения равен нулю, поскольку по условию нормировки он не зависит от величины g . Здесь $E_0(g)$ — точное собственное значение, а $\Phi_0(g)$ — точная собственная функция. Таким образом, мы имеем частный случай теоремы Фейнмана

$$\frac{dE_0}{dg} = g^{-1} E_{\text{взаим}}(g), \quad (6.58)$$

откуда, после интегрирования, сразу получаем искомый результат (6.56).

В задаче об электронном газе для энергии основного состояния на единицу объема (без кулоновского взаимодействия) было получено выражение

$$E_0(0) = \frac{3}{5} n\epsilon_F. \quad (6.59)$$

Константа связи $g = e^2$, так что, определив величину $E_{\text{взаим}}$ из (6.52) или иным путем, мы можем, пользуясь (6.56), найти полную энергию при наличии кулоновского взаимодействия. Например, если мы приближенно, пользуясь выражением (6.47), вычислим величину $1/\epsilon(\omega, \mathbf{q})$, взяв матричные элементы в представлении плоских волн, то получим энергию взаимодей-

ствия $E_{\text{взаим}}$ точно равной обычному выражению для энергии обмена в приближении Хартри — Фока. Поскольку в этом приближении в Φ_0 не всегда входит e^2 , энергия основного состояния будет просто равна сумме $E_{\text{взаим}}$ и энергии Ферми. Значительно лучший результат для энергии получается, если воспользоваться выражением для диэлектрической проницаемости (6.23), вытекающим из теории самосогласованного поля.

Если дельта-функцию взять в виде интеграла и ввести в (6.49), то получим

$$\begin{aligned} \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} \right) &= \\ &= \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{ij} \frac{1}{2\pi} \int dt (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i(0)] \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j(t)] \rangle, \end{aligned} \quad (6.60)$$

где \mathbf{x}_i — переменные в представлении Гейзенберга. Воспользуемся введенной Ван Хове [13] функцией $\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q})$, называемой динамическим структурным фактором. Эта функция определяется следующим выражением:

$$\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q}) = \sum_{ij} \frac{1}{2\pi} \int dt \exp[-i\omega t] \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i(0)] \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j(t)] \rangle. \quad (6.61)$$

Она обладает тем свойством, что представляет собой фурье-образ функции парного распределения

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}, t) &= N^{-1} \left\langle \sum_{ij} \int d^3x' \delta[\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(0) + \mathbf{x}'] \delta[\mathbf{x}' - \mathbf{x}_j(t)] \right\rangle = \\ &= N^{-1} \left\langle \sum_{ij} \delta[\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(0) + \mathbf{x}_j(t)] \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.62)$$

Таким образом,

$$\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q}) = \frac{N}{2\pi} \int d^3x dt \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x} - \omega t)] G(\mathbf{x}, t). \quad (6.63)$$

В дальнейшем при рассмотрении задачи о дифракции нейтронов мы увидим, что функция $\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q})$ описывает рассеивающие свойства системы в первом борновском приближении (см. также задачи 2.6, 6.9, 6.10).

Используя (5.110), мы можем также представить $\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q})$ в виде

$$\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \langle \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{\mathbf{q}}^+(0) \rangle = \sum_n |\langle n | \rho_{\mathbf{q}}^+ | 0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{n0}). \quad (6.64)$$

Итак, $\mathcal{S}(\omega, \mathbf{q})$ действительно можно считать структурным фактором, который описывает спектр элементарных возбуждений, в данном случае — флуктуации плотности системы. Это представление может быть равным образом использовано как для бозонных, так и для фермионных систем, только в каждом случае в разложении для $\rho_{\mathbf{q}}$ надо брать соответствующие операторы.

Из выражений (6.60) и (6.61) имеем

$$\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} \right) = \frac{4\pi e^2}{q^2} [\mathcal{S}(-\omega, \mathbf{q}) - \mathcal{S}(\omega, \mathbf{q})]. \quad (6.65)$$

Это соотношение устанавливает связь между диэлектрической проницаемостью и корреляционной функцией $\mathcal{S}(\omega, \mathbf{q})$.

Диэлектрическое экранирование точечных заряженных примесей

Диэлектрический формализм проблемы многих тел находит интересное применение в задаче об экранировании точечных заряженных примесей в электронном газе. Экранирование кулоновского потенциала электронным газом является важным эффектом. Дело в том, что экранирование электрон-электронного взаимодействия в модели свободных электронов или в модели квазичастиц «работает» столь же хорошо и в процессах переноса. Экранирование заряженных примесей приводит к ряду важных следствий и в теории сплавов.

Пусть заряд точечной примеси равен Z ; распределение плотности этого заряда можно описать функцией

$$\rho(\mathbf{x}) = Z \delta(\mathbf{x}) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int d^3 q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}. \quad (6.66)$$

Потенциал заряда в свободном пространстве равен

$$V_0(\mathbf{x}) = \frac{Z}{r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q \frac{4\pi}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}; \quad (6.67)$$

при наличии среды в области, где реакцию можно считать линейной, он принимает вид

$$V(\mathbf{x}, \omega) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int d^3 q \frac{4\pi}{q^2 \epsilon(\omega, \mathbf{q})} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}. \quad (6.68)$$

Обычно мы имеем дело с потенциалом $V(\mathbf{x})$, т. е. с величиной $V(\mathbf{x}, \omega)$ при $\omega=0$, поскольку считаем распределение примесей стационарным. Нас интересует также распределение заряда $\Delta\rho(\mathbf{x})$, индуцированного зарядом плотностью $Z\delta(\mathbf{x})$. Воспользовавшись выражением (6.68) для случая $\omega=0$ и уравнением

$$\nabla^2 V = -4\pi [\Delta\rho + Z\delta(\mathbf{x})], \quad (6.69)$$

получим

$$\Delta\rho(\mathbf{x}) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int d^3q \left(\frac{1}{\epsilon(0, \mathbf{q})} - 1 \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}. \quad (6.70)$$

Если функция $1/\epsilon(0, \mathbf{q})$ имеет полюсы, то должны появиться объемные колебания плотности экранированного заряда. Полная величина $\Delta\rho$ смещенного при экранировании заряда запишется в виде

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \int d^3x \Delta\rho(\mathbf{x}) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int d^3q \int d^3x \left(\frac{1}{\epsilon(0, \mathbf{q})} - 1 \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} = \\ &= Z \int d^3q \delta(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{\epsilon(0, \mathbf{q})} - 1 \right) = Z \left(\frac{1}{\epsilon(0, 0)} - 1 \right) \end{aligned} \quad (6.71)$$

Входящую сюда величину $\epsilon(0, 0)$ не всегда можно считать хорошо определенной, так как она может зависеть от того, в какой последовательности стремятся к нулю значения аргументов ω и \mathbf{q} .

Рассмотрим теперь экранирование в некоторых частных случаях, соответствующих разным приближенным методам описания системы.

а. *Модель Томаса — Ферми.* Диэлектрическая проницаемость в этом приближении определяется выражениями (6.34) и (6.35), т. е.

$$\epsilon_{\text{TF}}(0, \mathbf{q}) \approx 1 + \frac{k_s^2}{q^2}; \quad k_s^2 = \frac{6\pi n e^2}{\epsilon_F} = \frac{4k_F}{a_H} \approx \frac{2,6}{r_s}. \quad (6.72)$$

Здесь a_H — боровский радиус, r_s — радиус сферы s , выраженный в единицах боровского радиуса. Согласно (6.68), экранирующий потенциал равен

$$V(\mathbf{x}) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{4\pi}{q^2 + k_s^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} = \frac{Z}{r} e^{-k_s r}, \quad (6.73)$$

а соответствующая этому случаю длина экранирования —

$$l_s = \frac{1}{k_s} \sim n^{-1/3}. \quad (6.74)$$

В случае меди $k_s \approx 1,8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, и, следовательно, $l_s \approx 0,55 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. В случае калия l_s примерно вдвое больше, чем для меди. Экранирование является очень важной характеристикой электронного газа. Экранирующий заряд, располагающийся вокруг примеси, сосредоточен в основном внутри сферы, в центре которой расположена точечная примесь, а взаимодействие примесных атомов между собой мало.

Из выражения (6.71) следует, что экранирующий заряд равен $-Z$. Плотность индуцированного заряда составляет

$$\Delta\rho(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 V = -\frac{k_s^2 Z}{4\pi r} e^{-k_s r}. \quad (6.75)$$

Эта функция имеет особенность при $r=0$; величина ее монотонно уменьшается при возрастании r . Вытекающее отсюда бесконечное значение электронной плотности на ядре противоречит наблюдаемому конечному времени жизни позитронов в металле и конечному значению найтовского сдвига для атомов примеси.

б. *Приближение Хартри*. Диэлектрическая проницаемость определяется в задаче 6.1. Величина экранирующего заряда получается бесконечной, так как кулоновское взаимодействие между электронами не учитывается.

в. *Метод самосогласованного поля или приближение хаотических фаз*. В этом случае для диэлектрической проницаемости имеем выражение (6.23); непосредственное сравнение последнего с выражением, полученным в задаче 6.1 (в приближении Хартри), дает (для $\omega=0$) соотношение

$$\epsilon_{\text{SCF}} = 2 - \frac{1}{\epsilon_{\text{H}}} = 1 + \frac{k_s^2}{2q^2} g(q), \quad (6.76)$$

где ϵ_{H} — диэлектрическая проницаемость в приближении Хартри. Общее обсуждение вопроса о связи между ϵ_{H} и ϵ_{SCF} имеется в книге Пайнса [4]. В этом случае мы видим, что полный экранирующий заряд равен $-Z$. При $\omega=0$ функция диэлектрической проницаемости имеет особенность типа $(q - 2k_{\text{F}}) \ln|q - 2k_{\text{F}}|$, и поэтому выражение для плотности заряда содержит осциллирующие члены, которые при больших r имеют вид $r^{-3} \cos 2k_{\text{F}} r$. Пример графика соответствующей зависимости приведен на рис. 6.1.

Что произойдет при $q=2k_{\text{F}}$? При $q < 2k_{\text{F}}$ вектор может расположиться так, что оба его конца будут лежать на поверхности Ферми. Таким образом, энергетический знаменатель в выражении (6.23) может быть малым и, следовательно, соответствующий вклад в величину диэлектрической проницаемости окажется значительным. Однако при $q > 2k_{\text{F}}$ невозможно удалить электрон из занятого состояния \mathbf{k} и перенести его в незанятое состояние $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ так, чтобы закон сохранения энергии соблюдался хотя бы приближенно. В этом случае энергетический знаменатель всегда велик, и поэтому вклад всех процессов в величину диэлектрической проницаемости мал.

Кон подметил следующее интересное обстоятельство. Внезапный скачок диэлектрической проницаемости при возрастании q выше $2k_{\text{F}}$ должен сопровождаться небольшим внезапным

возрастанием собственной частоты $\omega(\mathbf{q})$ колебаний решетки, когда q достигает значения $2k_F$. Чем меньше диэлектрическая проницаемость (зависящая от q), тем слабее будет реакция электронов на движение ионов и тем выше будет частота колебаний решетки. Детальное теоретическое обсуждение влияния

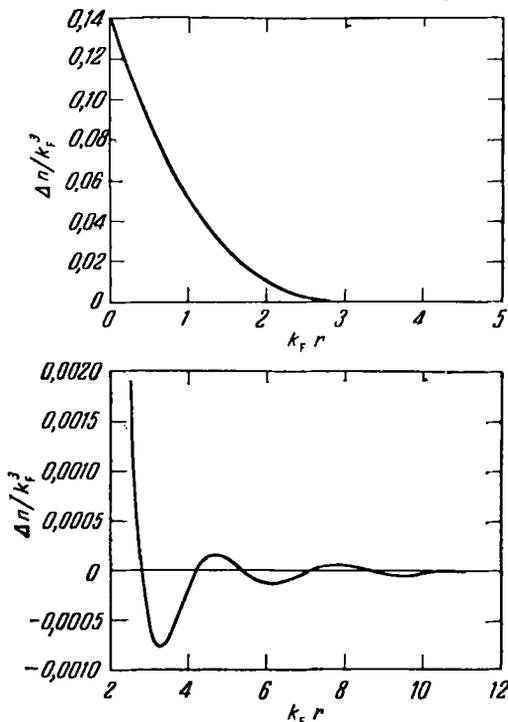


Рис. 6.1. Распределение плотности экранирующего заряда вокруг точечного заряда в случае электронного газа с $r_s = 3$ [18].

Кривые вычислены по теории многих тел.

формы поверхности Ферми на спектр фононов имеется в работе [14]. Остается все же неясным, почему этот эффект должен сохраняться и при наличии столкновений электронов с фононами и примесными атомами.

Численные расчеты энергии корреляции

Воспользовавшись (5.97), выпишем энергию основного состояния, приходящуюся на один электрон:

$$\epsilon_0 = \left(\frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + \epsilon_c \right) R_y, \quad (6.77)$$

где первые два члена в скобках — энергия в приближении Хар-

три — Фока, а ϵ_r — энергия корреляции. В области значений плотности, соответствующих реальным металлам, Нозьер и Пайнс [15] получили следующую интерполяционную формулу:

$$\epsilon_c \approx (-0,115 + 0,031 \ln r_s) Ry. \quad (6.78)$$

Тем, кто интересуется деталями, следует обратиться к оригинальной работе.

Поучительно, воспользовавшись (6.77) и (6.78), оценить энергию сцепления простого металла, а именно энергию, необходимую, чтобы разделить кристалл на отдельные нейтральные атомы. Удобным для рассмотрения примером служит натрий, поскольку в нем эффективная масса электрона m^* близка к массе свободного электрона m и можно пренебречь различием между m^* и m . Взяв значение $r_s = 3,96$, получим

$$\epsilon_0 = (0,14 - 0,23 - 0,07) Ry, \quad (6.79)$$

где числа в скобках расположены в той же последовательности, что и в формуле (6.77) и имеют тот же смысл. Однако, как мы уже отмечали в гл. 5, энергия ϵ_0 вычислена для однородного фона положительных зарядов. Если же положительный заряд распределен дискретно и локализован в виде положительных ионов, то в правую часть выражения для ϵ_0 следовало бы добавить член, который в формуле (5.77) был обозначен через ϵ_2 . Величина $\epsilon_2 = 1,2/r_s Ry$ есть собственная энергия однородного распределения электронов в s -й сфере, для натрия эта энергия имеет величину 0,30 Ry. Заметим, что ϵ_2 стремится скомпенсировать обменную и корреляционную энергии.

Решение для $k=0$ задачи об одноэлектронном периодическом потенциале в случае натрия дает $\epsilon(k=0) \approx -0,60 Ry$; выполненные расчеты описаны в работах, которые цитируются в гл. 13. По величине эта энергия сравнима с $\epsilon_I = -0,38 Ry$, т. е. с энергией ионизации нейтрального атома натрия. Таким образом, энергия сцепления $\epsilon_{сц}$ металлического натрия (равная энергии, требующейся для разделения кристалла на нейтральные атомы) равна

$$\begin{aligned} \epsilon_{сц} &= -\epsilon_I + \epsilon(k=0) + \epsilon_0 + \epsilon_2 = \\ &= 0,38 - 0,60 - 0,16 + 0,30 = -0,08 Ry = -1,1 эв, \end{aligned} \quad (6.80)$$

т. е. очень близка к экспериментально найденному значению, равному $-1,13 эв$.

Электрон-электронное взаимодействие

Поскольку гамильтониан электрон-электронного взаимодействия имеет недиагональную часть, электрон, рассматриваемый как квазичастица и находящийся, скажем, в состоянии k ,

может оказаться выведенным в результате рассеяния из этого исходного состояния. Средняя длина свободного пробега электрона вблизи поверхности Ферми довольно велика. Сечение рассеяния электрона, находящегося на уровне Ферми электронного газа при температуре T , приближенно описывается формулой

$$\sigma \approx \sigma_0 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2, \quad (6.81)$$

где σ_0 — сечение рассеяния для случая экранированного кулоновского потенциала, а $(k_B T/\epsilon_F)^2$ — статистический множитель, который учитывает, что электрон, служащий мишенью, должен обладать энергией в интервале $2k_B T$ около уровня Ферми, а состояние, в которое он переходит после столкновения, не занято; равным образом конечное состояние падающего электрона должно быть таким, чтобы он мог занять один из свободных уровней. Таким образом, доля доступных для этого процесса состояний равна отношению $(k_B T/\epsilon_F)^2$.

Абрахамс [16] вычислил сечение рассеяния для экранирующего потенциала вида

$$V(r) = \frac{e^2}{r} e^{-r/l} \quad (6.82)$$

путем расчета сдвигов фаз, так как борновское приближение в этом случае не достаточно точно. Для натрия, взяв для l_s величину, найденную Пайнсом, получим $\sigma_0 \approx 17\pi a_H$, где a_H — борровский радиус. Для электрон-электронного рассеяния в натрии при 4°K средняя длина свободного пробега электрона, находящегося на поверхности Ферми, составляет $2,5 \text{ см}$; при 300°K она равна $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Отсюда можно видеть, что рассеяние электрона на других электронах не является сильным. Этот замечательный факт позволяет использовать для описания низлежащих состояний электронного газа приближение квази-частиц.

Другой, относящийся к этому вопросу результат был получен Квином и Ферреллом [17]. Они вычисляли для электронного газа при абсолютном нуле длину свободного пробега добавленного в систему электрона в состоянии \mathbf{k} вне поверхности Ферми ($k > k_F$). Для большой плотности электронов они получили для средней длины свободного пробега Λ выражение

$$\Lambda k_F = \left(\frac{k - k_F}{k_F} \right)^2 \frac{3,98}{r_s^{1/2}}, \quad (6.83)$$

соответствующее предельному случаю высокой плотности. Множитель $(k - k_F)^2/k_F^2$ имеет статистический характер и аналогич-

чен множителю $(k_B T / \epsilon_F)^2$, с которым мы встречались при рассмотрении температурной зависимости сечения рассеяния. При $k \rightarrow k_F$ средняя длина свободного пробега неограниченно возрастает, и это служит одной из причин, по которой мы можем говорить о резкой границе поверхности Ферми в металле; состояние, соответствующее $k = k_F$, оказывается действительно хорошо определенным.

Диэлектрический формализм на языке диаграммной техники

Пользуясь диаграммной техникой, можно наглядно описать наиболее важные члены ряда теории возмущений, вносящие вклад в диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$ электронной ферми-системы при абсолютном нуле. Диаграммы, которые мы будем использовать, называют диаграммами Голдстоуна; эти диаграммы сходны с известными диаграммами Фейнмана.

Пусть в отсутствие возмущений свободный электронный газ описывается гамильтонианом H_0 . В качестве возмущения мы рассмотрим рассеяние на внешнем потенциале $v(\omega, \mathbf{q})$, оператор которого $H'(\omega, \mathbf{q})$ имеет вид

$$\begin{aligned} H'(\omega, \mathbf{q}) &= \int d^3x \Psi^\dagger(\mathbf{x}) v(\omega, \mathbf{q}) e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}) + \text{к. с.} = \\ &= v(\omega, \mathbf{q}) e^{-i\omega t} \sum_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}} \int d^3x \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{x}] + \text{к. с.} = \\ &= v(\omega, \mathbf{q}) e^{-i\omega t} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \text{к. с.} \quad (6.84) \end{aligned}$$

Из этой записи видно, что для краткости эрмитово сопряженные члены не выписаны в явной форме. Так, если бы, например, потенциал $v(\omega, \mathbf{q})$ описывал взаимодействие с ультразвуковыми фононами, то в явной форме были бы приведены лишь те члены, которые относятся к поглощению фонана с волновым вектором \mathbf{q} и энергией ω . Операторы рождения и уничтожения c^+ и c можно, как и в гл. 5, выражать через электронные и дырочные операторы; таким образом, можно будет встретить, например, такие комбинации: $\alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}}$, $\beta_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \beta_{-\mathbf{k}}^+$, $\alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+$, $\beta_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{k}}$. Здесь первая пара операторов описывает рассеяние электрона, вторая — рассеяние дырки, третья — образование пары электрон — дырка, четвертая — рекомбинацию пары электрон — дырка.

Другим типом возмущений будет кулоновское взаимодействие между электронами системы, т. е.

$$V = \sum_{\mathbf{q}}' V(\mathbf{q}) (\rho_{\mathbf{q}}^+ \rho_{\mathbf{q}} - n). \quad (6.85)$$

Это взаимодействие стремится экранировать потенциал $v(\omega, \mathbf{q})$. В дальнейшем мы будем рассматривать лишь линейные относительно потенциала $v(\omega, \mathbf{q})$ члены, однако в кулоновском взаимодействии нас будут интересовать члены всех порядков. Напомним, что оператор $(\rho_{\mathbf{q}}^+ \rho_{\mathbf{q}})$ в (6.85) представляет собой произведение четырех операторов, т. е. содержит комбинации типа

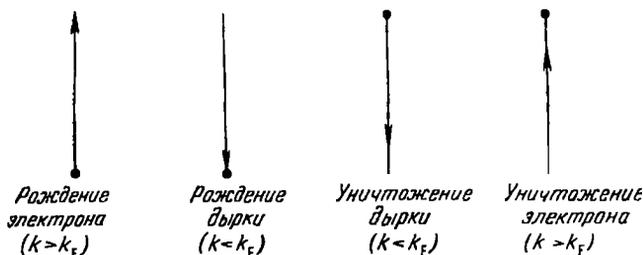


Рис. 6.2. Линии на диаграммах Голдстоуна [19].

Состояние электрона вне ферми-фона описывается стрелкой, направленной вниз; состояние дырки (внутри ферми-фона) — стрелкой, направленной вверх.

$c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}$; если же записать его через операторы α и β , то окажутся возможными уже 16 различных комбинаций.

Далее, мы будем рассматривать процессы рассеяния, вызванные внешним потенциалом $v(\omega, \mathbf{q})$, в котором зависимость от времени имеет вид $\exp(-i\omega t)$, а зависимость от координат — $\exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}$. Итак, мы учитываем в гамильтониане члены возмущения двух типов: внешний потенциал $v(\omega, \mathbf{q})$ и кулоновское взаимодействие между электронами $V(\mathbf{q})$. Мы сохраняем для рассмотрения только линейные по $v(\omega, \mathbf{q})$ члены. При конструировании диаграмм, представляющих члены ряда теории возмущений, относящиеся к электронам и дыркам, мы будем пользоваться графическими обозначениями, приведенными на рис. 6.2. Для фермионов, рассматриваемых как квазичастицы, мы будем пользоваться определениями (5.55) и (5.56), введенными в гл. 5. Тогда переход вследствие рассеяния электронов с волновым вектором $k < k_F$ в состояние вне ферми-фона будет описываться

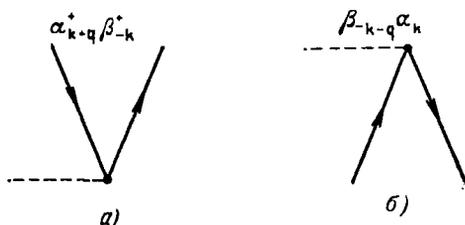


Рис. 6.3. Схема, иллюстрирующая образование (а) и рекомбинацию (б) пары электрон — дырка.

Пунктирные линии описывают взаимодействие.

диаграмм, представляющих члены ряда теории возмущений, относящиеся к электронам и дыркам, мы будем пользоваться графическими обозначениями, приведенными на рис. 6.2. Для фермионов, рассматриваемых как квазичастицы, мы будем пользоваться определениями (5.55) и (5.56), введенными в гл. 5. Тогда переход вследствие рассеяния электронов с волновым вектором $k < k_F$ в состояние вне ферми-фона будет описываться

как образование пары электрон — дырка, что показано на рис. 6.3. Пунктирная линия, заканчивающаяся в вершине, символически описывает взаимодействие, вызывающее процесс, изображенный диаграммой. Процессы рассеяния электрона на электроне и дырки на дырке в наинищем порядке теории возмущений изображаются диаграммами на рис. 6.4.

Из проведенного выше аналитического рассмотрения задачи об электронном газе мы знаем, что экранирование играет важную роль в ослаблении эффектов, обусловленных наличием внешнего потенциала $v(\omega, \mathbf{q})$. При расчетах по теории возмущений экранирование можно учесть в высших порядках, вычисляя реакцию электронного газа на внешний потенциал. Хотя при этом мы берем лишь линейные по $v(\omega, \mathbf{q})$ члены, но по межэлектронному кулоновскому взаимодействию $V(\mathbf{q})$ учитываются члены всех высших порядков.

Уместно поставить вопрос о величине матричного элемента оператора U , определенного в гл. 1 выражением (1.55)

$$U(0, -\infty) = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n V(t_1) V(t_2) \dots V(t_n). \quad (6.86)$$

В качестве примера мы рассмотрим матричный элемент, определяемый волновой функцией $|i\rangle$ невозмущенной системы (один электрон в состоянии \mathbf{k}_i вне заполненного ферми-фона) и волновой функцией $|f\rangle$ (один электрон в состоянии \mathbf{k}_f вне заполненного ферми-фона). В низшем порядке, согласно (1.63), имеем

$$\langle f | U_1(0, -\infty) | i \rangle = - \frac{\langle f | v(\omega, \mathbf{q}) | i \rangle}{\epsilon_f - \epsilon_i - \omega - is} \Delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{q}). \quad (6.87)$$

Для процесса электрон-электронного рассеяния можно кратко написать

$$U_{eee}(0, -\infty) = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{v(\omega, \mathbf{q})}{\epsilon_f - \epsilon_i - \omega - is} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}}, \quad (6.88)$$

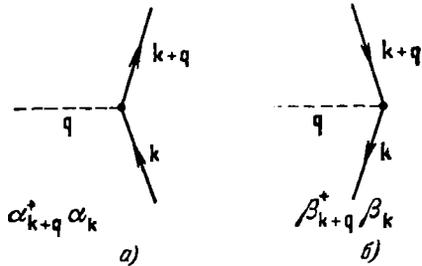


Рис. 6.4. Процессы рассеяния на внешнем потенциале $v(\omega, \mathbf{q})$ в наинищем порядке теории возмущений.

a — электрон — электрон; *b* — дырка — дырка.

где индекс ee как раз и указывает тип рассеяния. Эта часть представлена графически диаграммой на рис. 6.4, *a*. Далее мы рассмотрим член второго порядка $U_{2ee}(0, -\infty)$ взяв его в виде (1.64). Члены, линейные относительно $v(\omega, \mathbf{q})$, имеют вид

$$\begin{aligned} \langle f | U_{2ee} | i \rangle = & (-i)^2 \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \times \\ & \times \left[\sum_n \langle f | v(\omega, \mathbf{q}) | n \rangle \exp[i(\epsilon_f - \epsilon_n - \omega - is)t_1] \times \right. \\ & \times \langle n | V(\mathbf{q}') | i \rangle \exp[i(\epsilon_n - \epsilon_i - is)t_2] + \sum_m \langle f | V(\mathbf{q}') | m \rangle \times \\ & \left. \times \exp[i(\epsilon_f - \epsilon_m - is)t_1] \langle m | v(\omega, \mathbf{q}) | i \rangle \exp[i(\epsilon_m - \epsilon_i - \omega - is)t_2] \right]. \end{aligned} \quad (6.89)$$

Эти члены соответствуют произведению в выражении $(V+v)^2$. Выписывая (6.86), мы не оговорили ограничений, накладываемых на промежуточное и конечное состояния требованием сохранения величины волнового вектора. Эти ограничения можно без труда ввести. Предположим, как и ранее, что в состоянии $|i\rangle$ вне заполненного ферми-фона имеется лишь один электрон с волновым вектором \mathbf{k}_i .

I. Прежде всего рассмотрим случай, когда в выражении для кулоновского взаимодействия $\mathbf{q}'=0$. В частности, если мы имеем дело с электронным газом, $V(0)=0$, и член с $\mathbf{q}'=0$ отсутствует, однако для взаимодействий более общего вида он может существовать. Тогда имеется две возможности. Для $V(0)$ состояние $|n\rangle$ в (6.89) может быть отождествлено с состоянием $|i\rangle$. В теории вторичного квантования это соответствует операторам для $V(0)$ вида

$$\sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}_i}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i} \beta_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^+,$$

т. е. обмен импульсами отсутствует; дырка, возникшая в ферми-фоне при некотором \mathbf{k} , аннигилирует в том же процессе. Этот член представлен графически диаграммой на рис. 6.5, *a*. Другие возможные операторы для $V(0)$ имеют вид

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \beta_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}'}^+ \beta_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}'}^+.$$

В этом случае, как показывает диаграмма на рис. 6.5, *b*, создаются две дырки с \mathbf{k} и \mathbf{k}' , которые затем аннигилируют.

II. При $\mathbf{q}' \neq 0$ кулоновское взаимодействие может привести к рассеянию падающего электрона, переведя его из состояния

с волновым вектором \mathbf{k}_i в состояние с волновым вектором \mathbf{k}_f , равным $\mathbf{k}_i + \mathbf{q}$. Этот процесс будет сопровождаться возникно-

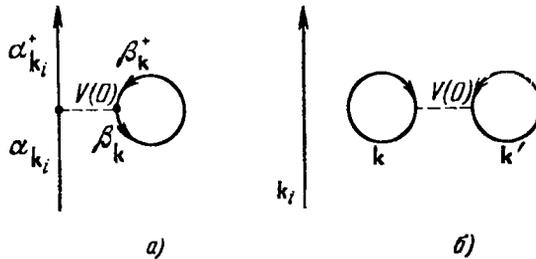


Рис. 6.5. Процессы рассеяния с нулевым волновым вектором.

Ни один из процессов не влияет на рассеяние, хотя процессы *a* изменят энергию добавленного в систему электрона в состоянии \mathbf{k}_i , а процессы *b* вносят вклад в энергию ферми-фона.

веннем пары электрон — дырка, что описывается операторами вида

$$\sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i}$$

Диаграмма, соответствующая этому процессу, приведена на рис. 6.6, *a*. За образованием пары электрон — дырка следует ее аннигиляция вследствие взаимодействия с внешним потенциалом возмущения $v(\omega, \mathbf{q})$. Аннигиляция описывается произведением операторов $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \beta_{-\mathbf{k}}$, где наличие \mathbf{q} вызвано экспоненциальной зависимостью $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}$, содержащейся в потенциале $v(\omega, \mathbf{q})$. Но аннигиляцию испытывает именно та пара, которая до того возникла, и поэтому волновой вектор \mathbf{q}' должен быть равен \mathbf{q} . Таким образом, процесс рассеяния $\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_i + \mathbf{q}$ в случае непрямого процесса, показанного на рис. 6.6, *a*, будет точно таким же, как и для прямого процесса, показанного на рис. 6.4, *a*. Полностью процесс рассеяния описывается оператором

$$\sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \beta_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i}$$

Если описывать этот процесс произведением $v(t_1)V(t_2)$ в надлежащей временной последовательности, то, взяв по t_2 интеграл того же типа, что и в выражении (6.89), получим

$$\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{-\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}_i+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_i} - i\delta} \tag{6.90}$$

Однако следующее интегрирование по t_1 обеспечивает сохранение полной энергии, т. е. $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}_i+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$, и поэтому (6.90) можно

переписать в виде

$$\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{-\mathbf{k}} + \omega - i\delta}. \quad (6.91)$$

Легко показать, что волновой вектор $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ должен относиться к электрону, а $-\mathbf{k}$ — к дырке, переписав еще раз (6.91) в виде

$$\frac{f_o(\varepsilon_{\mathbf{k}}) [1 - f_o(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})]}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{-\mathbf{k}} + \omega - i\delta}, \quad (6.92)$$

где f_o — функции распределения чисел заполнения в невозмущенном основном состоянии.

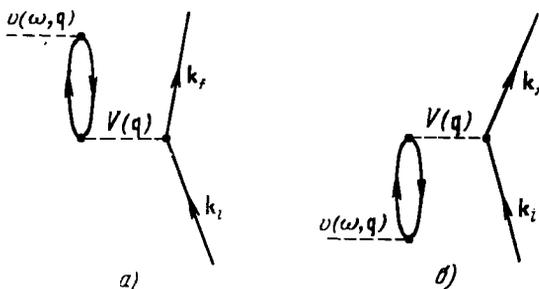


Рис. 6.6. Процессы электронного рассеяния с образованием пары электрон — дырка в промежуточном состоянии.

a — процесс, описываемый оператором

$$\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \beta_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i},$$

б — процесс, описываемый оператором

$$\alpha_{\mathbf{k}_i+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i} \beta_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \beta_{-\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+.$$

Процесс, изображаемый диаграммой на рис. 6.6, б, соответствует оператору

$$\sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}_i+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_i} \beta_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \beta_{-\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+,$$

или во временной последовательности — произведению $V(t_1)v(t_2)$, и поэтому интегрирование по t_2 дает

$$\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{-\mathbf{k}} - \omega - i\delta} \rightarrow \frac{f_o(\varepsilon_{-\mathbf{k}}) [1 - f_o(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{-\mathbf{k}} - \omega - i\delta}. \quad (6.93)$$

Учтем далее, что $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{-\mathbf{k}}$. Поскольку \mathbf{k} здесь немой индекс, то в (6.92) его можно заменить на $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и переписать (6.92) в

форме

$$\frac{f_o(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) [1 - f_o(\epsilon_{\mathbf{k}})]}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega - i\delta}. \quad (6.94)$$

При $s=0$ результат интегрирования по t_2 для суммы двух процессов, изображенных на рис. 6.6, можно, используя (6.93) и (6.94), записать в следующем виде:

$$M(\omega, \mathbf{q}) = \sum \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \omega} \{ f_o(\epsilon_{\mathbf{k}}) [1 - f_o(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})] - f_o(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) [1 - f_o(\epsilon_{\mathbf{k}})] \}. \quad (6.95)$$

III. Процессы рассеяния еще двух типов показаны на рис. 6.7. В обоих происходит обмен электронами. На диаграмме,

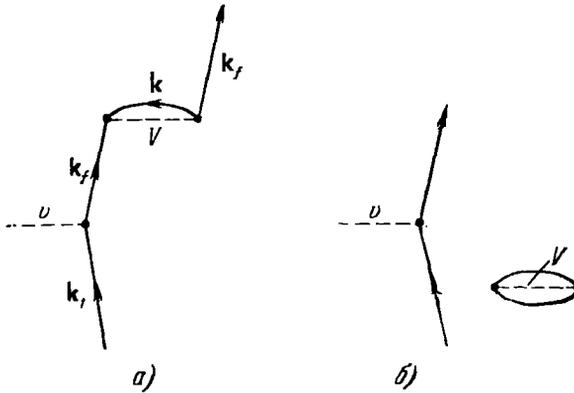


Рис. 6.7. Диаграммы процессов обмена.

приведенной на рис. 6.7, а, кулоновское взаимодействие представлено операторами

$$a_{\mathbf{k}_f}^+ \beta_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}_i},$$

описывающими рассеяние электрона в состоянии \mathbf{k}_f в результате взаимодействия с электроном ферми-фона (обмен). В случае, изображаемом на рис. 6.7, б, кулоновское взаимодействие создает пару электрон — дырка в одной вершине, тогда как в другой вершине оно же ведет к ее аннигиляции.

Процесс, изображенный диаграммами на рис. 6.6, представляет особый интерес, так как все изменения изображенных там импульсов одинаковы и в силу соображений, высказанных в приложении (в конце книги) о циклических (кольцевых) диаграммах для энергии, такие диаграммы должны быть основным

типом диаграмм для процессов рассеяния при больших значениях электронной плотности. В третьем порядке (первым по v и одновременно вторым по V) диаграммы, аналогичные рис. 6.6, приведены на рис. 6.8. О таких диаграммах говорят, что они

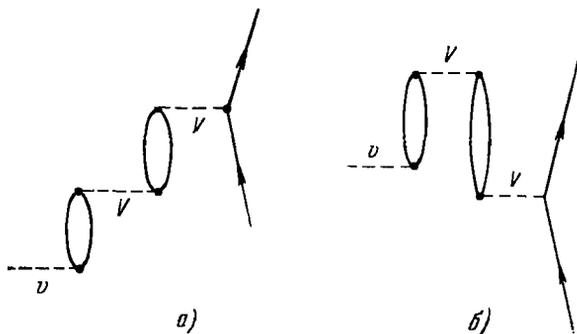


Рис. 6.8. Две диаграммы из последовательности, состоящей из 3! диаграмм, для поляризационных петель в третьем порядке.

Во всех вершинах обменное изменение импульса должно быть одинаковым.

содержат *поляризационные петли*. Примеры диаграмм, описывающих некоторые другие процессы рассеяния в третьем порядке показаны на рис. 6.9; эти процессы не относятся к процессам, описываемым чисто поляризационными петлями.

Последовательность диаграмм (во всех порядках), содержащих только поляризационные петли, может быть записана в виде ряда. В случае электрон-электронного рассеяния первый член такого ряда изображается диаграммой на рис. 6.4, а, второй член — диаграммами на рис. 6.6, третий — диаграммами на рис. 6.8. Если, соблюдая должную аккуратность, обобщить эти результаты, то последовательность диаграмм с поляризационными петлями после должного учета знаков членов и числовых коэффициентов можно записать в виде следующего ряда:

$$v(\omega, \mathbf{q}) \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} [1 - VM + (VM)^2 - (VM)^3 + \dots], \quad (6.96)$$

где $M(\omega, \mathbf{q})$ определяется выражением (6.95). Суммирование этого ряда даст для эффективного потенциала выражение

$$v_{\text{эфф}}(\omega, \mathbf{q}) = v(\omega, \mathbf{q}) \frac{1}{1 + V(\mathbf{q})M(\omega, \mathbf{q})}. \quad (6.97)$$

Диэлектрическая проницаемость определяется, как известно, отношением

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) = \frac{v(\omega, \mathbf{q})}{v_{\text{эфф}}(\omega, \mathbf{q})} \quad (6.98)$$

и, следовательно, для $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$ получим

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) = 1 + V(\mathbf{q})M(\omega, \mathbf{q}), \quad (6.99)$$

что полностью соответствует результату (6.23), полученному методом самосогласованного поля. Мы видим, что в данном вопросе метод самосогласованного поля (так же, как и приближение хаотических фаз) эквивалентен диаграммному методу до тех пор, пока при вычислении диэлектрической проницаемости

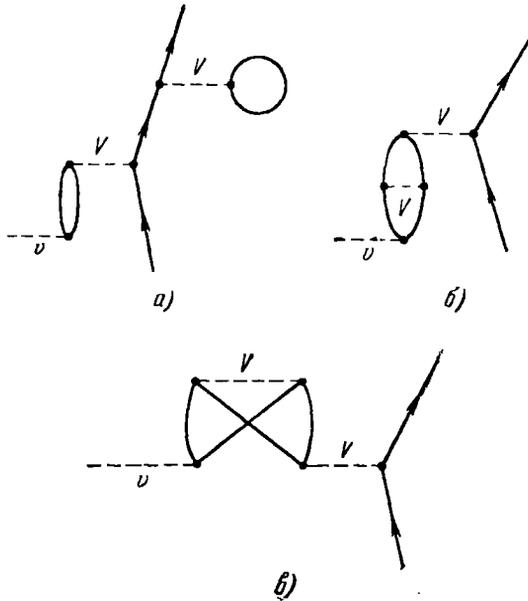


Рис. 6.9. Диаграммы, описывающие некоторые возможные процессы рассеяния в третьем порядке.

(т. е. эффективного потенциала) учитываются только те члены взаимодействия в разложении матрицы U , которые описываются диаграммами с поляризационными петлями. Эффективное, или экранированное, взаимодействие в диаграммном методе обычно изображают двойными волнистыми линиями, соединяющими вершины, а пунктирные линии по-прежнему описывают «чистое», т. е. не экранированное взаимодействие.

Теорема о связанных диаграммах. *Любой участок диаграммы, который не связан с остальной ее частью и не имеет внешних линий, ведущих наружу или внутрь диаграммы, называется несвязной частью. Диаграмма, не содержащая несвязных частей,*

называется *связной диаграммой*. Согласно этим определениям диаграммы, изображенные на рис. 6.3; 6.4; 6.5, *а*; 6.6; 6.7, *а*; 6.8 и 6.9, являются связными. Несвязные их части имеются только на диаграммах, приведенных на рис. 6.5, *б* и 6.7, *б*. Получим теперь знаменитую теорему о связных диаграммах теории возмущений. Для этого мы воспользуемся приближенным методом, развитым в гл. I при изложении теории возмущений, зависящих от времени.

Временная последовательность элементов любой диаграммы отражена в расположении ее связных и несвязных частей и, следовательно, влияет на области и последовательность интегрирований в выражении для $U\Phi_0$. Рассмотрим все диаграммы, содержащие несвязные части и отличающиеся друг от друга лишь тем, что «место» включения взаимодействия в несвязных частях располагается в диаграмме по-разному относительно остальной ее части. Однако внутри самих связных и несвязных частей последовательность включения взаимодействий считается фиксированной. Пусть времена включения взаимодействий в несвязных частях обозначены через t_1, t_2, \dots, t_n (причем $0 > t_1 > t_2 > \dots > t_n$), а времена включения взаимодействий в связных частях — через t'_1, t'_2, \dots, t'_m (причем $0 > t'_1 > t'_2 > \dots > t'_m$). Сумма членов, соответствующих всем этим диаграммам, или всем различным относительным расположениям связных и несвязных частей, получается путем последовательного выполнения всех интегрирований по времени с учетом одного лишь ограничения $0 > t_1 > t_2 > \dots > t_n$ и $0 > t'_1 > t'_2 > \dots > t'_m$. Эта сумма, следовательно, равна произведению выражений, полученных по отдельности, от обеих (связных и несвязных) частей. Это позволяет рассматривать члены, относящиеся к несвязным частям, как некие множители. Тогда

$$U|0\rangle = (\Sigma \text{ членов от несвязных частей}) \times (\Sigma \text{ членов от связных частей}).$$

Если же мы учтем условие нормировки знаменателя

$$\langle 0|U|0\rangle = (\Sigma \text{ членов от несвязных частей})$$

(это условие выполняется, так как для диагональных элементов внешние линии дадут нуль), то получим, что

$$|0\rangle = \Sigma \text{ членов от связных частей}.$$

Теперь выполним интегрирования по времени в явном виде:

$$|0\rangle = U|0\rangle = \sum_n (-i)^n \int_{-\infty}^0 dt_1 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n e^{iH_0 t_n} V e^{-iH_0 t_n} e^{st_n} |0\rangle =$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_n (-i)^n \int_{-\infty}^0 dt_1 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp [i(H_0 - E_0)t_n + st_n] V |0\rangle = \\
 &= \sum_n (-i)^n \int \dots \frac{\exp [i(H_0 - E_0)t_{n-1} + st_{n-1}]}{-i(E_0 - H_0 + is)} V |0\rangle = \\
 &= \sum_n (-i)^{n-1} \int \dots \int_{-\infty}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \exp [iH_0 t_{n-1}] V \exp [-iH_0 t_{n-1}] \times \\
 &\quad \times \frac{\exp [i(H_0 - E_0)t_{n-1} + st_{n-1}]}{E_0 - H_0 + is} V |0\rangle = \sum_n (-i)^{n-1} \times \\
 &\quad \times \int \dots \int_{-\infty}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \exp [i(H_0 - E_0 + 2is)t_{n-1}] V \frac{1}{E_0 - H_0 + is} V |0\rangle.
 \end{aligned} \tag{6.100}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
 |0\rangle = \lim_{s \rightarrow +0} \sum_L \frac{1}{E_0 - H_0 + ins} V \frac{1}{E_0 - H_0 + i(n-1)s} V \dots \\
 \dots \frac{1}{E_0 - H_0 + is} V |0\rangle,
 \end{aligned} \tag{6.101}$$

где индекс L означает, что сумма берется *только по связным диаграммам*. Тогда можно записать точный результат в виде

$$\boxed{|0\rangle = \sum_L \left(\frac{1}{E_0 - H_0} V \right)^n |0\rangle.} \tag{6.102}$$

Точное выражение для энергетического сдвига ΔE определяется формулой (1.45), т. е.

$$\boxed{\Delta E = \sum_{L_1} \langle 0 | V \left(\frac{1}{E_0 - H_0} V \right)^n | 0 \rangle,} \tag{6.103}$$

где вклады в сумму вносят лишь связные диаграммы без каких-либо внешних линий. Знаменатель $\langle 0|0\rangle$ нормирован и равен единице. *Итак, связная диаграмма — это диаграмма, которая не имеет никаких внешних линий, но обладает тем свойством, что в ней можно непрерывным образом «пройти» по всем линиям, как, например, в случае диаграмм, приведенных.*

на рис. 6.10, *а* и *б*. Выражения (6.102) и (6.103) представляют собой ряды из членов, расположенных в последовательности, соответствующей порядкам теории возмущений (цепочка связанных диаграмм). Другой способ вывода этих выражений приведен в работе Блоха [20].

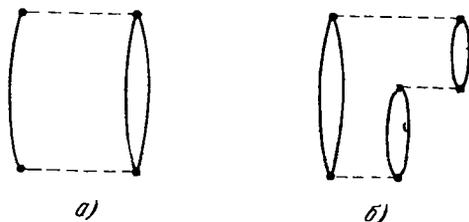


Рис. 6.10. Примеры связанных диаграмм.

В качестве тривиального примера рассмотрим гамильтониан системы бозонов $H = \varepsilon a^+ a + \eta (a + a^+)$, где $\varepsilon a^+ a = H_0$. Единственная связанная диаграмма получается при разложении выражения

$$\langle 0 | \eta a | 1 \rangle \langle 1 | \frac{1}{-H_0} | 1 \rangle \langle 1 | \eta a^+ | 0 \rangle, \quad (6.104)$$

которое описывает образование бозона и его последующее исчезновение. При этом

$$\Delta E = -\eta^2/\varepsilon \quad (6.105)$$

представляет собой точное выражение для сдвига основного уровня.

ЗАДАЧИ

6.1. Пользуясь выражением (6.47), вычислить диэлектрическую проницаемость электронного газа в приближении Хартри. Прежде всего следует показать, что

$$\frac{1}{\epsilon_H(0, q)} - 1 = -\frac{32\pi e^2 m}{(2\pi)^6 q^2} \int_{k' < k_F} \int_{k' > k_F} d^3 k d^3 k' | \langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} | \mathbf{k}' \rangle |^2 \mathcal{P} \frac{1}{k'^2 - k^2}, \quad (6.106)$$

где \mathcal{P} — символ главного значения. Оценка значений интегралов покажет, что

$$\frac{1}{\epsilon_H(0, q)} - 1 = -\frac{k_s^2}{2q^2} g(q), \quad (6.107)$$

где $k_s = 6\pi n e^2 / \epsilon_F$, а

$$g(q) = 1 + \frac{k_F}{q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right|. \quad (6.108)$$

Указание. При оценке интегралов сначала надо установить, что

$$\int_{\substack{k < k_F \\ k > k_F}} d^3k d^3k' \delta(k' + q - k) \mathcal{P} \frac{1}{k'^2 - k^2} = 0. \quad (6.109)$$

Тогда искомым интеграл равен интегралу от той же функции, взятому по области значений $k < k_F$, но по *всем значениям* k' . Легко показать, что, вводя дельта-функцию, мы сразу найдем интеграл

$$\int_{k < k_F} d^3k \frac{1}{(k - q)^2 - k^2}. \quad (6.110)$$

6.2. а. Показать, что во втором порядке энергия возмущения основного состояния системы всегда отрицательна. Следовательно, если член потенциальной энергии в гамильтониане имеет вид λV , где λ — константа связи, то производная $\partial^2 E_g / \partial \lambda^2$ отрицательна. Здесь E_g — энергия основного состояния.

б. Показать далее, что $\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \lambda} \leq 0$. Этот результат Феррелл [21] использовал в качестве критерия при экстраполяции выражений для энергии корреляции электронного газа.

6.3. Пусть плотность пробного заряда описывается функцией

$$e r_{\mathbf{q}} (\exp[-i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})] + \exp[i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})]). \quad (6.111)$$

Показать, что в низшем порядке теории возмущений, зависящих от времени, изменение энергии электронного газа, обусловленное внесением пробного заряда, определяется выражением

$$\frac{dW}{dt} = 2\pi\omega \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} \right)^2 r_{\mathbf{q}}^2 |\langle n | \rho_{\mathbf{q}} | 0 \rangle|^2 [\delta(\omega_{n0} - \omega) - \delta(\omega_{n0} + \omega)]. \quad (6.112)$$

Сопоставляя это выражение с (6.49), получим

$$\frac{dW}{dt} = - \frac{8\pi e^2}{q^2} \omega r_{\mathbf{q}}^2 \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} \right). \quad (6.113)$$

6.4. Рассмотрим уравнение движения свободного электронного газа, частота релаксации которого η :

$$\ddot{x} + \eta \dot{x} = \frac{eE}{m}. \quad (6.114)$$

Показать, что поляризуемость

$$\alpha(\omega, 0) = \frac{ne x}{E} = - \frac{ne^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + i\eta\omega}, \quad (6.115)$$

и при ω , близких к ω_p , справедливо выражение

$$\frac{1}{\epsilon(\omega, 0)} \approx \frac{1}{2} \frac{\omega + i\eta}{\omega - \omega_p + \frac{1}{2} i\eta}. \quad (6.116)$$

Показать также, что

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) = -\omega \rho \delta(\omega - \omega_p). \quad (6.117)$$

Если для вычисления (6.52) использован только этот полюс, то показать, что

$$E_{\text{взаим}} = \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2} \omega_p - \frac{2\pi n e^2}{q^2} \right). \quad (6.118)$$

Обратить внимание на вклад собственных нулевых плазменных колебаний в энергию основного состояния.

6.5. Пусть в единичном объеме

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i},$$

а гамильтониан имеет вид

$$H_0 = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{x}_i) \right].$$

Показать, что

$$\text{а) } [H_0, \rho_{\mathbf{q}}] = - \sum_i \frac{1}{m} \mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \right) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i}; \quad (6.119)$$

$$\text{б) } [[H_0, \rho_{\mathbf{q}}], \rho_{-\mathbf{q}}] = - \frac{n}{m} q^2; \quad (6.120)$$

в) в представлении, в котором H_0 диагонально, справедливо соотношение

$$\sum_m \omega_{m0} \{ |\langle 0 | \rho_{\mathbf{q}} | m \rangle|^2 + |\langle 0 | \rho_{-\mathbf{q}} | m \rangle|^2 \} = \frac{n}{m} q^2. \quad (6.121)$$

Этот результат представляет собой установленное Нозьером и Пайнсом правило продольных f -сумм [22]. Обычно можно написать

$$|\langle 0 | \rho_{\mathbf{q}} | m \rangle|^2 = |\langle 0 | \rho_{-\mathbf{q}} | m \rangle|^2.$$

Установить, при каких условиях справедливо это равенство.

6.6. Пользуясь (6.47) в предельном случае $\omega \gg \omega_{p0}$ и пользуясь правилом сумм Нозьера и Пайнса, показать, что

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) \approx 1 - \frac{4\pi n e^2}{m\omega^2}. \quad (6.122)$$

6.7. Пользуясь решением задачи 6.5, показать, что

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} \right) = -\frac{\pi \omega_p^2}{2}. \quad (6.123)$$

6.8. Зная, что $\epsilon \equiv 4\pi i\sigma/\omega$, показать справедливость соотношения

$$\int_0^{\infty} d\omega \sigma_1(\omega, \mathbf{q}) = \frac{1}{8} \omega_p^2 \quad (6.124)$$

где $\sigma = \sigma_1 - i\sigma_2$. Этот результат представляет собой важное правило сумм. Его применение к переходу в сверхпроводящее состояние обсуждается в работах [23, 24]. Доказательство весьма просто. Принцип причинности требует, чтобы ϵ как функция ω была аналитической в верхней полуплоскости ω . Далее из (6.47) следует, что на вещественной оси $\omega\epsilon_1$ есть четная, а $\omega\epsilon_2$ — нечетная функция ω . Рассмотреть контурный интеграл, взяв область от $-\infty$ до $+\infty$ на вещественной оси и дополнив ее полуокружностью на ∞ в верхней полуплоскости, используя результат задачи 6.6 (асимптотическое выражение для ϵ).

6.9. Пользуясь динамическим структурным фактором в том виде, как он определен выражением (6.64), показать, что для системы N частиц справедливо соотношение

$$\int_0^{\infty} d\omega \mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q}) = N \mathfrak{S}(\mathbf{q}). \quad (6.125)$$

Полученная таким путем величина $\mathfrak{S}(\mathbf{q})$ известна под названием структурного фактора для жидкости и равна фурье-образу парной функции корреляции

$$\rho(\mathbf{x}) = N^{-1} \langle 0 | \rho^+(\mathbf{0}) \rho(\mathbf{x}) | 0 \rangle, \quad (6.126)$$

$$\mathfrak{S}(\mathbf{q}) = N^{-1} \langle 0 | \rho_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}^+ | 0 \rangle = \int d^3x \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}. \quad (6.127)$$

6.10. Используя решение задачи 6.5, в), показать, что

$$\int_0^{\infty} d\omega \cdot \omega \mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q}) = \frac{Nq^2}{2m}, \quad (6.128)$$

где m — масса частицы. Предполагалось, что $\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{q}) = \mathfrak{S}(\omega, -\mathbf{q})$.

6.11. В циклических (кольцевых) диаграммах (см. приложение в конце книги) мы имеем дело со связанными событиями, описываемыми операторами

$$A_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{q}) = \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+; \quad A_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \beta_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \quad (6.129)$$

где α, α^+ — электронные, а β, β^+ — дырочные операторы.

Показать, что

$$[A_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{q}), A_{\mathbf{k}'}^+(q')] = 0, \quad (6.130)$$

и

$$\begin{aligned} [A_{\mathbf{k}}(q), A_{\mathbf{k}'}^+(q')] &= \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}'+\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \\ &\quad - \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}'+\mathbf{q}'} \beta_{-\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}'} \approx \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}, \end{aligned} \quad (6.131)$$

поскольку в невозмущенном вакуумном состоянии электронное и дырочное числа заполнений равны нулю. Заметим, что в этом приближении для операторов A, A^+ справедливы те же перестановочные соотношения, что и для бозонных операторов, поскольку пара электрон — дырка ведет себя, как бозон.

Литература

1. Car W. J., Phys. Rev. **122**, 1437 (1961).
2. Ehrenreich H., Cohen M. N., Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
3. Goldstone J., Gottfried K., Nuovo Cimento **13**, 849 (1959).
4. Пайнс Д., Проблема многих тел, ИЛ, 1963.
5. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
6. Pines D. в сб. «Solid State Physics», vol. 1, N. Y., 1955.
7. Sawada K., Phys. Rev. **106**, 372 (1957).
8. Steinman W., Phys. Rev. Letts **5**, 470 (1960); Z. Phys. **163**, 92 (1961).
9. Brown R. W., Wessel P., Grounson E. P., Phys. Rev. Letts **5**, 472 (1960).
10. Ferrell R. A., Phys. Rev. **111**, 1214 (1958).
11. Шнфф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1959.
12. Nozières P., Pines D., Nuovo Cimento **9**, 470 (1958).
13. Van Hove, Phys. Rev. **95**, 249 (1954).
14. Woll E. J., Kohn W., Phys. Rev. **126**, 1693 (1962).
15. Nozières P., Pines D., Phys. Rev. **111**, 442 (1958).
16. Abrahams E., Phys. Rev. **95**, 839 (1954).
17. Quinn J. J., Ferrell R. A., Phys. Rev. **112**, 812 (1958).
18. Langer J. S., Vosko S. H., J. Phys. Chem. Solids **12**, 196 (1960).
19. Goldstone J., Proc. Roy. Soc. **A239**, 268 (1957).
20. Bloch C., Nuclear Phys. **7**, 451 (1958).
21. Ferrell R. A., Phys. Rev. Letts **1**, 444 (1958).
22. Nozières P., Pines D., Phys. Rev. **109**, 741 (1958).
23. Ferrell R. A., Glover R. E., III, Phys. Rev. **109**, 1398 (1958).
24. Tinkham M., Ferrell R. A., Phys. Rev. Letts **2**, 331 (1959).

Полярны и электрон-фононное взаимодействие

Электроны проводимости различными путями «ощущают» любое нарушение у идеальной периодической решетки положительных ионных остовов. На электроны проводимости оказывают влияние даже нулевые колебания решетки (фононы при абсолютном нуле температуры). Результатом этой связи между электронами и фононами является ряд эффектов, главные из которых мы перечисляем ниже.

а. Рассеяние электронов на фононах, приводящее к переходам электронов из одного состояния (с волновым вектором \mathbf{k}) в другое (с волновым вектором \mathbf{k}'). Этот процесс лежит в основе явления электрического сопротивления.

б. Взаимодействие электронов проводимости с фононами вызывает поглощение (или испускание) фононов. Этот процесс является основной причиной затухания ультразвуковых волн в металлах.

в. Это взаимодействие приводит к притяжению между двумя электронами, что играет существенную роль в явлении сверхпроводимости и обусловлено виртуальным испусканием и поглощением фонона.

г. С электронами, в силу их взаимодействия с фононами, всегда связано некоторое поле поляризации решетки. Составная квазичастица — электрон плюс фононное поле — называется *поляроном*. Эффективная масса полярона больше, чем эффективная масса электрона в невозмущенной решетке.

В настоящей главе мы рассмотрим некоторые важные аспекты электрон-фононного взаимодействия, останавливаясь на тех характерных особенностях, которые можно изложить без длинных и подробных расчетов.

Взаимодействие, описываемое потенциалом деформации. Электрон-фононное взаимодействие в ковалентных кристаллах часто можно считать относительно слабым, и когда в полупроводнике концентрация носителей заряда мала, допустимо пренебречь экранирующими эффектами, обусловленными взаимо-

действием носителей между собой. В этой ситуации можно воспользоваться предложенным Бардином и Шокли методом потенциала деформации, пригодным для длинноволновых фононов.

Предположим, что в недеформированном кубическом ковалентном кристалле рассматриваемая электронная энергетическая зона не вырождена и имеет сферическую форму, описываемую выражением

$$\varepsilon_0(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2m^*}, \quad (7.1)$$

где m^* — эффективная масса электрона проводимости.

Пусть теперь произошла небольшая однородная статическая деформация, описываемая тензором деформации с компонентами $e_{\mu\nu}$. В результате такого возмущения поверхность энергии изменится; вид ее в принципе можно вычислить, и мы получим

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) + C_{\mu\nu}e_{\mu\nu} + C'_{\mu\nu}k_\mu k_\nu e_{\mu\nu} + \dots, \quad (7.2)$$

где сохранены лишь главные члены. В случае полупроводника представляющие интерес значения \mathbf{k} обычно малы и член с $C'_{\mu\nu}$ можно не учитывать. Если энергетическая поверхность кристалла в недеформированном состоянии имеет вид сферы, то после деформации $\varepsilon(\mathbf{k})$ не может быть нечетной функцией сдвиговых компонент тензора деформаций. Следовательно, для всех $\mu \neq \nu$ нужно считать $C_{\mu\nu} = 0$. Тогда для малых k имеем

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \varepsilon_0(\mathbf{k}) + C_1 \Delta, \quad (7.3)$$

где Δ — относительное изменение объема. Здесь $C_1 = d\varepsilon(0)/d\Delta$ — константа, которая может быть определена при помощи измерений под давлением. Обобщение этого результата на несферические энергетические поверхности рассмотрено в работе Брукса [1] и других авторов. Было установлено, что в выражение (7.3) надо добавить член, содержащий компоненты сдвиговых деформаций, в виде

$$C_2 \left(\hat{k}_\mu \hat{k}_\nu e_{\mu\nu} - \frac{1}{3} \Delta \right), \quad (7.4)$$

где \hat{k}_i — компоненты единичного вектора $\hat{\mathbf{k}}$ в направлении \mathbf{k} . Коэффициент C_2 обращается в нуль только для сферической энергетической поверхности. Значения $|C_1|$ и $|C_2|$ для краев зоны проводимости в кремнии и германии равны по порядку величины 10 эв.

Легко показать, что для свободного электронного газа константа C_1 равна $-\frac{2}{3}\varepsilon_F$, где ε_F — энергия Ферми. На

поверхности Ферми кинетическая энергия (на 1 электрон) равна

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{\Omega} \right)^{2/3}, \quad (7.5)$$

где N — число электронов в объеме Ω . Таким образом,

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon_F} = -\frac{2\delta\Omega}{3\Omega} = -\frac{2}{3}\Delta, \quad (7.6)$$

или

$$\varepsilon(k_F) = \varepsilon_0(k_F) - \frac{2}{3}\varepsilon_0(k_F)\Delta. \quad (7.7)$$

Отсюда следует, что электроны движутся так, чтобы каждая часть кристалла была электрически нейтральной. Это соблюдается при квазистатических возмущениях, длины волн которых велики по сравнению с длиной экранирования (см. гл. 6).

Допустим, что для акустических длинноволновых фононов соотношение (7.3) можно обобщить и записать в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{x}) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) + C_1\Delta(\mathbf{x}) \quad (7.8)$$

и что такое же обобщение можно распространить и на член (7.4). Вполне очевидно, что к оптическим фононам описанный подход неприменим; во-первых, потому, что относительное изменение объема связано только с акустическими фононами, а во-вторых, потому, что мы не учитывали дальнедействующие электростатические потенциалы, которые возникают при деформациях, обусловленных продольными оптическими фононами.

В борновском приближении мы имеем дело с матричными элементами оператора $C_1\Delta(\mathbf{x})$, построенными с невозмущенными одноэлектронными блоховскими функциями $|\mathbf{k}\rangle$ и $|\mathbf{k}'\rangle$ вида

$$|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}),$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ — периодические функции с периодом решетки (см. гл. 9). Используя разложение оператора «расширения» (см. (2.84)) в ряд по фононным операторам, получим

$$\begin{aligned} H' &= \int d^3x \Psi^\dagger(\mathbf{x}) C_1\Delta(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | C_1\Delta | \mathbf{k} \rangle = \\ &= iC_1 \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} (2\rho\omega_{\mathbf{q}})^{1/2} |\mathbf{q}| \left(a_{\mathbf{q}} \int d^3x u_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{x}] - \right. \\ &\quad \left. - a_{\mathbf{q}}^\dagger \int d^3x u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{x}] \right), \quad (7.9) \end{aligned}$$

где

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (7.10)$$

а операторы $a_{\mathbf{q}}^+$, $a_{\mathbf{q}}$ описывают продольные фононы с волновым вектором \mathbf{q} . Произведение $u_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ представляет периодические части блоховских функций и поэтому само обладает периодом решетки. Вследствие этого интегралы в (7.9) не обращаются в нуль только тогда, когда

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} &= 0, \\ \mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} &= \mathbf{G} - \text{вектор обратной решетки.} \end{aligned} \right\} \quad (7.11)$$

Первый случай ($\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = 0$) возможен только для плоских волн, так как для них функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ — константы. В случае полупроводников при низких температурах случай $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = 0$ возможен только для энергетически допустимых процессов. Если

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = 0, \quad (7.12)$$

то говорят о *нормальных* процессах рассеяния, или N -процессах. Если же

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = \mathbf{G}, \quad (7.13)$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки, то процессы рассеяния называют процессами *переброса* или U -процессами. Отнесение процесса рассеяния к категории N -процессов или U -процессов зависит от выбора бриллюэновской зоны. Под словами «вектор обратной решетки» всегда подразумевают вектор, соединяющий два узла в обратной решетке.

Ограничимся пока рассмотрением N -процессов. Для простоты будем считать приближенно, что

$$\int d^3x u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} = 1.$$

Тогда оператор возмущения, обусловленного потенциалом деформаций, имеет вид

$$H' = iC_1 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2} \rho \omega_{\mathbf{q}} \right)^{1/2} |\mathbf{q}| (a_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}). \quad (7.14)$$

Это выражение можно переписать следующим эквивалентным образом:

$$\boxed{H' = iC_1 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2} \rho \omega_{\mathbf{q}} \right)^{1/2} |\mathbf{q}| (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^+) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}.} \quad (7.15)$$

Процессы рассеяния, описываемые соответствующими полевыми операторами, изображены диаграммами на рис. 7.1.

Перед тем как перейти к дальнейшему изложению, следует уяснить те ограничения, налагаемые на величину параметра связи C_1 , при которых наше разделение электронных и фононных энергий имеет смысл. Существование электрон-фононного взаимодействия вида (7.14) означает, что состояние электрона с волновым вектором \mathbf{k} при отсутствии возбужденных фононов не может являться точным собственным состоянием системы — всегда будет существовать облако виртуальных фононов, сопровождающих электрон.

Составная квазичастица, представляющая собой комплекс из электрона и деформации решетки, называется *поляроном*¹⁾. Фононное облако изменяет энергию электрона. Если число виртуальных фононов, сопровождающих электрон, порядка единицы или больше, то мы уже не можем больше доверять результатам расчетов в первом приближении теории возмущений. Тогда уже нет оснований считать, что волновые функции кристалла представимы в виде произведения электронной и фононной функций. Этот вопрос далеко не прост: для тяжелых частиц, движущихся в кристалле, например протонов, число виртуальных фононов очень велико (см. задачу 7.1). При этих обстоятельствах протон может быть «захвачен» кристаллом.

Оценка числа виртуальных фононов. Вычислим, пользуясь теорией возмущений, число виртуальных акустических фононов, сопровождающих медленный электрон. В качестве невозмущенного состояния фононной системы возьмем основное состояние, в котором нет возбужденных фононов. Невозмущенное состояние электронной системы будем описывать боровскими функциями. Таким образом, невозмущенное состояние системы в целом можно описать функцией $|k0\rangle$. Возмущенную функцию в первом порядке, которую мы обозначим через $|k0\rangle^{(1)}$, запишем в виде

$$|k0\rangle^{(1)} = |k0\rangle + \sum_{\mathbf{q}} |k - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}}\rangle \frac{\langle k - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | k0\rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}}, \quad (7.16)$$

¹⁾ Термин полярон часто используется также для комплекса «электрон плюс виртуальный оптический фонон», особенно, когда описываются ионные кристаллы.

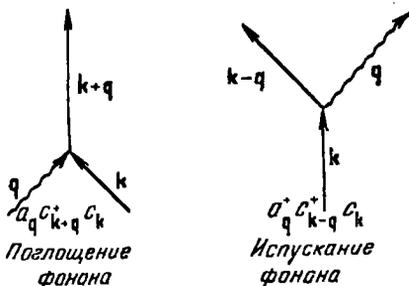


Рис. 7.1. Диаграммы, отвечающие процессам электрон-фононного рассеяния в первом порядке.

где H' — оператор электрон-фононного взаимодействия. Полное число фононов, сопровождающих электрон (обозначим это число через $\langle N \rangle$), равно среднему значению величины $\sum a_q^+ a_q$ для состояния $|k0\rangle^{(1)}$. Суммируя по квадратам смешанных коэффициентов, имеем

$$\langle N \rangle = \sum_q \frac{|\langle k - q; 1_q | H' | k0 \rangle|^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k-q} - \omega_q)^2}. \quad (7.17)$$

Для H' — оператора возмущения, обусловленного потенциалом деформаций (см. (7.14)), получим

$$|\langle k - q; 1_q | H' | k0 \rangle|^2 = \frac{C_1^2 |q|}{2\rho c_s}, \quad (7.18)$$

где c_s — скорость продольных звуковых волн. Считая, что эффективная масса электронов проводимости равна m^* , для знаменателя (7.17) можно записать

$$\epsilon_k - \epsilon_{k-q} - \omega_q = \frac{1}{2m^*} (2k \cdot q - q^2) - c_s q. \quad (7.19)$$

Для очень медленных электронов можно пренебречь $|k|$ по сравнению с $|q|$ и взять сумму в (7.17) в виде интеграла, т. е.

$$\langle N \rangle = \frac{2m^{*2} C_1^2}{(2\pi)^3 \rho c_s} \int d^3q \frac{q}{(q^2 + 2c_s m^* q)^2}. \quad (7.20)$$

Здесь интеграл следует брать по первой зоне Бриллюэна для продольных фононов. Для удобства мы будем брать интеграл по сфере в q -пространстве от 0 до некоторого значения q_m , выбираемого согласно требованию равенства числа собственных колебаний числу атомов; тогда

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\pi^2} \frac{m^{*2} C_1^2}{\rho c_s} \int_0^{q_m} dq \frac{q}{(q + q_c)^2}, \quad (7.21)$$

где (вводя вновь \hbar) $q_c = 2m^* c_s / \hbar \approx 10^6 \text{ см}^{-1}$, в сущности, равно комptonовскому волновому вектору электрона в фононном поле. Численная оценка (7.21) была сделана для случая $m^* = m$, $c_s = 5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$. Сам интеграл в (7.21) берется без труда; действительно,

$$\int_0^{q_m} dq \frac{q}{(q + q_c)^2} = \ln \left(1 + \frac{q_m}{q_c} \right) - \frac{q_m}{q_m + q_c}. \quad (7.22)$$

Поскольку $q_m \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$, имеем $q_m/q_c \gg 1$, и можно приближенно считать, что наш интеграл равен просто $\ln(q_m/q_c)$. Вводя снова \hbar , получим

$$\langle N \rangle \approx \frac{1}{\pi^2} \frac{m^* C_1^2}{\hbar^3 \rho c_s} \ln \frac{q_m}{q_c}. \quad (7.23)$$

Если для величин, входящих в (7.23), взять численные значения $C_1 \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}$, $m^* = 0,2 \cdot 10^{-27} \text{ г}$, $\rho = 5$, $c_s \approx 5 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, $(q_m/q_c) \sim 10^2$, то $\langle N \rangle \approx 0,02$. Характеризуемые такими численными значениями условия, по-видимому, типичны для ковалентных полупроводников, и тогда среднее значение для числа виртуальных фононов, окружающих каждый электрон, значительно меньше единицы. Если не пренебрегать k по сравнению с q , то вместо (7.23) мы получим более точный результат, а именно

$$\langle N \rangle = \frac{m^* C_1^2}{(2\pi)^2 \rho c_s \hbar^3 k} \left\{ (q_c - 2k) \ln \left| \frac{q_c - 2k}{q_m + q_c - 2k} \right| + \right. \\ \left. - (q_c + 2k) \ln \left| \frac{q_m + q_c + 2k}{q_c + 2k} \right| \right\}. \quad (7.24)$$

Время релаксации. Из выражения для волновой функции $|\mathbf{k}0\rangle^{(1)}$ (7.16) видно, что при наличии электрон-фононного взаимодействия волновой вектор \mathbf{k} не является интегралом движения для отдельного электрона; сохраняется сумма волновых векторов электрона и виртуального фонона. Предположим, что электрон первоначально находился в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$, и поставим вопрос: сколько времени он будет оставаться в том же состоянии?

Сначала вычислим вероятность ω того, что в единицу времени электрон с волновым вектором \mathbf{k} поглотит фонон с волновым вектором \mathbf{q} . Начальную населенность фононного уровня обозначим через n_q . Тогда

$$\omega(\mathbf{k} + \mathbf{q}; n_q - 1 | \mathbf{k}; n_q) = \\ = 2\pi | \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}; n_q - 1 | H' | \mathbf{k}; n_q \rangle |^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}). \quad (7.25)$$

Если оператор H' представляет возмущение, обусловленное взаимодействием с потенциалом деформаций, то

$$| \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}; n_q - 1 | H' | \mathbf{k}; n_q \rangle |^2 = \frac{C_1^2 q}{2\rho c_s} n_q. \quad (7.26)$$

Вероятность того, что в единицу времени электрон с волновым вектором \mathbf{k} испустит фонон с волновым вектором \mathbf{q} , будет пропорциональна квадрату матричного элемента

$$| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; n_q + 1 | H' | \mathbf{k}; n_q \rangle |^2 = \frac{C_1^2 q}{2\rho c_s} (n_q + 1). \quad (7.27)$$

Полную частоту столкновений (скорость релаксации) W электрона¹⁾ в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ с системой фононов при абсолютном нуле получим из (7.27), полагая $n_{\mathbf{q}} = 0$:

$$W = \frac{C_1^2}{4\pi\rho c_s} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta_{\mathbf{q}}) \int_0^{q_m} dq q^3 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (7.28)$$

Преобразуем аргумент дельта-функции, вводя, как и выше, $q_c = 2m^*c_s$:

$$\frac{1}{2m^*} (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - q^2) - c_s q = \frac{1}{2m^*} (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - q^2 - qq_c). \quad (7.29)$$

Минимальное значение k , для которого аргумент может равняться нулю, определяется соотношением

$$k_{\min} = \frac{1}{2} (q + q_c). \quad (7.30)$$

При $q=0$ соотношение (7.30) сводится к выражению

$$k_{\min} = \frac{1}{2} q_c = m^*c_s. \quad (7.31)$$

Для этого значения k групповая скорость электронов $v_g = k_{\min}/m^*$ равна c_s — скорости звука. Таким образом, эмиссия фононов электронами в кристалле определяется требованием, чтобы групповая скорость электронов превышала скорость звука; это требование напоминает пороговые условия для черенковского излучения фотонов в кристалле при прохождении быстрых электронов. Пороговое значение энергии электрона равно $\frac{1}{2} m^*c_s^2 \sim 10^{-27} \cdot 10^{11} \sim 10^{-16}$ эрг $\sim 1^\circ$ К. Для электрона с энергией, меньшей порогового значения, мы не получим торможения в идеальном кристалле при абсолютном нуле даже если учтем высокие порядки электрон-фононного взаимодей-

¹⁾ Имеется простая зависимость между перенормированной энергией электрона (в первом порядке) и скоростью релаксации (7.28). Эта энергия электрона равна

$$\epsilon = \frac{k^2}{2m^*} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}} - i s},$$

где подразумевается предельный переход $s \rightarrow +0$. Согласно (1.34)

$$\text{Im} \{ \epsilon \} = \pi \sum_{\mathbf{q}} |\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}).$$

Сопоставляя это выражение с (7.28), получим

$$W = 2 \text{Im} \{ \epsilon \}.$$

ствия (во всяком случае в гармоническом по фононам приближении).

При $k \gg q_c$ можно пренебречь членом qq_c в (7.29). Тогда интеграл в (7.28) вычисляется элементарно:

$$\int_{-1}^1 d\mu \int dq q^3 \left(\frac{2m^*}{q} \right) \delta(2k\mu - q) = 8m^* \int_0^1 d\mu k^2 \mu^2 = \frac{8m^* k^2}{3}. \quad (7.32)$$

Для частоты актов эмиссии $W_{(эм)}$ получим

$$W_{(эм)} = \frac{2C_1^2 m^* k^2}{3\pi \rho c_s}. \quad (7.33)$$

Заметим, что эта величина прямо пропорциональна энергии электрона ϵ_k .

При испускании фонона под углом θ к первоначальному направлению движения электрона, характеризующему вектором k , уменьшается компонента волнового вектора, параллельная этому направлению и равная $q \cos \theta$. Скорость этого уменьшения k можно подсчитать, если найти интеграл по dq в (7.32), в котором подынтегральная функция умножена на величину $(q/k) \cos \theta$. Тогда вместо (7.32) имеем

$$\frac{2m^*}{k} \int_0^1 d\mu 8k^3 \mu^4 = \frac{16m^* k^2}{5} \quad (7.34)$$

и, следовательно, для скорости уменьшения k_z получим

$$W(k_z) = \frac{4C_1^2 m^* k^2}{5\pi \rho c_s} \quad (7.35)$$

Взаимодействие электрона с продольными оптическими фононами. Можно ожидать, что в ионном кристалле электроны сильно взаимодействуют с продольными оптическими фононами; это взаимодействие будет осуществляться через электрическое поле поляризационной волны. Это кулоновское взаимодействие проявляется на больших расстояниях, и отличается от взаимодействия, обусловленного потенциалом деформации. Взаимодействие с поперечными оптическими фононами будет менее сильным, поскольку связанные с ними электрические поля слабее, за исключением области очень малых q , где электромагнитная связь может быть сильной. Если пренебречь дисперсией, то гамильтониан для продольных оптических фононов можно приближенно записать в виде

$$H_0 = \omega_l \sum_q b_q^+ b_q, \quad (7.36)$$

где b^+ , b — бозе-операторы. Такая запись означает, что мы имеем N различных собственных колебаний с разными значениями \mathbf{q} , но с одной и той же частотой ω . Воспользуемся выражением (2.83) для оператора смещения, из которого следует, что поле диэлектрической поляризации \mathbf{P} пропорционально амплитуде оптических фононов и может быть записано в виде

$$\mathbf{P} = F \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} + b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}), \quad (7.37)$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ — единичный вектор в направлении \mathbf{q} , а F — подлежащая определению константа. Электростатический потенциал представим в виде ряда

$$\varphi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{q}} (\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} + \varphi_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}), \quad (7.38)$$

откуда

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi = -i \sum_{\mathbf{q}} (\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} - \varphi_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}). \quad (7.39)$$

Но, поскольку $\text{div } \mathbf{D} = 0$, так что $\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = 0$, можно написать

$$\varphi_{\mathbf{q}} = -\frac{i4\pi F b_{\mathbf{q}}}{q}. \quad (7.40)$$

Оценим теперь константу F , исходя из того, что энергия взаимодействия двух электронов в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ должна иметь вид $e^2/\epsilon r$. Пусть электроны находятся в точках \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 и испытывают прямое взаимодействие через вакуумное кулоновское поле и одновременно не прямое взаимодействие благодаря возмущению (во втором порядке) поля оптических фононов. Искомый вид эффективного гамильтониана возмущения (в первом порядке) можно определить, найдя среднее значение оператора потенциальной энергии $e \int d^3x \rho(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x})$

для состояния $\Psi^+(\mathbf{x}_1) \Psi^+(\mathbf{x}_2) | \text{вак} \rangle$, которое мы получим обобщением выражения (5.124) на случай двух электронов, локализованных в точках \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 . Итак, для эффективного гамильтониана возмущения имеем

$$\begin{aligned} H'(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= e\varphi(\mathbf{x}_1) + e(\mathbf{x}_2) = \\ &= -i4\pi F e \sum_{\mathbf{q}} q^{-1} (b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_1} - b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_1} + b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_2} - b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_2}). \end{aligned} \quad (7.41)$$

Далее, при абсолютном нуле для энергии возмущения (во втором порядке), обусловленной возмущением (7.41), получим

$$H''(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -2 \sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle 0 | e\varphi(\mathbf{x}_1) | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | e\varphi(\mathbf{x}_2) | 0 \rangle}{\omega_{\mathbf{q}}}, \quad (7.42)$$

где произведения вектора \mathbf{x}_1 на самого себя и вектора \mathbf{x}_2 на самого себя опущены, поскольку они соответствуют членам собственной энергии. Коэффициент 2 в (7.42) появляется потому, что в выражении для возмущения \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 можно поменять местами. Здесь $|0\rangle$ — волновая функция фононного вакуума, а $|q\rangle$ — волновая функция состояния, в котором имеется один виртуально возбужденный оптический фонон с волновым числом q и энергией ω_l . При использовании выражения (7.42) предполагается, что электроны локализованы и что их состояние в процессе взаимодействия не изменяется. Эта проблема почти совпадает с проблемой взаимодействия в теории нейтральных скалярных мезонов (без отдачи).

Величину H'' легко оценить, если воспользоваться выражениями (7.41) и (7.42); действительно,

$$H''(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\frac{2e^2(4\pi F)^2}{\omega_l} \sum_q \frac{1}{q^2} \exp[iq \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)], \quad (7.43)$$

однако, как было установлено ранее, при суммировании по всем q мы получим

$$\sum_q \frac{4\pi}{q^2} e^{iq \cdot \mathbf{x}} = \frac{1}{|\mathbf{x}|}, \quad (7.44)$$

и, следовательно, в основном состоянии

$$H''(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\frac{8\pi F^2}{\omega_l} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}. \quad (7.45)$$

Итак, это взаимодействие имеет вид притягивающего кулоновского взаимодействия между зарядами e , расположенными в точках \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 . Полученное выражение точно равно ионному вкладу во взаимодействие. Этот результат позволяет объяснить различие между $e^2/\epsilon_0 r$ и $e^2/\epsilon_\infty r$, где диэлектрическая проницаемость ϵ_0 обусловлена электронной и ионной поляризуемостями, а ϵ_∞ — только электронной поляризуемостью. Ионный член понижает энергию системы. Имеем

$$\frac{1}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{8\pi F^2}{\omega_l}. \quad (7.46)$$

На том этапе проведенного выше расчета, где мы получили (7.44), суммирование производилось по всем q , тогда как в действительности сумму следовало брать только по тем значениям q , которые относятся к первой зоне Бриллюэна. Можно показать, что подлежащая исключению часть q -пространства сама определяет экранированную долю кулоновского взаимодействия. Если вычесть из $1/r$ выражение для экранирования взаимодействия, то останется потенциал, который на больших

расстояниях по-прежнему описывается в основном функцией $1/r$, но превышает его на расстояниях, меньших $1/q_m$, где q_m характеризует границу зоны.

Полярон. Решим теперь для предельного случая слабой связи задачу о числе оптических фононов, окружающих электрон. Из выражения (7.16) имеем

$$\langle N \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k} - \mathbf{q}} - \omega_l)^2}; \quad (7.47)$$

однако теперь вместо оператора возмущения, обусловленного потенциалом деформаций (7.14), получим, используя для $\varphi(\mathbf{x})$ выражения (7.38) и (7.40), оператор возмущения в виде

$$\begin{aligned} H' &= \int d^3x e\Psi^+(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}) = \\ &= -i4\pi Fe \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} q^{-1} (b_{\mathbf{q}}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}c_{\mathbf{k}} - b_{\mathbf{q}}^+c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}c_{\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (7.48)$$

Тогда

$$|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2 = \frac{(4\pi eF)^2}{q^2} \quad (7.49)$$

и, пренебрегая $\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}$ по сравнению с q^2 , получим

$$\langle N \rangle = 8e^2F^2(2m^*)^2 \int_0^{\infty} dq \frac{1}{(q^2 + q_p^2)^2}, \quad (7.50)$$

где $q_p^2 = 2m^*\omega_l$; верхний предел интеграла мы приняли равным бесконечности. В случае NaCl имеем $q_p \sim 10^7 \text{ см}^{-1}$, если m^* считать эффективной массой электрона; тогда произведение q_p на постоянную решетки будет численно равно примерно $1/2$.

Интеграл в (7.50) равен $\pi/4q_p^3$ вводя \hbar , получим $\langle N \rangle$:

$$\langle N \rangle = \frac{e^2}{4\hbar\omega_l} \left(\frac{2m^*\omega_l}{\hbar} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) = \frac{\alpha}{2}. \quad (7.51)$$

Это соотношение определяет величину α — безразмерную константу связи, используемую обычно в теории поляронов [2]. Если принять $m^* = m$ (m — масса свободного электрона), то, располагая экспериментальными данными о диэлектрических свойствах и инфракрасном поглощении, легко вычислить значения α , пользуясь формулой (7.51). Типичные значения α для кристаллов некоторых галогенидов щелочных металлов, вычисленные указанным путем, даны в приводимой ниже таблице.

	LiF	NaCl	NaJ	KCl	KJ	RbCl
α	5,25	5,5	4,8	5,9	6,1	6,4
$\langle N \rangle$	2,62	2,8	2,4	2,9	3,1	3,2

Таким образом, для галогенидов щелочных металлов наши оценки дают $\langle N \rangle > 1$; следовательно, в этом случае нельзя надеяться получить при помощи теории возмущений достоверные количественные результаты и требуются более мощные методы. Тем не менее в рамках изложенной теории мы все же получаем представление об истинном положении дела.

Эффективная масса полярона. В случае слабой связи собственная энергия полярона определяется во втором порядке теории возмущений как

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}^0 - 2m^* \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q_p^2}. \quad (7.52)$$

Или в случае ионного кристалла, взяв (7.48) в качестве оператора взаимодействия H' , получим

$$\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}^0 = -8e^2 F^2 m^* \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{\infty} dq \frac{1}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q_p^2}. \quad (7.53)$$

Здесь мы использовали (7.49) и приняли $q_p^2 = 2m^* \omega_l$.

Величину интеграла в (7.53) можно оценить с любой нужной точностью, но для медленных электронов ($k \ll q_p$) это делается совсем просто: можно разложить подынтегральное выражение в ряд

$$\frac{1}{1+x^2} \left(1 + \frac{2\eta\mu x}{1+x^2} + \frac{4\eta^2\mu^2 x^2}{(1+x^2)^2} + \dots \right), \quad (7.54)$$

где $x = q/q_p$, $\mu = \cos \theta$, $\eta = k/q_p$. Выполнение интегрирования по $d\mu$ даст вместо (7.54) ряд

$$\frac{1}{1+x^2} \left(2 + \frac{8}{3} \eta^2 \frac{x^2}{(1+x^2)^2} + \dots \right). \quad (7.55)$$

Далее, интегрируя по x от 0 до ∞ (интегралы здесь табличные, см., например, справочник Двайта [3], формулу (122.3)), получим приближенно

$$\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}^0 = -\alpha \left(\omega_l + \frac{1}{12m^*} k^2 + \dots \right). \quad (7.56)$$

Итак, энергия $\alpha\omega_0$, обусловленная электрон-фононным взаимодействием, становится значительно больше энергии основного состояния: полная кинетическая энергия полярона равна

$$\epsilon_{\text{кин}} = \frac{1}{2m^*} \left(1 - \frac{1}{6}\alpha\right) k^2; \quad (7.57)$$

при $\alpha \ll 1$ масса полярона в нашем приближении слабой связи равна

$$m_{\text{пол}}^* \approx m^* \left(1 + \frac{1}{6}\alpha\right). \quad (7.58)$$

Хороший обзор многочисленных работ и элегантных теоретических методов, используемых в теории поляронов при $\alpha \gg 1$, имеется в работе Шульца [4]. Следует также указать еще работы [5—7].

Полярон был впервые изучен Ландау, а затем проблемой полярона интенсивно занимался Пекар с сотрудниками и другие исследователи в СССР. В упомянутом обзоре Шульца [4] использованы советские работы; большинство этих работ посвящено предельному случаю очень сильной связи, когда деформация следует за электроном адиабатически.

Измерения подвижности поляронов в чистых образцах ионных кристаллов позволяют определить константу связи α . Особенно тщательно были исследованы кристаллы AgBr [8]. Наблюдаемая подвижность достигала $5 \cdot 10^4$ см²/в·сек; в интервале температур между 40 и 120° К подвижность определялась в основном рассеянием на оптических фононах. Для температурной зависимости подвижности μ получено выражение

$$\mu = F(\alpha) (e^{\Theta/T} - 1), \quad (7.59)$$

где $\Theta = 195^\circ$ К, что находится в превосходном согласии с оптическими данными. Характер зависимости функции $F(\alpha)$ от константы связи определяется деталями использованных в теории приближений. Легко понять, почему температурная зависимость μ имеет вид (7.59). При $T \ll \Theta$ скорость релаксации поляронов определяется в основном такими столкновениями с оптическими фононами, которые заканчиваются поглощением. Число оптических фононов с энергией Θ пропорционально типичному для бозевского распределения множителю $(e^{\Theta/T} - 1)^{-1}$ и, следовательно, время релаксации поляронов и их подвижность пропорциональны $(e^{\Theta/T} - 1)$.

Анализ экспериментов по измерению подвижности электронов, основанный на теоретических расчетах Фейнмана и др. [9], дает для константы связи α величину 1,60, причем для «голового» электрона получается $m^* = 0,20m$, а для эффективной массы полярона $m_p^* = 0,27m$. Значение m^* связано с α соотношением

(7.51) и этим значением α мы можем воспользоваться для того, чтобы в приближении (7.57) вычислить m_p^* . В экспериментах по циклотронному резонансу, выполненных Аскарелли и Брауном, были получены данные, из которых следует, что эффективная электронная масса полярона $m_p^* = 0,27m$; это значение превосходно согласуется с экспериментальными данными для подвижности. Заметим, что в экспериментах по циклотронному резонансу мы имеем дело с эффективной массой именно полярона, а не «голового» электрона до тех пор, пока циклотронная частота значительно меньше частоты оптических фононов.

Электрон-фононное взаимодействие в металлах. Рассмотрим прежде всего самую простую модель металла, считая его совокупностью положительных точечных ионных остовов, погруженных в однородную среду. Такую модель металла иногда называют «желе» (jellium). Если считать электронное облако фиксированным, а совокупность положительных ионов рассматривать как фермионный (или бозонный) газ, то мы, очевидно, придем к модели, соответствующей предельному случаю задачи Вигнера об энергии корреляции для больших значений r_s (см. гл. 6). Положительные ионы не образуют газа, но в основном состоянии они располагаются упорядоченно в виде объемноцентрированной кубической решетки. Предельный случай больших значений r_s применим к этой ситуации, но в качестве боровского радиуса, как единицы длины (\hbar^2/e^2m), следует брать величину \hbar^2/e^2M , где M — масса иона. Выше, в гл. 5, для такой модели было найдено приближенное выражение (5.78) для средней (на один электрон) энергии в основном состоянии. В рассматриваемом нами случае имеем

$$\epsilon \approx -0,9 \frac{e^2}{r} + \frac{3}{10\alpha^2 m r^2}, \quad (7.60)$$

где r теперь — радиус s -сферы, а $\alpha = [(4/9)\pi]^{1/2}$. Эту величину α не следует путать с константой связи, обозначенной той же буквой α и определенной соотношением (7.51). После учета обмена коэффициент $-0,9$ станет равным $-1,36$. Если ввести в рассмотрение экранирование и грубо приближенно считать его полным для внутренней части s -сферы, то коэффициент $-0,9$ стал бы равен $-1,50$, поскольку такое приближение соответствует случаю, когда мы пренебрегаем собственной кулоновской энергией распределения заряда.

Наша модель металла («желе») обладает малой сдвиговой жесткостью, но значительным модулем объемного сжатия B , который для 0°K определяется следующим образом:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = V \left(\frac{dr}{dV} \right)^2 \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \frac{1}{12\pi r_0} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial r} \right)_{r_0}, \quad (7.61)$$

где U — энергия, а r_0 — значение r при равновесии. Воспользовавшись для ϵ выражением (7.60), получим

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial r} = \frac{9}{10} \frac{e^2}{r^2} - \frac{3}{5} \frac{1}{\alpha^2 m r^3}, \quad (7.62)$$

а поскольку при равновесии $\partial \epsilon / \partial r = 0$, то

$$r_0 = \frac{2\hbar^2}{3\alpha^2 m e^2} = 1,30 \text{ \AA}, \quad (7.63)$$

где обычным путем вновь введена постоянная Планка \hbar . Ниже приводятся наблюдаемые значения r_0 при комнатной температуре для трех щелочных металлов.

Металл	Li	Na	K
$r_0, \text{ \AA}$	1,7	2,1	2,6

Согласно (7.63) вторая производная при равновесии равна

$$\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial r^2} \right)_0 = -\frac{9e^2}{5r_0^3} + \frac{9}{5\alpha^2 m r_0^4} = \frac{9e^2}{10r_0^3}. \quad (7.64)$$

Итак, для модуля объемного сжатия B имеем

$$B = \frac{3e^2}{40\pi r_0^4} = \frac{1}{20\pi \alpha^2 m r_0^5}; \quad (7.65)$$

тогда для скорости продольных звуковых волн c_s получим

$$c_s^2 = \frac{B}{\rho} = \frac{m}{15M} \left(\frac{1}{\alpha r_0 m} \right)^2. \quad (7.66)$$

Здесь $\rho = \frac{3M}{4\pi r_0^3}$, где M — масса атома.

Теперь нетрудно установить связь между r_0 и скоростью электрона на поверхности Ферми v_F , воспользовавшись для v_F выражением (5.71); имеем

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{1}{\alpha m r_0}. \quad (7.67)$$

Наконец, подставляя (7.66) в (7.67), получим

$$c_s^2 = \frac{m}{15M} v_F^2. \quad (7.68)$$

Если считать, что сжимаемость обусловлена *только* наличием ферми-газа (т. е. не учитывать роли кулоновского взаимо-

действия), то для c_s мы получили бы выражение

$$c_s^2 = \frac{m}{3M} v_F^2, \quad (7.69)$$

что соответствует

$$B = \frac{1}{3} \frac{m v_F^2}{\Omega_a},$$

где Ω_a — объем на один атом. Результат (7.69) ниже будет получен иным путем (см. (7.91)).

При выводе (7.68) мы неявно предполагали, что электроны следуют за ядром как при сжатии, так и при прохождении продольных акустических фононов. Мы считали также, что масса m , входящая в выражение для энергии Ферми, равна массе свободного электрона. Однако в случае реальных металлов нужно брать эффективную массу m^* , и, кроме того, учитывать, что m^* зависит от r_0 ; иначе говоря, следует иметь в виду, что энергия Ферми — более сложная функция r_0 , чем мы до сих пор считали.

В случае Li экспериментальное значение скорости звука $(B/\rho)^{1/2}$ при 25°С равно

$$\left(\frac{12,1 \cdot 10^{10}}{0,543} \right)^{1/2} = 4,8 \cdot 10^5 \text{ см/сек.}$$

Значение скорости, соответствующее 0°К и вычисленное по формуле (7.69) (причем для скорости Ферми v_F берется величина $1,31 \cdot 10^8$ см/сек, как и в случае массы электрона, равной массе свободного электрона), равно $6,7 \cdot 10^5$ см/сек, тогда как расчет по формуле (7.68) дает $3 \cdot 10^5$ см/сек.

Гамильтониан системы электронов и ионов в металле. Запишем этот гамильтониан в виде

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \sum_{ij} v(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + H_{\text{ион-ион}} + H_{\text{кулон}}, \quad (7.70)$$

где суммирование по i выполняется по всем валентным электронам, а по j — по всем ионам. Функция $v(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ описывает взаимодействие электронов с ионами, $H_{\text{ион-ион}}$ — взаимодействие между ионами, а $H_{\text{кулон}}$ — кулоновское взаимодействие валентных электронов. Мы считаем, что металл состоит из одинаковых атомов (моноатомный) и что на единицу объема приходится n ионов. В выражении для энергии члены, соответствующие $\mathbf{K}=0$ и просуммированные по всем компонентам заряда, дают нуль; поэтому такие члены в (7.70) уже не входят.

Отклонение $\delta \mathbf{X}_j$ иона от его равновесного положения \mathbf{X}_j^0 представим, воспользовавшись (2.7), в виде ряда

$$\delta \mathbf{X}_j = \mathbf{X}_j - \mathbf{X}_j^0 = (nM)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_j^0}, \quad (7.71)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{q}}$ — вектор, характеризующий поляризацию продольных колебаний. Поперечных волн мы здесь не рассматриваем, так как их частоты определяются в основном взаимодействием $H_{\text{ион-ион}}$, которое резко падает уже на малых расстояниях. Чисто фононный гамильтониан (без учета электрон-фононного взаимодействия) можно написать, воспользовавшись (2.17) и (2.26), в виде

$$H_{\text{ион-ион}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} (P_{\mathbf{q}} P_{-\mathbf{q}} + \Omega_{\mathbf{q}}^2 Q_{\mathbf{q}} Q_{-\mathbf{q}}), \quad (7.72)$$

где $\Omega_{\mathbf{q}}$ — плазменная частота ионов.

Член, описывающий взаимодействие электронов с ионами, также можно представить в виде ряда

$$\begin{aligned} \sum_j v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j) &= \sum_j v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j^0) - \\ &- (nM)^{-1/2} \sum_{j\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} [\varepsilon_{\mathbf{q}} \cdot \nabla v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j^0)] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_j^0}, \end{aligned} \quad (7.73)$$

где первый член в правой части можно объединить с членом, описывающим кинетическую энергию электронов; при этом получится блоховский гамильтониан

$$H_{\text{эл}} = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_j v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j^0) \right) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}}, \quad (7.74)$$

где в суммирование по \mathbf{k} включено и суммирование по спинам. Сумму \mathbf{q} -компонент, составляющую второй член (7.73), можно переписать, используя вторичное квантование, в следующем виде:

$$\begin{aligned} - \int d^3x \Psi^+ (\mathbf{x}) \Psi (\mathbf{x}) (nM)^{-1/2} Q_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} \cdot \nabla \sum_j v(\mathbf{x} - \mathbf{X}_j^0) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_j^0} &= \\ &= \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (7.75)$$

где величина

$$v_{\mathbf{q}} = - (nM)^{1/2} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_j^0} \varepsilon_{\mathbf{q}} \cdot \nabla v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j^0) | \mathbf{k} \rangle \quad (7.76)$$

считается не зависящей от \mathbf{k} . Заметим, что $(v_{-\mathbf{q}})^* = v_{\mathbf{q}}$. Используя далее оператор флуктуаций плотности

$$\rho_{-\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, \quad (7.77)$$

запишем член, описывающий электрон-фононное взаимодействие, в виде

$$H_{\text{эл-ф}} = \sum_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}}. \quad (7.78)$$

Кулоновский член в (7.70) для свободных электронов равен

$$H_{\text{кулон}} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{2\pi e^2}{q^2} \rho_{-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}. \quad (7.79)$$

Взаимодействие электронов с решеткой; расчеты по методу самосогласованного поля. Координаты фононов входят в следующие члены:

$$\frac{1}{2} \sum \{ P_{\mathbf{q}} P_{-\mathbf{q}} + \Omega_{\mathbf{q}}^2 Q_{\mathbf{q}} Q_{-\mathbf{q}} + 2v_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \}, \quad (7.80)$$

где собственные частоты продольных колебаний $\Omega_{\mathbf{q}}$ фактически равны плазменным частотам ионов и почти не зависят от \mathbf{q} . Величина $v_{\mathbf{q}}$ — константа пропорциональности, связывающая энергию взаимодействия электронного распределения с амплитудами фононов $Q_{\mathbf{q}}$. Вычисляя коммутатор $[P_{-\mathbf{q}}, H_{\Phi} + H_{\text{эл-ф}}]$, получим уравнение движения для $Q_{\mathbf{q}}$ в виде

$$\ddot{Q}_{\mathbf{q}} + \Omega_{\mathbf{q}}^2 Q_{\mathbf{q}} = -v_{-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}. \quad (7.81)$$

Ионы движутся медленно, и поэтому их движение можно трактовать как результат внесения квазистатического пробного заряда некоторой плотности в том же смысле, что и при получении выражений (6.38) — (6.42) при $\omega \approx 0$. Обозначим компоненты ионной плотности через $\rho_{\mathbf{q}}^i$. Согласно (6.42) имеем

$$\rho_{\mathbf{q}}^i = \epsilon(\mathbf{q}) (\rho_{\mathbf{q}} + \rho_{\mathbf{q}}^i), \quad (7.82)$$

где $\rho_{\mathbf{q}}$ — флуктуация электронной плотности, а $\epsilon(\mathbf{q})$ — статическая диэлектрическая проницаемость. Из (7.82) следует, что

$$\rho_{\mathbf{q}} = \frac{1 - \epsilon(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})} \rho_{\mathbf{q}}^i. \quad (7.83)$$

Ионная плотность связана с фононной координатой $Q_{\mathbf{q}}$, фигурирующей в (7.71), соотношением

$$\rho_{\mathbf{q}}^i = -i \left(\frac{n}{M} \right)^{1/2} q Q_{\mathbf{q}}. \quad (7.84)$$

Итак, уравнение (7.81) принимает вид

$$\ddot{Q}_q + \left[\Omega_q^2 + i \left(\frac{n}{M} \right)_q^{1/2} \frac{1 - \epsilon(q)}{\epsilon(q)} v_{-q} \right] Q_q = 0. \quad (7.85)$$

Теперь воспользуемся выражением (6.34) для диэлектрической проницаемости в приближении Томаса — Ферми, а именно

$$\frac{1 - \epsilon_{TF}(q)}{\epsilon_{TF}(q)} = \frac{k_s^2}{q^2 + k_s^2}; \quad k_s^2 \equiv \frac{6\pi n e^2}{\epsilon_F}. \quad (7.86)$$

Ниже будет установлено, что для газа свободных электронов

$$v_q = \frac{4\pi e^2 i}{q} \left(\frac{n}{M} \right)^{1/2}, \quad (7.87)$$

и, следовательно, в качестве уравнения движения имеем

$$\ddot{Q}_q + \left[\Omega_q^2 - \frac{4\pi e^2 n}{M} \frac{k_s^2}{q^2 + k_s^2} \right] Q_q = 0 \quad (7.88)$$

или, в случае $\Omega_q^2 \approx 4\pi n e^2 / M$,

$$\ddot{Q}_q + \Omega_q^2 \left(\frac{q^2}{q^2 + k_s^2} \right) Q_q = 0. \quad (7.89)$$

Итак, в предельном случае $q \rightarrow 0$ собственная частота ω_p равна

$$\omega_p \approx \frac{\Omega_q q}{k_s} = c_s q, \quad (7.90)$$

где для c_s — скорости продольных фононов — имеем

$$c_s^2 = \frac{m}{3M} v_F^2. \quad (7.91)$$

Результат (7.87) следует из определения (7.76). Теперь можно получить в явном виде v_q для случая свободных электронов и фононов, распространяющихся вдоль оси z , имея в виду, что $v(\mathbf{x}) = e^2 / |\mathbf{x}|$:

$$\begin{aligned} v_q &= - (nM)^{-1/2} e^2 \int d^3x \sum_j \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{X}_j^0)] \frac{z - Z_j^0}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_j^0|^3} = \\ &= - \left(\frac{n}{M} \right)^{1/2} e^2 \int d^3x e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \frac{z^2}{|\mathbf{x}|^3}. \end{aligned} \quad (7.92)$$

Последний интеграл равен

$$\begin{aligned} \int &= 2\pi \int_{-1}^{+1} d\mu \int_0^{x_m} dx \cdot x^2 \cdot x\mu \cdot \frac{1}{x^3} e^{-iqx\mu} = \\ &= \frac{2\pi}{(-iq)} \int_{-1}^{+1} d\mu (e^{-iqx_m\mu} - 1) = -i \frac{4\pi}{q} \left(1 - \frac{\sin qx_m}{qx_m} \right); \end{aligned} \quad (7.93)$$

поскольку $x_m \rightarrow \infty$,

$$v_q^i = \frac{4\pi e^2 i}{q} \left(\frac{n}{M} \right)^{1/2}. \quad (7.94)$$

ЗАДАЧИ

7.1. Оценить число виртуальных фононов, сопровождающих протон, движущийся в кристалле. Показать, что $\langle N \rangle \gg 1$; это обстоятельство означает, что собственные колебания протона и решетки мало отличаются друг от друга.

Указание. Заметим, что $q_c \gg q_m$ и, следовательно, знаменатель подынтегрального выражения в (7.22) можно заменить на q_c^2 . Тогда для $\langle N \rangle$ получим

$$\langle N \rangle \approx \frac{C_1^2 q_m^2}{8\pi^2 \rho c_s^3 \hbar}. \quad (7.95)$$

Следует помнить, что формула (7.16) не относится к случаю сильной связи, и поэтому результат (7.95) является грубо приближенным.

7.2. Исследовать электрон-фононную поправку $\Delta \epsilon$ к энергии электрона, считая, что электрон имеет волновой вектор \mathbf{k} , величина которого удовлетворяет условию $k_m \gg |\mathbf{k}| \gg k_c$. Показать, что

$$\Delta \epsilon \approx - \frac{C_1^2 m^* k_m^2}{4\pi^2 \rho c_s \hbar} \sim 10^{-1} \text{ эв}. \quad (7.96)$$

7.3. Полученные в основном тексте выражения (7.33) и (7.34) относятся к абсолютному нулю. Показать, что при конечной температуре T , такой, что $k_B T \gg \hbar c_s k$, для полной частоты эмиссии фононов (вводя \hbar) получим

$$W_{(\text{эмиссия})} \approx \frac{C_1^2 m^* k k_B T}{\pi c_s^2 \rho \hbar^3}. \quad (7.97)$$

Для электронов в тепловом равновесии при не слишком низких температурах указанное выше для T условие легко удовлетворяется для среднеквадратичного значения k . Этот результат имеет тот же вид, что и результат Бардина и Шокли [10] для скорости релаксации в процессах электрической проводимости в полупроводниках (в действительности, он иногда не только имеет тот же вид, но просто совпадает).

7.4. Задача с гамильтонианом

$$H = \omega_l \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + e\varphi(\mathbf{x}_1) + e\varphi(\mathbf{x}_2), \quad (7.98)$$

где $\varphi(x)$ задается (7.41), может быть решена точно. Показать, что для взаимодействия, связывающего частицы в точках x_1 и x_2 , ее решение совпадает с (7.43).

7.5. В предельном случае слабого взаимодействия найти выражение для подвижности полярона в ионном кристалле, учитывая лишь процессы взаимодействия с оптическими фононами, обладающими фиксированной частотой ω .

7.6. а. Рассмотреть некоторый гамильтониан \hat{H} и его каноническое преобразование $e^{-S}He^S$. Показать, что преобразованный гамильтониан после разложения в степенной ряд и группировки членов примет вид

$$\tilde{H} \equiv e^{-S}He^S = H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + \dots \quad (7.99)$$

б. В частном случае $H = H_0 + \lambda H'$ показать, используя результат (7.99), что в преобразованном гамильтониане члены, линейные по λ , исчезают, если S выбрано¹⁾ удовлетворяющим соотношению

$$\lambda H' + [H_0, S] = 0. \quad (7.104)$$

В представлении, в котором H_0 диагонально, получим при условии, что $E_n \neq E_m$,

$$\langle n | S | m \rangle = \lambda \frac{\langle n | H' | m \rangle}{E_m - E_n}. \quad (7.105)$$

Используя решение для S , находим

$$\tilde{H} = e^{-S}He^S = H_0 + [\lambda H', S] + \frac{1}{2} [[H_0, S], S] + \dots \quad (7.106)$$

так что \tilde{H} не содержит недиагональных членов порядка λ . Выражение (7.106) можно переписать в виде

$$\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2} [\lambda H', S] + O(\lambda^3). \quad (7.107)$$

¹⁾ Метод выбора можно описать следующим образом. Если в представлении Шредингера H' и, следовательно S не зависят от времени, то в представлении взаимодействия получим

$$i\dot{S}_I = [S_I, H_0], \quad (7.100)$$

что непосредственно следует из соотношения $S_I \equiv e^{iH_0 t} S e^{-iH_0 t}$.

Далее условие (7.104) дает

$$i\dot{S}_I = \lambda H'_I, \quad (7.101)$$

$$S_I(t) = i\lambda \int_{-\infty}^t dt' H'_I(t'). \quad (7.102)$$

Это явный вид S_I как оператора. Тогда, согласно (7.107),

$$\tilde{H}_I(0) = H_0 + \frac{i}{2} \lambda^2 \int_{-\infty}^0 dt' [H'_I(t'), H'_I(0)] + \dots \quad (7.103)$$

в. В случае, когда гамильтониан имеет вид

$$H = \omega a^+ a + \lambda (a^+ + a), \quad (7.108)$$

показать, что

$$\langle n | \tilde{H} | n \rangle = n\omega - \frac{\lambda^2}{\omega}, \quad (7.109)$$

где n — среднее значение $a^+ a$ в невозмущенной системе бозонов. Заметим, что этот результат согласуется с нашими расчетами в основном тексте, относящимися к полярноному взаимодействию.

г. Показать, что в гамильтониане \tilde{H} в виде (7.108) бозоны в основном состоянии Φ_0 отсутствуют, но имеется состояние $\Phi_0 = e^S \tilde{\Phi}_0$ с виртуальными бозонами.

7.7. В пьезоэлектрическом кристалле поляризация P есть линейная функция упругих деформаций. Пусть, например, $P_x = C_p e_{xx}$, где C_p — пьезоэлектрическая константа.

а. Найти выражение для энергии взаимодействия электрона с продольным фононом с $q \parallel \hat{z}$, считая $H' \sim q^{-1/2}$. Для взаимодействия, обусловленного потенциалом деформаций, $H' \sim q^{1/2}$, а для оптических фононов $H' \sim q^{-1}$.

б. Определить вид температурной зависимости подвижности в пьезоэлектрическом полупроводнике. Показать, что $\mu \sim T^{-1/2}$, и сравнить полученный результат с результатом, приведенным в гл. XIII книги автора [11], формула (13.17) и соответствующим использованием потенциала деформаций ($\mu \sim T^{-3/2}$) (см. [12]).

7.8. Рассмотреть вопрос о том, как связан вид выражения для электрон-электронного взаимодействия с возможностью существования виртуальных фононов в ковалентных кристаллах; использовать метод потенциала деформаций для случая электрон-фононного взаимодействия.

Литература

1. Brooks H., в сб. «Advances in Electronics and Electron Physics», vol. 7, N. Y., 1955, p. 85.
2. Fröhlich N., Pelzer H., Zienau S., Phil. Mag. 41, 221 (1950).
3. Двайт Б. Г., Таблицы интегралов и другие математические формулы, «Наука», 1966.
4. Schultz T. D., Techn. Report 9, Solid State and Molecular Theory Group, M. I. T., 1956.
5. Lee T. D., Pines D., Phys. Rev. 92, 883 (1953).
6. Low F. E., Pines D., Phys. Rev. 98, 414 (1955).
7. Feynman R. P., Phys. Rev. 97, 660 (1955).
8. Vignham D. C., Brown F. C., Knox R. S., Phys. Rev. 119, 1560 (1960).
9. Feynman R. P., Hellwarth R. W., Juddings C. K., Platzman P. M., Phys. Rev. 127, 1004 (1962).
10. Bardeen J., Shockley W., Phys. Rev. 80, 72 (1950).
11. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
12. Harrison W. A., Phys. Rev. 101, 903 (1956).

Сверхпроводимость

Для сверхпроводящих элементов, у которых изучалась зависимость критической температуры T_c от массы изотопа M , было установлено следующее соотношение:

$$M^{1/2}T_c = \text{const}, \quad (8.1)$$

имеющее место для каждого данного элемента, за исключением некоторых элементов переходных групп, включая Ru и Os. Фрелих предположил, что результат (8.1) связан со свойствами решеточных фононов — фононов, соответствующих нулевым колебаниям, или тепловых фононов, участвующих в сверхпроводимости. Иначе трудно понять, каким другим способом можно учесть атомные массы. Для элементов, которые обнаруживают изотопический эффект, считают, что за сверхпроводимость ответственно притяжение между электронными парами вблизи поверхности Ферми, обусловленное их взаимодействием с фононами, соответствующими нулевым колебаниям. В элементах переходных групп поляризация d -полосы обуславливает дополнительный механизм связи, который не имеет отношения к изотопическому эффекту.

Создание микроскопической теории сверхпроводимости было выдающимся успехом квантовой теории твердого тела (см. [1—3], а также превосходный обзор теоретических и экспериментальных данных [4], полный обзор данных о состоянии исследований до создания теории Бардина — Купера — Шриффера [5] и обзор Тинкхама [6], в котором особое внимание уделено электродинамике сверхпроводников). Эта теория — весьма простая, хотя и не тривиальная, — позволяет объяснить все основные эффекты, связанные со сверхпроводимостью; при этом в большинстве случаев наблюдается блестящее согласие между теорией и опытом. Весьма естественно объясняется и изотопический эффект, а тот факт, что магнитный поток квантуется порциями, кратными половине величины ch/e , составленной из атомных констант, служит убедительным подтверждением центральной роли спаренных электронных состояний, предсказываемых теорией. Настоящая глава целиком посвящена изложению теории сверхпроводимости; мы, однако, не будем затра-

гивать ни феноменологии сверхпроводников, ни технических вопросов, относящихся к сплавам с высоким критическим полем.

Косвенное электрон-электронное взаимодействие через фононы. Пусть в первом приближении электрон-фононное взаимодействие описывается, согласно (7.15), соотношением

$$H' = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^+) = \sum_{\mathbf{k}} H'_{\mathbf{k}}, \quad (8.2)$$

где c^+ и c — ферми-операторы, a , a^+ — бозе-операторы, $D_{\mathbf{q}}$ — c -числа, которые для удобства мы будем считать вещественными константами и обозначать через D . В первом приближении оператор H' описывает рассеяние электронов и объясняет явление электрического сопротивления; во втором приближении он позволяет найти собственную энергию и определяет связь между парами электронов. Эта связь сводится к косвенному взаимодействию через фононное поле. Один электрон поляризует решетку, другой электрон взаимодействует с поляризацией.

Полный гамильтониан системы электронов и фононов, с учетом взаимодействия между ними, имеет вид

$$H = H_0 + H' = \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} + iD \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^+). \quad (8.3)$$

Произведя каноническое преобразование (8.3), получим новый гамильтониан $\tilde{H} = e^{-S} H e^S$, который не содержит недиагональных членов порядка D . Пользуясь результатом (7.102) из задачи 7.6, запишем

$$\langle n | S | m \rangle = \frac{\langle n | H' | m \rangle}{E_m - E_n}. \quad (8.4)$$

Чтобы получить эффективную связь между электронами, удобно брать матричные элементы для фононных операторов, оставляя ферми-операторы в явном виде. Будем считать, что система фононов находится при абсолютном нуле, и, следовательно, один из индексов n или m относится к вакуумному фононному состоянию. Поэтому полученный ниже результат (8.9) фактически не зависит от возбуждения фононов. Тогда

$$\langle 1_{\mathbf{q}} | S | 0 \rangle = -iD \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}}, \quad (8.5)$$

$$\langle 0 | S | 1_{\mathbf{q}} \rangle = iD \sum_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}'} \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}'} + \omega_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}}. \quad (8.6)$$

Итак, согласно (7.107), получаем

$$\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2} [H', S] + O(D^3), \quad (8.7)$$

откуда с точностью до членов порядка D^2 находим

$$\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2} D^2 \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} \times \\ \times \left(\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}} \right). \quad (8.8)$$

Мы пришли к группе членов с фононами, находящимися в промежуточных \mathbf{q} - и $-\mathbf{q}$ -состояниях. Члены с индексами $-\mathbf{q}$ вносят вклад в форму, где $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}$, т. е. в выражение

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}} \right).$$

Производя далее замену $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ и переставляя операторы, получим сумму всех членов с индексами \mathbf{q} и $-\mathbf{q}$

$$\frac{1}{4} D^2 \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} \cdot \frac{4\omega_{\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2}.$$

Итак, член, описывающий электрон-электронное взаимодействие, примет вид

$$H'' = D^2 \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\omega_{\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}. \quad (8.9)$$

Диаграмма для H'' приведена на рис. 8.1.

Электрон-электронное взаимодействие (8.9) является притяжением (отрицательно) при энергиях возбуждения, удовлетворяющих неравенству $|\varepsilon_{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| < \omega_{\mathbf{q}}$; в иных случаях оно соответствует отталкиванию. Даже в области притяжения взаимодействие затрудняется экранирующим эффектом кулоновского отталкивания, но при достаточно больших значениях константы взаимодействия D фоннное взаимодействие преобладает. Предположим для простоты, что в сверхпроводнике преобладает притяжение; тогда

$$\varepsilon_{\mathbf{F}} - \omega_{\text{D}} < \varepsilon_{\mathbf{k}}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}} < \varepsilon_{\mathbf{k}} + \omega_{\text{D}}, \quad (8.10)$$

где ω_{D} — дебаевская энергия. Это условие означает, что большинство фононов, соответствующих нулевым колебаниям, имеет энергию, близкую к дебаевской. Область отталкивания для (8.9) несущественна и не представляет интереса; поэтому часть гамильтониана,

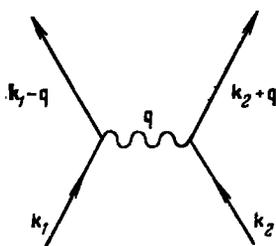


Рис. 8.1. Диаграмма, отвечающая непрямому электрон-электронному взаимодействию через фононы решетки.

соответствующую отталкиванию, мы отбросим и запишем (8.9) в упрощенной форме:

$$H'' = -V \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}}, \quad (8.11)$$

где сумма берется только по значениям \mathbf{q} , удовлетворяющим условию (8.10) (рис. 8.2). Величина V считается положительной константой. Можно считать, что упрощенный гамильтониан (8.11) отражает все существенные черты рассматриваемой проблемы. Теперь наша задача состоит в том, чтобы изучить свойства ферми-газа, в котором действует парное притяжение, с учетом ограничения, налагаемого условием (8.10).

Связанные электронные пары в ферми-газе. Основное предположение, согласно которому необычные свойства ферми-газа обусловлены притягивающим взаимодействием частиц, было сделано Купером [1]; он показал, что ферми-система неустойчива по отношению к образованию связанных пар. Этот важный результат (который мы ниже получим) сразу же позволяет описать сверхпроводящее состояние. Следует подчеркнуть, что расчеты Купера сами по себе — это еще не теория сверхпроводимости, но он указал путь, на котором эту теорию уже можно было построить. В теории сверхпроводимости рассматривается многоэлектронная задача, значительно более сложная, чем проблема пар. Соображения, которые приведут нас к выражениям для матричных элементов, вытекающим из свойств (8.32) — (8.34), показывают, насколько важны эти пары. Плотность сверхпроводящих электронов такова, что $\sim 10^3$ или более куперовских пар должны заметно перекрываться.

Рассмотрим два свободных электрона, пренебрегая наличием у них спинов. Невозмущенная собственная функция пары (отнесенная к единице объема) может быть записана в виде

$$\varphi(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \exp [i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}_2)]. \quad (8.12)$$

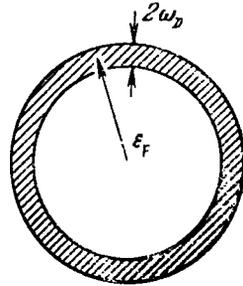


Рис. 8.2. Область одно-электронных состояний в \mathbf{k} -пространстве (заштрихованная область), используемая при формировании основного состояния в теории ВКШ.

Ширина кольца равна удвоенной энергии Дебая. Область энергий, меньших $\epsilon_F - \omega_D$, заполнена целиком, но не играет никакой роли в сверхпроводимости. Состояния, влияющие на это свойство, расположены в кольцевой области (шириной, примерно равной $4T_c$) около граничного уровня Ферми (см. рис. 8.4).

Вводя координаты в системе центра масс и координаты относительного движения

$$\mathbf{X} = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2), \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2, \quad (8.13)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \quad \mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \quad (8.14)$$

запишем (8.12) в виде

$$\varphi(\mathbf{K}\mathbf{k}; \mathbf{X}\mathbf{x}) = \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})]. \quad (8.15)$$

Кинетическая энергия состояния (8.15) равна $\frac{1}{m} \left(\frac{1}{4} K^2 + k^2 \right)$.

Для удобства изучим лишь состояние с $\mathbf{K} = 0$; тогда $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$, $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}$. Иначе говоря, рассмотрим одноэлектронные состояния, составляющие пару $\pm \mathbf{k}$.

Далее введем в гамильтониан задачи оператор электрон-электронного взаимодействия (8.11). Будем искать собственные функции гамильтониана

$$H = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + H'' = \frac{1}{m} p^2 + H'' \quad (8.16)$$

в виде

$$\chi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} = \sum_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_1} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_2}, \quad (8.17)$$

пользуясь определением (8.13). Теперь, если λ — собственное значение H , т. е. $(H - \lambda)\chi(\mathbf{x}) = 0$, то, выписывая матричные элементы, мы получим секулярное уравнение

$$\int d\mathbf{x} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)] (H - \lambda) \sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} \exp[i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)] = 0, \quad (8.18)$$

или, вводя $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/m$,

$$(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \lambda) g_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k}, -\mathbf{k} | H'' | \mathbf{k}', -\mathbf{k}' \rangle = 0, \quad (8.19)$$

где

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q} \quad \text{и} \quad -\mathbf{k} = -\mathbf{k}' - \mathbf{q}. \quad (8.20)$$

Пусть $\rho(\varepsilon)$ — плотность двухэлектронных состояний $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ на единицу энергетического интервала; тогда секулярное уравнение примет вид

$$(\varepsilon - \lambda) g(\varepsilon) + \int d\varepsilon' \rho(\varepsilon') g(\varepsilon') \langle \varepsilon | H'' | \varepsilon' \rangle = 0. \quad (8.21)$$

Согласно (8.11) для интервала энергий одного электрона по отношению к другому, равного $\pm \omega_D$, получим, считая величину V

положительной,

$$\langle \epsilon | H'' | \epsilon' \rangle = -V. \quad (8.22)$$

Вне этого интервала мы считаем взаимодействие равным нулю. Предположим, что волновой пакет (8.17) построен из одноэлектронных состояний выше поверхности Ферми между ϵ_F и $\epsilon_F + \omega_D$, или между k_F и k_m , где k_m определено соотношением

$$\frac{1}{2m} (k_m^2 - k_F^2) = \epsilon_m - \epsilon_F = \omega_D. \quad (8.23)$$

Тогда секулярное уравнение (8.21) приобретает иной вид, а именно

$$(\epsilon - \lambda) g(\epsilon) = V \int_{2\epsilon_F}^{2\epsilon_m} d\epsilon' \rho(\epsilon') g(\epsilon') = C. \quad (8.24)$$

Здесь константа C не зависит от ϵ . Итак,

$$g(\epsilon) = \frac{C}{\epsilon - \lambda}. \quad (8.25)$$

Используя это решение в секулярном уравнении, получим вместо (8.24)

$$1 - V \int_{2\epsilon_F}^{2\epsilon_m} d\epsilon' \frac{\rho'(\epsilon')}{\epsilon' - \lambda} = 0, \quad (8.26)$$

где пределы относятся к паре. В таком малом энергетическом интервале значение $\rho(\epsilon')$ можно считать постоянным и равным ρ_F , т. е. значению ρ на уровне Ферми; тогда

$$\frac{1}{\rho_F V} = \int_{2\epsilon_F}^{2\epsilon_m} \frac{d\epsilon'}{\epsilon' - \lambda} = \ln \frac{2\epsilon_m - \lambda}{2\epsilon_F - \lambda} = \ln \frac{2\epsilon_m - 2\epsilon_F + \Delta}{\Delta}, \quad (8.27)$$

где наименьшее собственное значение энергии λ_0 определяется соотношением

$$\lambda_0 = 2\epsilon_F - \Delta. \quad (8.28)$$

Тогда

$$\frac{\Delta}{2\epsilon_m - 2\epsilon_F + \Delta} = \exp \left[-\frac{1}{\rho_F V} \right], \quad (8.29)$$

или

$$\Delta = \frac{2\omega_D}{\exp \left[\frac{1}{\rho_F V} \right] - 1}. \quad (8.30)$$

Это — энергия связи пары по отношению к уровню Ферми. Таким образом, найдено, что для положительного значения V (притягивающее взаимодействие) энергия системы при возбуждении пары электронов выше уровня Ферми понижается. Следовательно, наша ферми-система неустойчива. Эта неустойчивость ферми-системы приводит к появлению в ней важной особенности — образованию высокой плотности пар. Необходимо теперь тщательно изучить поверхность Ферми с учетом принципа Паули.

Заметим, что соотношение (8.30) нельзя представить в виде степенного ряда по V . Поэтому расчеты по теории возмущений до любого порядка не могут дать нужного результата.

Сверхпроводящее основное состояние. Рассмотрим теперь основное состояние ферми-газа при наличии взаимодействия, описываемого (8.11). Запишем полный гамильтониан с помощью блоховских выражений для одноэлектронных энергий ϵ_k , отнесенных к уровню Ферми, принятому за нулевой уровень. Тогда, перестроив надлежащим образом (8.11), получим

$$H = \sum \epsilon_k c_k^+ c_k - V \sum c_{k^+q}^+ c_{k-q}^+ c_k c_k^+; \quad (8.31)$$

здесь спиновые индексы опущены. Напомним (см. (5.23) и (5.24)), что действие ферми-операторов на волновые функции от чисел заполнения определяется соотношениями

$$c_j \Psi(n_1, \dots, n_j, \dots) = \theta_j n_j \Psi(n_1, \dots, 1 - n_j, \dots), \quad (8.32)$$

$$c_j^+ \Psi(n_1, \dots, n_j, \dots) = \theta_j (1 - n_j) \Psi(n_1, \dots, 1 - n_j, \dots), \quad (8.33)$$

где

$$\theta_j = (-1)^{\nu_j}, \quad \nu_j = \sum_{p=1}^{j-1} n_p. \quad (8.34)$$

Иначе говоря, имея дело с операторами c_j , c_j^+ , следует умножать результат на $+1$ или -1 в зависимости от того, четным или нечетным было число занятых состояний, предшествующих состоянию j в исходном наборе состояний.

Изменение знака при действии этих операторов является *чрезвычайно существенным обстоятельством* при нахождении выражения основного состояния сверхпроводника. Член взаимодействия в гамильтониане объединяет большое число почти вырожденных конфигураций или систем чисел заполнения. Если все члены в H'' отрицательны, то мы можем получить состояние с низкой энергией, которое как раз соответствует куперовским парам. Но поскольку знаки изменяются, то случайно образующимся конфигурациям будет соответствовать примерно равное число положительных и отрицательных матричных эле-

ментов V . Этот эффект должен управляться особыми правилами отбора конфигураций, позволяющими избегать уменьшения среднего значения матричного элемента и понижение суммарного эффекта взаимодействия. Теория, приводящая к куперовским парам, как раз и позволяет сформулировать эти правила отбора.

Мы можем проследить за эффектом изменения знака на простом примере. Сначала рассмотрим действие оператора $c_1^+c_4$ на состояние $\Phi(00111)$, т. е. $c_1^+c_4\Phi(00111) = -c_1^+\Phi(00101) = \Phi(10101)$, а затем действие на него $c_1^+c_3$:

$$c_1^+c_3\Phi(00111) = c_1^+\Phi(00011) = \Phi(10011).$$

Следовательно, знак матричного элемента $\langle 10101 | c_1^+c_4 | 00111 \rangle$ противоположен знаку матричного элемента $\langle 10011 | c_1^+c_3 | 00111 \rangle$.

Мы можем создать когерентное состояние с низкой энергией, действуя на подсистему конфигураций, для пар которых матричные элементы взаимодействия всегда отрицательны. Это обеспечивается положительным знаком V в гамильтониане (8.31), если каждому занятому блоховскому состоянию всегда соответствует парное.

Таким образом, в нашем подпространстве допустимы состояния $\Phi(11; 00; 11)$, $\Phi(00; 11; 00)$ и т. п., но недопустимы состояния $\Phi(10; 10; 11)$ или $\Phi(11; 10; 00)$ и т. п. Здесь индексы упорядочены попарно и отделены друг от друга точкой с запятой. Если один член пары в какой-то допустимой конфигурации занят, то и другой член пары тоже занят. При взаимодействии волновой вектор сохраняется, и поэтому мы будем рассматривать прежде всего те конфигурации, для которых пары имеют один и тот же полный импульс $\mathbf{k} + \mathbf{k}' = \mathbf{K}$, где вектор \mathbf{K} обычно равен нулю. Если вектор \mathbf{K} равен нулю, мы получаем пару \mathbf{k} , $-\mathbf{k}$.

Мы пока не принимали во внимание спин. Обменная энергия для пары с антипараллельными спинами ($\uparrow \downarrow$) обычно меньше, чем для пары с параллельными спинами. Мы будем рассматривать пары с антипараллельными спинами и не будем учитывать спины в явном виде. *Ниже мы будем просто считать, что состояние, записанное в виде \mathbf{k} , имеет спин, направленный вверх (\uparrow), а состояние, записанное в виде $-\mathbf{k}$ — спин, направленный вниз (\downarrow).* Кроме того, будем предполагать, что всегда $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{-\mathbf{k}}$.

В силу только что перечисленных причин для описания основного состояния достаточно рассматривать подпространство пар, используя приведенный гамильтониан, в котором члены

взаимодействия содержат лишь часть членов оператора взаимодействия в виде (8.11), а именно

$$H_{\text{прив}} = \sum \varepsilon_k (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k}) - V \sum c_k^+ c_{-k}^+ c_{-k} c_k. \quad (8.35)$$

Этот гамильтониан известен как гамильтониан Бардина — Купера — Шриффера (БКШ). Он действует лишь в подпространстве пар.

Основное состояние Φ_0 можно, как будет показано ниже, приближенно записать в виде

$$\Phi_0 = \prod_k (u_k + v_k c_k^+ c_{-k}^+) \Phi_{\text{вак}}, \quad (8.36)$$

где $\Phi_{\text{вак}}$ — истинное вакуумное состояние, а u_k, v_k — константы. Для гамильтониана (8.35) полное число электронов является интегралом движения, но состояние Φ_0 — не диагонально относительно оператора числа электронов. Аналогичным образом обстоит дело и в случае блоховских стенок в теории ферромагнитных доменов, где полный спин так же обычно нельзя считать интегралом движения. В теории БКШ показано, что для макроскопической системы вероятное число пар в состоянии Φ_0 весьма близко к его наиболее вероятному значению, и поэтому мы используем Φ_0 так же, как это обычно делается при работе с большим каноническим ансамблем (см. в связи с этим задачу 8.3). В основном состоянии Φ_0 имеются только пары. Предполагается, что в выражении (8.36) $v_k = -v_{-k}$, так как операторы c^+ антикоммутируют.

Решение уравнения БКШ. Метод спиновой аналогии. Наиболее физическим методом изучения свойств гамильтониана (8.36) мы обязаны Андерсону [7]. Учитывая, что $\hat{n}_k = c_k^+ c_k$, преобразуем гамильтониан (8.35) к виду

$$H_{\text{прив}} = - \sum \varepsilon_k (1 - \hat{n}_k - \hat{n}_{-k}) - V \sum' c_k^+ c_{-k}^+ c_{-k} c_k; \quad (8.37)$$

здесь мы положили $\sum \varepsilon_k = 0$ или постоянной для состояний, симметричных относительно уровня Ферми в энергетическом слое $\pm \omega_D$, что соответствует условию (8.10).

Сначала рассмотрим подпространство состояний, определяемое условием

$$n_k = n_{-k}. \quad (3.38)$$

Это подпространство, в котором состояния $k, -k$ куперовских пар либо оба заняты, либо оба свободны. Рассмотрим действие

оператора $(1 - \hat{n}_k - \hat{n}_{-k})$:

$$\left. \begin{aligned} (1 - \hat{n}_k - \hat{n}_{-k})\Phi(1_k, 1_{-k}) &= -\Phi(1_k, 1_{-k}), \\ (1 - \hat{n}_k - \hat{n}_{-k})\Phi(0_k, 0_{-k}) &= -\Phi(0_k, 0_{-k}). \end{aligned} \right\} \quad (8.39)$$

Следовательно, этот оператор можно представить в виде матрицы Паули

$$1 - \hat{n}_k - \hat{n}_{-k} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \sigma_z, \quad (8.40)$$

если состояние пары описывать матрицами в виде столбцов:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \text{свободная пара} \leftrightarrow \Phi(0_k, 0_{-k}) \leftrightarrow \alpha_k \leftrightarrow \text{«спин вверх»}, \quad (8.41)$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \text{занятая пара} \leftrightarrow \Phi(1_k, 1_{-k}) \leftrightarrow \beta_k \leftrightarrow \text{«спин вниз»};$$

здесь α , β — обычные спиновые функции для спина, направленного вверх и для спина, направленного вниз соответственно.

Комбинации операторов в члене потенциальной энергии можно представить другими матрицами Паули. Известно, что

$$c_k^+ c_{-k}^+ \Phi(1_k, 1_{-k}) = 0, \quad c_k^+ c_{-k}^+ \Phi(0_k, 0_{-k}) = \Phi(1_k, 1_{-k}) \quad (8.42)$$

и что

$$\sigma^- = \sigma_x - i\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}; \quad (8.43)$$

следовательно,

$$c_k^+ c_{-k}^+ = \frac{1}{2} \sigma_k^-, \quad (8.44)$$

а для эрмитово сопряженного оператора —

$$c_{-k} c_k = \frac{1}{2} \sigma_k^+. \quad (8.45)$$

Итак, гамильтониан, выраженный через операторы Паули, можно записать в виде

$$\begin{aligned} H_{\text{прив}} &= - \sum \varepsilon_k \sigma_{kz} - \frac{1}{4} V \sum_{kk'}' \sigma_k^- \sigma_k^+ = \\ &= - \sum \varepsilon_k \sigma_{kz} - \frac{V}{4} \sum' (\sigma_{k'x} \sigma_{kx} + \sigma_{k'y} \sigma_{ky}), \end{aligned} \quad (8.46)$$

где симметризация автоматически обеспечена суммированием по всем k' и k . В подпространстве состояний пар гамильтониан

(8.46) является точным гамильтонианом. Существенно помнить, что σ используется здесь не как операторы, действующие на реальные спины, а как операторы, порождающие или уничтожающие пары с $\pm \mathbf{k}$. Тем не менее для точного решения задачи с гамильтонианом (8.46) можно использовать все методы, развитые в теории ферромагнетизма. В задаче 8.3 мы покажем, что возможно точное решение в приближении сильной связи, когда все $\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$.

Введем фиктивное магнитное поле $\mathcal{H}_{\mathbf{k}}$, действующее на $\sigma_{\mathbf{k}}$ следующим образом:

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{z}} + \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}'} (\sigma_{\mathbf{k}'x} \hat{\mathbf{x}} + \sigma_{\mathbf{k}'y} \hat{\mathbf{y}}), \quad (8.47)$$

где $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, $\hat{\mathbf{z}}$ — единичные векторы в направлении координатных осей. Вид гамильтониана БКШ позволяет воспользоваться приближением молекулярного поля. Повернем спиновые векторы $\sigma_{\mathbf{k}}$ так, чтобы они заняли наилучшее из возможных классических расположений, а именно, чтобы каждый спин \mathbf{k} был параллелен действующему на него псевдополю $\mathcal{H}_{\mathbf{k}}$. Приближение молекулярного поля оказывается здесь очень хорошим, так как число спинов, лежащих вдоль направления поля $\mathcal{H}_{\mathbf{k}}$, очень велико, и поэтому само поле можно трактовать как классический вектор.

В невозмущенной ферми-системе ($V=0$) эффективное поле равно $\epsilon_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{z}}$, где величина $\epsilon_{\mathbf{k}}$ положительна для энергий, лежащих выше поверхности Ферми, и отрицательна для энергий, лежащих ниже ее. Устойчивыми спиновыми состояниями будут состояния со спинами, «смотрящими» вверх (свободные пары) для энергий, лежащих выше поверхности Ферми, и состояния со спинами, «смотрящими» вниз (занятые пары) для энергий, лежащих ниже поверхности Ферми. Спины изменяют направление при энергии, точно равной энергии Ферми.

Рассмотрим теперь притягивающее взаимодействие, т. е. случай, когда величина V положительна. Точно на поверхности Ферми $\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$, поэтому единственным полем, действующим на спин $|\mathbf{k}| = k_F$, будет та часть эффективного поля, которая обусловлена членами взаимодействия, т. е.

$$\frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}'} (\sigma_{\mathbf{k}'x} \hat{\mathbf{x}} + \sigma_{\mathbf{k}'y} \hat{\mathbf{y}}). \quad (8.48)$$

Предположим, что спин с k_F расположен горизонтально и направлен вдоль оси $\hat{\mathbf{x}}$. Вследствие взаимодействия спин будет стремиться заставить соседние спины также расположиться вдоль $\hat{\mathbf{x}}$, но по мере удаления от значения k_F члены кинетиче-

ской энергии $\epsilon_{\mathbf{k}} \hat{z}$ будут все сильнее заворачивать спины в направлениях $\pm z$. Ситуация окажется весьма близкой к случаю расположения спинов в стенке Блоха в ферромагнетике, но в данном случае доменная стенка находится в \mathbf{k} -пространстве, а изменение состояний соответствует плавному повороту от занятых состояний к свободным.

Применяя приближение молекулярного поля к основному состоянию при наличии взаимодействия, мы выбираем направление спинов относительно направления среднего поля; при этом само поле мы трактуем как классический вектор. Молекулярное поле описывается выражением (8.47), где можно положить все $\sigma_{\mathbf{k}'y} = 0$, если для удобства направления осей выбраны так, что спины лежат в плоскости xz . Тогда, имея в виду схему на рис. 8.3, получим

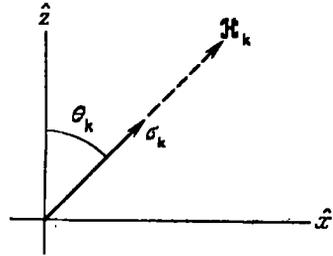


Рис. 8.3. Схема, иллюстрирующая метод молекулярного поля при решении задачи о сверхпроводимости при помощи спинового аналога гамильтониана БКШ.

$$\frac{\mathcal{H}_{\mathbf{k}x}}{\mathcal{H}_{\mathbf{k}z}} = \frac{\sigma_{\mathbf{k}x}}{\sigma_{\mathbf{k}z}} = \frac{\frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}'} \sigma_{\mathbf{k}'x}}{\epsilon_{\mathbf{k}}} = \operatorname{tg} \theta_{\mathbf{k}}. \quad (8.49)$$

Здесь $\sigma_{\mathbf{k}'x} = \sin \theta_{\mathbf{k}'}$, и мы получим интегральное уравнение БКШ в виде

$$\operatorname{tg} \theta_{\mathbf{k}} = \frac{V}{2\epsilon_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}'} \sin \theta_{\mathbf{k}'}. \quad (8.50)$$

Будем искать решение (8.50), полагая

$$\Delta = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}'} \sin \theta_{\mathbf{k}'}. \quad (8.51)$$

Тогда уравнение (8.50) примет вид $\operatorname{tg} \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta}{\epsilon_{\mathbf{k}}}$ и, согласно элементарной тригонометрии, получим

$$\sin \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta}{(\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}}; \quad \cos \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{(\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}}. \quad (8.52)$$

Подставляя полученное выражение для $\theta_{\mathbf{k}'}$ в (8.51), находим

$$\Delta = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{(\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}'}^2)^{1/2}}. \quad (8.53)$$

Перейдем теперь от суммы к интегралу. Пределы интегрирования определяются областью от ω_D до $-\omega_D$, внутри которой потенциал V соответствует притяжению; ω_D — величина порядка дебаевской энергии. Итак, основное уравнение принимает вид

$$1 = \frac{1}{2} V \rho_F \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\varepsilon}{(\Delta^2 + \varepsilon^2)^{1/2}} = V \rho_F \operatorname{Arsh} \left(\frac{\omega_D}{\Delta} \right). \quad (8.54)$$

Здесь ρ_F — плотность состояний на уровне Ферми. Оценка интеграла в (8.54) не представляет труда. Из (8.54) получим для случая $\rho_F V \ll 1$

$$\Delta = \frac{\omega_D}{\operatorname{sh}(1/\rho_F V)} \approx 2\omega_D \exp \left[-\frac{1}{V \rho_F} \right]. \quad (8.55)$$

Это и есть решение БКШ для параметра Δ , характеризующего ширину энергетической щели. Как мы видим, величина Δ положительна, если положительно V .

В качестве первого приближения для спектра элементарных возбуждений $E_{\mathbf{k}}$ можно принять энергию, требуемую для переворачивания фиктивного спина в поле $\mathcal{H}_{\mathbf{k}}$. Используя (8.47), получим

$$E_{\mathbf{k}} = 2 |\mathcal{H}_{\mathbf{k}}| = 2 (\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}, \quad (8.56)$$

где используется только ветвь, соответствующая положительному корню. Наименьшая энергия возбуждения равна 2Δ . Таким образом, в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника имеется энергетическая щель. Ширина этой щели была определена по измерениям теплоемкости при изучении прохождения через тонкие пленки излучения далекой инфракрасной области, при исследовании туннельного эффекта, т. е. перехода электронов через барьер между сверхпроводящей и нормальной пленками. Переворачивание фиктивного спина соответствует возбуждению пары $\pm \mathbf{k}$ в состояние, ортогональное основному состоянию той же пары. Возможны и другие типы возбуждений, не включенные в наше подпространство, например возбуждения, в которых два электрона в возбужденном состоянии имеют различные значения \mathbf{k} . Такие возбуждения мы рассмотрим позднее и увидим, что и в этом случае ширина энергетической щели снова равна 2Δ . Низколежащие возбуждения, подобные магнонам, не учитываются гамильтонианом (8.46), поскольку соответствующие силы взаимодействия имеют большой радиус дей-

ствия. В рассматриваемом случае нельзя, очевидно, ограничиться суммированием лишь по ближайшим соседям. Если в задаче о магнонах одинаковым образом связаны между собой все спины, то легко показать, что никаких возбуждений низкой энергии не будет (кроме однородных колебаний системы как целого).

Среднее значение энергии основного состояния сверхпроводника в сверхпроводящей фазе, отнесенное к энергии в нормальной фазе, определяется из (8.46), (8.50), (8.51), (8.54) следующим образом:

$$E_g = - \sum_{\mathbf{k}'} \varepsilon_{\mathbf{k}} \cos \theta_{\mathbf{k}} - \frac{1}{4} V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}' \sigma_{\mathbf{k}'x} \sigma_{\mathbf{k}x} + \sum_{\mathbf{k}} |\varepsilon_{\mathbf{k}}| =$$

$$= - \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \left(\cos \theta_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sin \theta_{\mathbf{k}} \operatorname{tg} \theta_{\mathbf{k}} \right) + \sum_{\mathbf{k}} |\varepsilon_{\mathbf{k}}|. \quad (8.57)$$

Член $\sum |\varepsilon_{\mathbf{k}}|$ учитывает энергию $2|\varepsilon_{\mathbf{k}}|$ на электронную пару вплоть до уровня Ферми в нормальной фазе. Если ρ_F — плотность состояний на уровне Ферми, то для E_g получим

$$E_g = 2\rho_F \int_0^{\omega_D} d\varepsilon \left\{ \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} \right\} - \frac{\Delta^2}{V}; \quad (8.58)$$

здесь использовано соотношение

$$\sum \varepsilon_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} \operatorname{tg} \theta_{\mathbf{k}} = \Delta^2 \sum \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Delta^2)^{1/2}} = \frac{2\Delta^2}{V}. \quad (8.59)$$

Интеграл в (8.58) берется элементарно. Исключая V при помощи (8.54), получим

$$E_g = \rho_F \omega_D^2 \left\{ 1 - \left[1 + \left(\frac{\Delta}{\omega_D} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} = - \frac{2\rho_F \omega_D^2}{\exp \left[\frac{2}{\rho_F V} \right] - 1} \approx - \frac{1}{2} \rho_F \Delta^2. \quad (8.60)$$

Итак, до тех пор пока величина V положительна, энергия когерентного (сверхпроводящего) состояния ниже, чем нормального состояния. Иначе говоря, критерием сверхпроводимости может служить просто условие: $V > 0$. Величина критического магнитного поля при абсолютном нуле получается, если приравнять E_g величине $H_c^2/8\pi$ для единицы объема образца.

Температура перехода T_c может быть определена методом молекулярного поля, точно так же, как это делается в теории ферромагнетизма. При некоторой конечной температуре средний спин ансамбля направлен вдоль эффективного поля \mathfrak{H}_k ,

а его величина (см. формулу (9.19) в книге автора [8]) описывается уравнением

$$\langle \sigma_k \rangle = \text{th} \frac{\mathcal{H}_k}{T}, \quad (8.61)$$

где поле \mathcal{H}_k записано в единицах постоянных Больцмана. Интегральное уравнение БКШ (8.49) тогда соответственно модифицируется для случая конечных температур, чтобы учесть это уменьшение σ_k ; при неизменном ε_k получим

$$\text{tg} \theta_k = \frac{V}{2\varepsilon_k} \sum_{k'}' \text{th} \frac{\mathcal{H}_{k'}}{T} \sin \theta_{k'} = \frac{\Delta}{\varepsilon_k}. \quad (8.62)$$

Здесь $\mathcal{H}_{k'}$, согласно (8.56), равно

$$\mathcal{H}_k = \{\varepsilon_k^2 + \Delta^2(T)\}^{1/2}. \quad (8.63)$$

В этой модели температура, при которой имеет место переход $T = T_c$, соответствует $\Delta = 0$, или

$$1 = V \sum_{k'}' \frac{1}{2\varepsilon_{k'}} \text{th} \frac{\varepsilon_{k'}}{T_c}, \quad (8.64)$$

где мы использовали (8.52), (8.62) и (8.63). Найденный результат правилен для модели, являющейся спиновой аналогией сверхпроводимости, которая, напомним, полностью справедлива в случае подпространства пар — допустимыми возбужденными состояниями служат только реальные парные возбуждения в том смысле, как они вводятся ниже (см. (8.103)). Если мы расширим пространство, разрешив одночастичные возбуждения, как это сделано ниже (см. (8.102) и (8.110)), то число возможных возбуждений удвоится. Удвоение числа возбуждений удвоит энтропию, что с термодинамической точки зрения (имеется в виду связь свободной энергии с энтропией), точно эквивалентно удвоению температуры. Тогда T_c в уравнении (8.64) следует заменить на $2T_c$. Удвоение числа возбуждений не изменит вклада в свободную энергию, так как, согласно (8.167) и (8.168), два одночастичных возбуждения имеют ту же энергию, что и одно реальное парное возбуждение с тем же $|\mathbf{k}|$. Переписывая модифицированный результат в виде интеграла, получим

$$\frac{2}{V\rho_F} = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \text{th} \frac{\varepsilon}{2T_c} = \int_0^{\omega_D/2T_c} dx \frac{\text{th} x}{x}, \quad (8.65)$$

т. е. тот же результат, который был получен для T_c в теории БКШ.

Если $T_c \ll \omega_D$, то $\text{th } x$ можно принять равным единице почти во всей области интегрирования вплоть до $x \approx 1$; ниже этого значения $\text{th } x$ можно считать примерно равным x . Тогда наш интеграл будет примерно равен

$$1 + \ln \frac{\omega_D}{2T_c}.$$

Более точное графическое интегрирование с учетом (8.55) для случая $\rho_F V \ll 1$ дает

$$T_c = 1,14\omega_D \exp \left[-\frac{1}{\rho_F V} \right]. \quad (8.66)$$

Для ширины энергетической щели получим

$$2\Delta = 3,5T_c. \quad (8.67)$$

В эксперименте были найдены следующие значения $2\Delta/T_c$ [4]:

Элемент	Sn	Al	Pb	Cd
$2\Delta/T_c$	3,5	3,4	4,1	3,3

Изотопический эффект, т. е. наблюдаемое постоянство произведения $T_c M^{1/2}$ при изменении массы M для различных изотопов данного элемента, следует непосредственно из формулы (8.66), поскольку величина ω_D прямо пропорциональна частоте колебаний решетки (предполагается, что V от M не зависит). Частота линейного осциллятора пропорциональна $M^{-1/2}$ и, следовательно, $T_c M^{1/2} = \text{const}$ при различных массах изотопов данного химического элемента. Исключением из этого правила служат, как известно, элементы переходных групп Ru и Os, что, по-видимому, связано с эффектами поляризации d -оболочки. Кроме того, даже для простых металлов следует ожидать некоторой зависимости V от M , что нарушает согласие результатов простой теории с данными опыта (см., например, [9]).

Описанный выше спиновый аналог основного состояния можно ввести также при помощи представления об операции поворота спинов из состояния истинного вакуума, в котором все пары свободны, все парные состояния не заняты (спины «смотрят» вверх). Для образования какого-либо состояния со спином в плоскости xz и квантования этого состояния путем введения угла $\theta_{\mathbf{k}}$ с осью y применяется оператор спинового вращения U (см. курс [10], стр. 534), действие которого состоит в повороте спина на угол $\theta_{\mathbf{k}}$ относительно оси y :

$$U = \cos \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} - i\sigma_{ky} \sin \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} = \cos \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2}(\sigma_{\mathbf{k}}^+ - \sigma_{\mathbf{k}}^-) \sin \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}}; \quad (8.68)$$

действие оператора σ^- на вакуумное состояние дает нуль, причем $\frac{1}{2}\sigma_{\mathbf{k}}^- = c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+$. Таким образом, функция основного состояния имеет вид

$$\Phi_0 = \prod_{\mathbf{k}} \left(\cos \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} + c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+ \sin \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} \right) \Phi_{\text{вак}}. \quad (8.69)$$

Это и есть основное состояние, используемое в теории БКШ (см. ниже формулы (8.88), (8.92), (8.107)). Следует отметить, что при $k \ll k_F$ мы имеем $\frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \pi$, а состояние Φ_0 в этой области целиком заполнено электронами.

Основное состояние в виде (8.69) является лишь приближением к точному основному состоянию, поскольку мы предположили, что эта функция имеет форму произведения. Истинная собственная функция должна быть значительно более сложной. Однако результаты решения задачи 8.3 показывают, что выбор этой функции в виде (8.69) чрезвычайно удачен. Орбах [11] проделал аналогичный расчет для стенки Блоха в ферромагнетике и установил, что точное значение энергии и значение, вычисленное полуклассическим методом, хорошо согласуются между собой, причем это согласие тем лучше, чем больше число спинов. В настоящее время существует несколько вариантов доказательства того, что точность решения БКШ, основанного на приведенном гамильтониане, порядка $1/N$.

Решение уравнения БКШ. Метод уравнений движения. Полезно рассмотреть также другой подход к решению уравнения БКШ. Запишем уравнения движения для операторов $c_{\mathbf{k}}$ и $c_{-\mathbf{k}}^+$, исходя из приведенного гамильтониана в виде (8.35):

$$H_{\text{прив}} = \sum \varepsilon_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}) - V \sum' c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}. \quad (8.70)$$

Составив коммутаторы с учетом того, что $c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \equiv 0$ и $c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}}^+ \equiv 0$, получим

$$\left. \begin{aligned} i\dot{c}_{\mathbf{k}} &= \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} - c_{-\mathbf{k}}^+ V \sum' c_{-\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'}, \\ i\dot{c}_{-\mathbf{k}}^+ &= -\varepsilon_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^+ - c_{\mathbf{k}} V \sum' c_{\mathbf{k}'}^+ c_{-\mathbf{k}'}^+. \end{aligned} \right\} \quad (8.71)$$

Введем величины $B_{\mathbf{k}}$, определив их следующим образом:

$$B_{\mathbf{k}} = \langle 0 | c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} | 0 \rangle = -B_{-\mathbf{k}}; \quad B_{+\mathbf{k}}^* = \langle 0 | c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+ | 0 \rangle. \quad (8.72)$$

Величину $\langle 0 | c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} | 0 \rangle$ следует понимать в том смысле, что $\langle 0; N | c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} | 0; N+2 \rangle$. Результирующая волновая функция содержит смесь состояний с небольшим разбросом по числу частиц. Эти матричные элементы аналогичны тем, с которыми мы

имели дело в гл. 2 в связи с рассмотрением фононного спектра конденсированного бозонного газа. Они естественным образом появляются и в теории сверхпроводимости при использовании метода функций Грина (см. работу Горькова [12]). Этот метод описан ниже, в гл. 21.

Положим, что при $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| < \omega_D$

$$\Delta_{\mathbf{k}} = V \sum'_{\mathbf{k}'} B_{\mathbf{k}}; \quad \Delta_{\mathbf{k}}^* = V \sum'_{\mathbf{k}'} B_{\mathbf{k}'}^*, \quad (8.73)$$

а при $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| > \omega_D$ —

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{\mathbf{k}}^* = 0. \quad (8.74)$$

Тогда линеаризованные уравнения движения запишутся в виде

$$i\dot{c}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} - \Delta_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^+, \quad (8.75)$$

$$i\dot{c}_{-\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^+ - \Delta_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}}. \quad (8.76)$$

Эта линеаризация представляет собой простое обобщение метода Хартри—Фока, в котором учитываются члены типа $c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}'} c_{-\mathbf{k}'}$. Приведенные выше уравнения имеют решения экспоненциального вида $e^{-i\lambda t}$ при условии

$$\begin{vmatrix} \lambda - \varepsilon_{\mathbf{k}} & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}}^* & \lambda + \varepsilon_{\mathbf{k}} \end{vmatrix} = 0, \quad (8.77)$$

т. е. когда

$$\lambda_{\mathbf{k}} = (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Delta^2)^{1/2}, \quad (8.78)$$

где $\Delta^2 = \Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^*$. Зависимость Δ от \mathbf{k} мы теперь пренебрегаем.

Собственные векторы уравнений (8.75) и (8.76) можно записать в виде

$$\begin{array}{l} \alpha_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^+, \quad \alpha_{-\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+, \\ \alpha_{\mathbf{k}}^+ = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}, \quad \alpha_{-\mathbf{k}}^+ = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^+ + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}. \end{array} \quad (8.79)$$

Обратные им соотношения имеют вид

$$\begin{array}{l} c_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}}^+, \quad c_{-\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+, \\ c_{\mathbf{k}}^+ = u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ + v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}}, \quad c_{-\mathbf{k}}^+ = u_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}}^+ - v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}. \end{array} \quad (8.80)$$

Здесь коэффициенты $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ вещественны, $u_{\mathbf{k}}$ — четная, а $v_{\mathbf{k}}$ — нечетная функции \mathbf{k} , т. е. $u_{\mathbf{k}} = u_{-\mathbf{k}}$, а $v_{\mathbf{k}} = -v_{-\mathbf{k}}$. Нетрудно убедиться в том, что $\alpha_{\mathbf{k}}$ удовлетворяют перестановочным соотноше-

ниям фермиевского типа, если $u_k^2 + v_k^2 = 1$; действительно,
 $\{\alpha_k, \alpha_k^+\} = u_k u_k, \{c_k, c_k^+\} + v_k v_k, \{c_{-k}^+, c_{-k}\} = \delta_{kk}, (u_k^2 + v_k^2)$; (8.81)

и, кроме того,

$$\{\alpha_k, \alpha_{-k}\} = u_k v_k \{c_k, c_k^+\} - v_k u_k \{c_{-k}^+ c_{-k}\} = u_k v_k - v_k u_k = 0. \quad (8.82)$$

Если выражения для c_k в виде (8.80) подставить в (8.75), то при $\alpha_k \sim e^{-i\lambda t}$ получим

$$\lambda u_k = \varepsilon_k u_k + \Delta v_k; \quad (8.83)$$

возводя (8.83) в квадрат и учитывая (8.78), находим

$$\lambda^2 u_k^2 = \varepsilon_k^2 u_k^2 + \Delta^2 v_k^2 + 2\varepsilon_k \Delta u_k v_k = (\varepsilon_k^2 + \Delta^2) u_k^2. \quad (8.84)$$

Таким образом,

$$\Delta^2 (u_k^2 - v_k^2) = 2\varepsilon_k \Delta u_k v_k. \quad (8.85)$$

Запишем u_k, v_k в следующем виде:

$$u_k = \cos \frac{1}{2} \theta_k, \quad v_k = \sin \frac{1}{2} \theta_k. \quad (8.86)$$

Тогда вместо (8.85) получим

$$\Delta \cos \theta_k = \varepsilon_k \sin \theta_k, \quad \operatorname{tg} \theta_k = \Delta / \varepsilon_k. \quad (8.87)$$

Следовательно, имея в виду выражения (8.52), мы видим, что θ_k имеет тот же смысл, что и в методе спиновой аналогии.

Волновая функция основного состояния. Покажем теперь, что волновую функцию основного состояния можно выразить через операторы квазичастиц α_k в виде

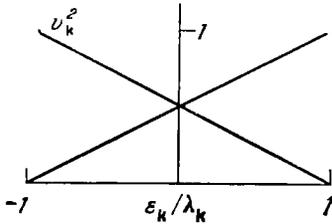


Рис. 8.4. Зависимость коэффициентов u_k и v_k от отношения ε_k/λ_k в схеме БКШ.

Здесь ε_k — кинетическая энергия свободной частицы, отсчитываемая от поверхности Ферми, а $\lambda_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta^2}$ — энергетический параметр квазичастицы.

$$\Phi_0 = \prod_k \alpha_{-k} \alpha_k \Phi_{\text{вак}}, \quad (8.88)$$

или

$$\Phi_0 = \prod_k (-v_k) (u_k + v_k c_k^+ c_{-k}^+) \Phi_{\text{вак}}. \quad (8.89)$$

Можно нормировать функцию Φ_0 , опустив множители $(-v_k)$; тогда

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_{\text{вак}} | \prod_k (u_k + v_k c_{-k} c_k) (u_k + v_k c_k^+ c_{-k}^+) | \Phi_{\text{вак}} \rangle = \\ &= \prod_k (u_k^2 + v_k^2) \langle \Phi_{\text{вак}} | \Phi_{\text{вак}} \rangle. \end{aligned} \quad (8.90)$$

Легко убедиться в том, что функция (8.88) описывает основное состояние. Подействуем на Φ_0 оператором уничтожения; тогда

$$\alpha_{\mathbf{k}} \Phi_0 = \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{k}}' \alpha_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \Phi_{\text{вак}} = 0, \quad (8.91)$$

поскольку $\alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} = 0$, если α — фермиевские операторы. Итак, в приближении квазичастиц нормированная функция основного состояния имеет вид

$$\Phi_0 = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+) \Phi_{\text{вак}}. \quad (8.92)$$

Значения $u_{\mathbf{k}}$ и $v_{\mathbf{k}}$, согласно (8.52) и (8.86), равны

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \cos^2 \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} (1 + \cos \theta_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \right], \quad (8.93)$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \sin^2 \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \right]. \quad (8.94)$$

Графики зависимости $u_{\mathbf{k}}^2$ и $v_{\mathbf{k}}^2$ от $\epsilon_{\mathbf{k}}/\lambda_{\mathbf{k}}$ приведены на рис. 8.4.

Полезно убедиться в том, что выражение для энергии основного состояния (8.60), вычисленное методом спиновой аналогии, получается и прямым расчетом при использовании волновой функции в виде (8.88) или (8.92). Среднее значение кинетической энергии (по основному состоянию) содержит величину

$$\langle \Phi_0 | c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | v_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ | \Phi_0 \rangle = v_{\mathbf{k}}^2, \quad (8.95)$$

и другие члены, значения которых равны нулю. Среднее значение потенциальной энергии содержит величину

$$\begin{aligned} & - \langle \Phi_0 | c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} | \Phi_0 \rangle = \\ & = \langle \Phi_0 | u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ | \Phi_0 \rangle = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (8.96)$$

и другие члены, значения которых также равны нулю. Следовательно, учитывая в выражении для кинетической энергии две ориентации спина, получим

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H_{\text{прив}} | \Phi_0 \rangle & = 2 \sum \epsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - V \sum' u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \\ & = \sum \epsilon_{\mathbf{k}} (1 - \cos \theta_{\mathbf{k}}) - \frac{1}{4} V \sum \sin \theta_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (8.97)$$

В последнем члене в правой части (8.97) суммирование, имея в виду (8.51), производится дважды и дает $-\Delta^2/V$. Член $\sum \epsilon_{\mathbf{k}}$

парами типа $\alpha_{-\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}}^+$, так что

$$\langle \hat{n}_{\mathbf{k}} \rangle_0 = v_{\mathbf{k}}^2 = h_{\mathbf{k}} = \sin^2 \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}}. \quad (8.105)$$

Здесь введена величина $h_{\mathbf{k}}$, которая применялась в оригинальной работе Бардина, Купера и Шриффера в качестве символа для среднего значения числа пар $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ в основном состоянии Φ_0 .

Соотношение (8.105) устанавливает связь наших результатов с выражениями, выведенными этими авторами:

$$h_{\mathbf{k}}^{1/2} = \sin \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} = v_{\mathbf{k}}, \quad (1 - h_{\mathbf{k}})^{1/2} = \cos \frac{1}{2} \theta_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}, \quad (8.106)$$

$$\Phi_0 = \prod_{\mathbf{k}} [(1 - h_{\mathbf{k}})^{1/2} + h_{\mathbf{k}}^{1/2} c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+] \Phi_{\text{вак}}. \quad (8.107)$$

В нашем приближении гамильтониан, выраженный в операторах квазичастиц, имеет вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}}. \quad (8.108)$$

Энергии возбужденных состояний получаются непосредственно как суммы корней $\lambda_{\mathbf{k}}$ уравнений движения (см. (8.75)–(8.79)) для операторов рождения квазичастиц, т. е.

$$E_{1 \dots j} = \sum_{i=1}^j \lambda_{\mathbf{k}_i}, \quad \lambda_{\mathbf{k}} = (\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}, \quad (8.109)$$

где j — число возбужденных квазичастиц.

При анализе результатов решения конкретных задач следует иметь в виду, что сопоставлять между собой можно энергии лишь тех возбужденных состояний, в которых находится такое же среднее число частиц, как и в основном состоянии. Если в основном состоянии имеется N пар, то мы можем сравнивать его с возбужденным состоянием, имеющим $2p$ возбуждений и $N-p$ пар. Таким образом, наименьшее по энергии допустимое возбужденное состояние одночастичного типа должно содержать две возбужденные частицы, т. е.

$$\Phi_s = \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}}^+ \Phi_0 = c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}}^+ \prod_{\mathbf{k}}' (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+) \Phi_{\text{вак}}, \quad (8.110)$$

где символ произведения по \mathbf{k} означает, что в произведение входит $N-1$ пара и не учитывается наше произвольное требование, согласно которому в это произведение должны входить только $N-2$ пары. В функцию реального парного возбуждения

$$\Phi_p = \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}}^+ \Phi_0 \quad (8.111)$$

равен нулю. В результате получим

$$(8.98) \quad \langle \Phi_0 | H_{\text{прив}} | \Phi_0 \rangle = - \sum \epsilon_k \cos \theta_k - \frac{V}{v^2}$$

и, следовательно, при возникновении сверхпроводимости изменение энергии основного состояния относительно вакуума равно

$$(8.99) \quad E^g = - \sum \epsilon_k \cos \theta_k - \Delta^2 V + \sum |\epsilon_k|$$

т. е. точно той же величины, которая была получена ранее (см. (8.57) и (8.58)). Среднее значение энергии в состоянии Φ_0 совпадает со значением, вычисленным ранее методом спиновой аналогии.

Возбужденные состояния. Как легко видеть, составленные при помощи функций

$$(8.100) \quad \Phi_0 = \prod \alpha_{-k} \alpha_k \Phi_{\text{вак}}$$

волновые функции

$$(8.101) \quad \Phi_{k_1 \dots k_f} = \alpha_{k_1}^+ \dots \alpha_{k_f}^+ \Phi_0$$

образуют полную ортогональную систему. Действие оператора α_k^+ на волновую функцию Φ_0 создает элементарное возбуждение, или квазичастицу, со свойствами фермиона, т. е.

$$\alpha_k^+ \Phi_0 = (u_k c_k^+ - v_k c_k^-) (u_k c_k^+ + v_k c_k^-) \dots = c_k^+ \dots$$

(8.102)

Здесь мы выбрали из произведений член с k' . Состояние $\alpha_k^+ \Phi_0$ — это *одночастичное возбужденное состояние*. В этом состоянии находится одна частица с квазинимпульсом k ; виртуальные пары в состоянии Φ_0 при этом не учитываются.

В общем случае двухчастичное возбужденное состояние описывается оператором $\alpha_k^+ \alpha_{k'}^+$. Если $k'' = -k'$, то получается особое состояние

$$(8.103) \quad \alpha_k^+ \alpha_{-k}^+ \Phi_0 = (u_k c_k^+ c_{-k}^- - v_k c_k^- c_{-k}^+) \dots$$

Считается, что в этом состоянии находится *реальная возбужденная пара*, образованная из виртуальной, имевшейся в состоянии Φ_0 .

Для оператора числа частиц в состоянии с k получим, согласно (8.79),

$$(8.104) \quad n_k = c_k^+ c_k = (u_k a_k^+ + v_k a_k^-) (u_k a_k + v_k a_k^+)$$

Среднее значение оператора n_k для основного состояния Φ_0 получается из членов, в которых операторы a_k расположены

автоматически должна входить $N-1$ невозбужденная пара. Для этого возбуждения $E = 2\lambda_k$. Вычисление энергии состояний (8.110) и (8.111) мы оставляем читателю в качестве упражнения (см. задачу 8.6). Установлено, что вклад потенциальной энергии от возбужденных частиц равен нулю; увеличение потенциальной энергии при возбуждении происходит за счет уменьшения числа связей между невозбужденными парами просто из-за уменьшения числа невозбужденных пар.

Электродинамика сверхпроводников. Теория свехпроводимости должна, прежде всего, объяснить эффект Мейсснера, т. е. выталкивание магнитного потока из сверхпроводника. Наличие эффекта Мейсснера сразу следует из лондоновского уравнения (см., например, [8], гл. 16); действительно,

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{c\Lambda} \mathbf{A}(\mathbf{x}), \quad \Lambda = \frac{m}{ne^2} = \frac{4\pi\lambda_L^2}{c^2}. \quad (8.112)$$

Здесь \mathbf{j} — плотность тока, \mathbf{A} — вектор-потенциал, λ_L — лондоновская глубина проникновения. Мы предполагаем, что $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ является медленно изменяющейся функцией координат; в противном случае лондоновские уравнения следует записать в интегральной форме, предложенной Пиппардом. Запись в интегральной форме фактически определяет $\mathbf{j}(\mathbf{x})$ при помощи взвешенного значения \mathbf{A} , усредненного по расстоянию порядка длины когерентности ξ_0 , определение которой дано ниже. Мы рассмотрим электродинамику сверхпроводника только в основном состоянии (при $T=0^\circ\text{K}$).

Вектор-потенциал возьмем в виде

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \mathbf{a}_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}; \quad (8.113)$$

поскольку осциллирующий потенциал легче рассматривать, чем линейный; лондоновское уравнение мы возьмем для предельного случая $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Выражение, комплексно сопряженное (8.113), нам в явном виде не понадобится, хотя последующее рассмотрение справедливо и в этом случае.

Оператор плотности тока в представлении вторичного квантования имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\mathbf{x}) &= \frac{e}{2mi} (\Psi^+ \text{grad} \Psi - \Psi \text{grad} \Psi^+) - \\ &\quad - \frac{e^2}{mc} \Psi^+ \mathbf{A} \Psi = \mathcal{J}_P(\mathbf{x}) + \mathcal{J}_D(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (8.114)$$

Здесь \mathcal{J}_P — парамагнитная, а \mathcal{J}_D — диамагнитная части оператора плотности тока. Выражение для $\mathcal{J}(\mathbf{x})$ получается путем симметризации оператора скорости $[\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}]/m$. Представим Ψ

(в единице объема) в виде ряда

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}; \quad (8.115)$$

тогда

$$\mathcal{J}_P(\mathbf{x}) = \frac{e}{2m} \sum_{\mathbf{kq}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} (2\mathbf{k} + \mathbf{q}), \quad (8.116)$$

$$\mathcal{J}_D(\mathbf{x}) = -\frac{e^2}{mc} \sum_{\mathbf{kq}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{A}(\mathbf{x}). \quad (8.117)$$

Предположим, что в отсутствие поля ток исчезает. Многочастичное состояние Φ системы запишем в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1(\mathbf{A}) + \dots, \quad (8.118)$$

где Φ_0 не зависит от \mathbf{A} , а Φ_1 — линейная функция \mathbf{A} , т. е.

$$\Phi_1 = \sum' |l\rangle \frac{\langle l | H_1 | 0 \rangle}{E_0 - E_l} \quad (8.119)$$

Здесь при кулоновской калибровке, т. е. когда $\text{div } \mathbf{A} = 0$, гамильтониан H_1 с точностью до $O(\mathbf{A})$ имеет вид

$$\begin{aligned} H_1 &= - \int d^3x \Psi^+(\mathbf{x}) \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \Psi(\mathbf{x}) = \\ &= -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{kq}} \int d^3x c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{k} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} = -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (8.120)$$

В кулоновской калибровке мы имеем

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{q}} = 0. \quad (8.121)$$

Можно показать (это будет сделано ниже), что построенная таким путем теория является калибровочно инвариантной.

С точностью до членов порядка \mathbf{A} среднее значение оператора диамагнитного тока (полагая $q \rightarrow 0$) равно

$$\mathbf{j}_D(\mathbf{x}) = \langle 0 | \mathcal{J}_D | 0 \rangle = -\frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{x}). \quad (8.122)$$

Этот результат должен совпадать с лондоновским уравнением для $\mathbf{j}_P = 0$. Величина n есть полная концентрация электронов. Для среднего значения величины $\mathbf{j}_P(\mathbf{x})$ — оператора парамагнитного тока, взятого по состоянию Φ , — получим с точностью до членов порядка \mathbf{A}

$$\mathbf{j}_P(\mathbf{x}) = \langle 0 | \mathcal{J}_P | 1 \rangle + \langle 1 | \mathcal{J}_P | 0 \rangle, \quad (8.123)$$

где функция $|1\rangle$ определена выражением (8.119) так, что

$$\langle 0 | \mathcal{J}_P | 1 \rangle = \sum \frac{1}{E_0 - E_l} \langle 0 | \mathcal{J}_P | l \rangle \langle l | H_1 | 0 \rangle. \quad (8.124)$$

Рассмотрим матричный элемент $\langle 1 | H_1 | 0 \rangle$. Для основного и возбужденного состояний в модели БКШ он имеет не совсем обычную структуру. Эта структура весьма существенна для объяснения эффекта Мейсснера и других процессов, происходящих в сверхпроводниках. Мы имеем

$$\langle l | H_1 | 0 \rangle = - \frac{e}{mc} \langle l | \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_q) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} | 0 \rangle. \quad (8.125)$$

Рассмотрим вклады, обусловленные некоторым определенным возбужденным состоянием с номером l , волновая функция которого имеет вид

$$\Phi_l = \alpha_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}'}^+ \Phi_0 = c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ c_{-\mathbf{k}'}^+ \prod_{\mathbf{k}}' (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}^+) \Phi_{\text{вак}}. \quad (8.126)$$

В сумме (8.125) это состояние образуется из основного состояния при помощи оператора

$$(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}_q) c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}'},$$

так как, согласно (8.80), имеем

$$c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}'} \Phi_0 = u_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}'} \Phi_l; \quad (8.127)$$

но в (8.125) входит, кроме того, оператор

$$[(-\mathbf{k}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{a}_q] c_{-\mathbf{k}'}^+ c_{-\mathbf{k}'-\mathbf{q}},$$

который вносит вклад

$$c_{-\mathbf{k}'}^+ c_{-\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \Phi_0 = u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} \Phi_l. \quad (8.128)$$

Замечая, что $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_q) = 0$, получим для полного матричного элемента с состоянием l

$$\langle l | H_1 | 0 \rangle = - \frac{e}{mc} (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}_q) (u_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}'} - u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}) \sim \sin \frac{1}{2} (\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}). \quad (8.129)$$

Эта величина, если учесть (8.90) и (8.94), стремится к нулю при $\mathbf{q} \rightarrow 0$. В этом предельном случае энергетический знаменатель равен

$$E_0 - E_l \rightarrow -2(\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2} \quad (8.130)$$

и, следовательно, при $\mathbf{q} \rightarrow 0$

$$\langle 0 | \mathcal{J}_P | 1 \rangle \rightarrow 0. \quad (8.131)$$

Итак, в данном предельном случае мы получаем лондоновское уравнение

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{x}). \quad (8.132)$$

В нормальном состоянии, как показал Бардин [5], парамагнитный ток примерно компенсирует диамагнитный. В этом состоянии энергетическая щель отсутствует. Для обычных диэлектриков виртуальные возбужденные состояния образуются при одноэлектронных переходах и никакой компенсации типа компенсации, вытекающей из (8.129), не обнаруживается.

Калибровочную инвариантность теории можно продемонстрировать несколькими способами. Например, Шриффер [13] привел ряд соображений, основанных на свойствах плазмонов. Калибровочное преобразование от кулоновской калибровки означает добавление к нашему вектор-потенциалу продольной части $iq\varphi(\mathbf{q})$. Такой член в выражении для потенциала тесно связан с плазмонными возбуждениями и действительно сдвигает плазмонные координаты. Этот сдвиг не изменяет частоты плазмона и, следовательно, не изменяет и физических свойств системы. Другой подход к вопросу о калибровочной инвариантности состоит в том, что, как нетрудно заметить, калибровочное преобразование эквивалентно для оператора состояния преобразованию типа

$$\Psi \rightarrow \Psi e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}. \quad (8.133)$$

В этом случае, например, величину $B_{\mathbf{k}}$ (см. (8.72)) следует переопределить, так как

$$\begin{aligned} \langle 0 | \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) | 0 \rangle &\rightarrow \langle 0 | \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) | 0 \rangle \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{y})] = \\ &= \langle 0 | \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{y}] c_{\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k}' + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{x}] | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (8.134)$$

Для парных состояний тогда имеем условие

$$\mathbf{k} = -\mathbf{k}' - 2\mathbf{K}, \quad (8.135)$$

так что парная часть (8.134), которую мы хотим сохранить в гамильтониане, по аналогии с (8.72) будет иметь вид

$$\langle 0 | \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) | 0 \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{x})] \langle 0 | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} | 0 \rangle. \quad (8.136)$$

С определенными таким путем новыми парами все дальнейшие расчеты сохраняют силу без всяких изменений. Ниже это продемонстрировано при рассмотрении вопроса о квантовании магнитного потока.

Длина когерентности. Пиппард на основе эмпирических соображений предложил модифицировать лондоновское уравнение

так, чтобы плотность тока в точке задавалась интегралом от вектора-потенциала по области, охватывающей эту точку, а именно:

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{3}{4\pi c \Lambda \xi_0} \int d^3y \frac{\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{y})) e^{-r/\xi_0}}{r^4}, \quad (8.137)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{x} - \mathbf{y}$. Наличие длины когерентности ξ_0 является фундаментальным свойством вещества; для чистых металлов ее численное значение по порядку величины составляет 10^{-4} см. Для медленно изменяющегося вектор-потенциала \mathbf{A} уравнение Пиппарда (8.137) принимает вид лондоновского уравнения (8.112) с величиной Λ , которая определена там же. В материалах, содержащих примеси, величину ξ_0 в показателе экспоненты следует заменить на ξ , определенную следующим образом:

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\alpha l}; \quad (8.138)$$

здесь α — эмпирическая константа порядка единицы, а l — средняя длина свободного пробега электрона проводимости в нормальном состоянии. Однако величина ξ_0 , стоящая в знаменателе коэффициента перед интегралом, остается прежней. Если $\xi < \lambda_L$, как, например, в некоторых сверхпроводящих сплавах, то сверхпроводник относят к числу так называемых жестких сверхпроводников, или сверхпроводников 2-го рода. Для них характерно резкое изменение свойств в сильных магнитных полях¹⁾.

Выражение для тока, аналогичное полученному Пиппардом, вытекает и из теории БКШ. Вывод этого выражения приведен в оригинальной работе [2]. В той же теории БКШ получено выражение для ξ_0 в виде

$$\xi_0 = \frac{v_F}{\pi \Delta}. \quad (8.139)$$

Чтобы уяснить его смысл, напомним, что мы получили лондоновское уравнение из (8.129) для случая $q \rightarrow 0$. Это уравнение для малых q и для значений k , близких к k_F , дает, согласно (8.93) и (8.94), соотношение

$$u_{k+q} v_k - u_k v_{k+q} \approx \frac{1}{4\Delta} (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) \approx \frac{k_F q}{4m\Delta}. \quad (8.140)$$

Этот член мал, если

$$q \ll q_0 \equiv \frac{4m\Delta}{k_F} = \frac{4\Delta}{v_F}. \quad (8.141)$$

¹⁾ См. по этому вопросу, например, статью Абрикосова [14], основанную на работе Гинзбурга и Ландау [15].

Отсюда видно, что величина q_0 , определенная таким способом, равна, с точностью до числового множителя $4/\pi$, $1/\xi_0$.

Результат (8.139) находится в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными. Высказанные выше аргументы (см. (8.140), (8.141)) убедительно свидетельствуют в пользу того, что $1/q_0$ характеризует минимальную протяженность волнового пакета, если избыточная энергия последнего порядка Δ . Значения ξ_0 равны по порядку величины 10^{-4} см. В жестких сверхпроводящих сплавах значение ξ по порядку величины может составлять 10^{-7} см. Глубина проникновения λ_L при низких температурах равна по порядку величины 10^{-6} — 10^{-5} см, но возрастает при $T \rightarrow T_c$.

Матричные элементы, обусловленные эффектами когерентности. При рассмотрении матричных элементов в связи с эффектом Мейсснера мы видели, что вклад в возбуждение одночастичных виртуальных состояний вносят два члена. При вычислениях во втором приближении появятся квадраты матричных элементов. Вклад от перекрестных произведений таких двух членов зависит от их знаков. Обусловленные этим эффекты называются *эффектами когерентности*. Для одних процессов эти члены усиливают эффект, для других — ослабляют. Эффекты когерентности являются характерной чертой явления сверхпроводимости. Их объяснение служит замечательным и убедительным аргументом в пользу физической реальности волновых функций БКШ.

Связь поля фотонов с волновым вектором q описывается квадратами выведенных выше матричных элементов (8.125) — (8.129). Для фотонов с энергией, меньшей ширины щели, возможны только неупругие фотонные процессы, например рассеяние квазичастиц, в результате которого они переходят в возбужденное состояние. Мы теперь хотим выделить члены с

$$c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} - c_{-\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}}, \quad (8.142)$$

которые выписаны по отдельности в выражениях (8.127) и (8.128), но не будем брать предшествующих членов типа $\alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}}^+$, которые связывают основное состояние с возбужденными, за исключением члена типа $\alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}}$, отвечающего рассеянию квазичастицы, сопровождающемуся ее переходом из состояния с \mathbf{k} в состояние с $\mathbf{k}+\mathbf{q}$. Итак, выпишем интересующую нас часть более подробно:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} - c_{-\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} &= u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ + \dots = \\ &= (u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \dots \end{aligned} \quad (8.143)$$

В выражение для частоты переходов для процессов рассеяния $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$ входит

$$(u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta^2}{\lambda_{\mathbf{k}}\lambda_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right\}. \quad (8.144)$$

Это выражение описывает поглощение фотонов и ядерную спиновую релаксацию в сверхпроводнике. При абсолютном нуле процесс, описываемый выражением (8.143), исчезает, поскольку действие операторов $\alpha_{\mathbf{k}}$ на функцию основного состояния дает нуль.

Имеются также другие типы процессов рассеяния, для которых результаты будут иными. Рассмотрим поглощение квазичастицами ультразвуковых волн. Для этого введем гамильтониан возмущения, обусловленного потенциалом деформации в виде

$$H' = iD \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^+). \quad (8.145)$$

Члены этого гамильтониана, описывающие рассеяние квазичастицы с импульсом \mathbf{k} и переход ее в состояние с импульсом $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, сопровождающееся поглощением фонона с импульсом \mathbf{q} , пропорциональны

$$c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}}. \quad (8.146)$$

Здесь, в отличие от того, как мы поступали в случае с фотонами, берется знак плюс, так как величина D не зависит от \mathbf{k} для потенциала, описывающего связь с деформациями и приводящего к H' . Можно сказать и в более общем виде, что симметрия фононного взаимодействия иная, чем фотонного.

Тогда, имея в виду (8.143) и изменяя надлежащим образом знак, получим для рассеяния

$$(u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}u_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \Delta^2}{\lambda_{\mathbf{k}}\lambda_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right\}. \quad (8.147)$$

Обсуждение экспериментов, связанных с наблюдением эффектов когерентности типа (8.144) и (8.147), изложено в обзоре [4].

Квантование магнитного потока в сверхпроводниках. Экспериментально установлено [16, 17], что магнитный поток в сверхпроводящем кольце или тороиде квантуется в единицах

$$\frac{1}{2} \frac{ch}{e} = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ гс/см}^2. \quad (8.148)$$

Заметим, что эту единицу можно представить также в виде

$$\frac{1}{2} \frac{2\pi\hbar c}{e} = 2\pi \frac{e\hbar}{2mc} \frac{mc^2}{e^2} = \frac{2\pi\mu_B}{a_e}, \quad (8.149)$$

где a_e — классический радиус электрона.

Рассмотрим кольцо R с отверстием O (рис. 8.5). Обозначим через Φ суммарный магнитный поток через кольцо. Он создается полем внешних источников и поверхностными токами кольца. Волновое уравнение для частиц в кольце имеет вид

$$\left\{ \sum_j \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p}_j + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \right]^2 + V \right\} \Psi = E\Psi, \quad (8.150)$$

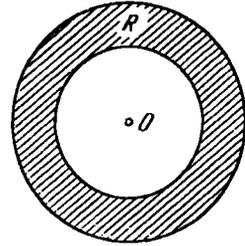


Рис. 8.5. Сверхпроводящее кольцо.

где в потенциал V включены электрон-фононное взаимодействие и энергия фонона. Внутри области R $\mathbf{H} = 0$, если пренебречь микроскопически малой областью вблизи поверхности кольца. Иначе говоря, мы предполагаем наличие эффекта Мейсснера. Тогда $\text{rot } \mathbf{A} = 0$, а $\mathbf{A} = \text{grad } \chi$, где величина χ не может быть константой, так как она должна обеспечивать поток, равный

$$\Delta\chi = \oint \text{grad } \chi \cdot d\mathbf{l} = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{S} = \Phi, \quad (8.151)$$

даже если путь линейного интегрирования проходит только по точкам, где $\mathbf{H} = 0$. Мы можем считать, что $\chi = \frac{\Phi}{2\pi} \Phi\hat{\varphi}$, где $\hat{\varphi}$ — единичный вектор вдоль касательной, а φ — угол.

Теперь произведем преобразование, помня, что в настоящем разделе Ψ — одноэлектронная волновая функция, а не полевой оператор. Итак,

$$\Psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) \exp \sum_j \frac{ie}{c} \chi(\mathbf{x}_j); \quad (8.152)$$

при этом должно выполняться соотношение

$$\mathbf{p}\Psi = \left\{ \exp \sum_j \frac{ie}{c} \chi(\mathbf{x}_j) \right\} \left\{ \sum_j \left[-i\nabla_j + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \right] \right\} \psi. \quad (8.153)$$

Волновая функция Ψ удовлетворяет уравнению

$$\left\{ \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 + V \right\} \Psi = E\Psi, \quad (8.154)$$

которое совпадает с уравнением (8.150) при $\mathbf{A} \equiv 0$. Однако функция Ψ всегда должна быть однозначной, тогда как при фиксации координат всех частиц, кроме одной, которая движется по кольцу, изменение функции Ψ определяется потоком Φ . Поэтому, согласно (8.151) и (8.152), при однократном прохождении

одного электрона по кольцу получим

$$\Psi \rightarrow \psi(\mathbf{x}) \exp \left[\frac{ie}{c} \Phi \right]. \quad (8.155)$$

В силу цилиндрической симметрии угловая зависимость имеет вид

$$\psi \sim \exp \left[i \sum_j n_j \varphi_j \right], \quad (8.156)$$

где n_j — целое, положительное или отрицательное число. Итак, угловая зависимость Ψ запишется следующим образом:

$$\Psi \sim \exp \left[i \prod_z \left\{ n_j + \frac{2\pi e \Phi}{c} \right\} \varphi_j \right]. \quad (8.157)$$

Теперь рассмотрим двухэлектронное состояние

$$\Psi = \exp [in_1\varphi_1] \exp [in_2\varphi_2] \exp [i(2\pi e/c)\Phi(\varphi_1 + \varphi_2)], \quad (8.158)$$

где n_1 и n_2 — целые числа. Записывая эту функцию в системе центра масс и вводя относительные координаты, получим

$$\theta = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2), \quad \varphi = \varphi_1 - \varphi_2. \quad (8.159)$$

Тогда

$$\Psi = \exp [1/2i(n_1 - n_2)\varphi] \exp [i\{(n_1 + n_2) + (4\pi e/c)\Phi\}\theta]. \quad (8.160)$$

Если множитель при θ в показателе экспоненты равен нулю, то мы получаем куперовские пары, т. е.

$$\Psi = \exp [1/2i(n_1 - n_2)\varphi_1] \exp [-1/2i(n_1 - n_2)\varphi_2]. \quad (8.161)$$

Член, содержащий θ , равен нулю, когда

$$\frac{4\pi e}{c}\Phi = -(n_1 + n_2) = \text{целое число}, \quad (8.162)$$

или, вводя неперечеркнутую (не разделенную на 2π) постоянную Планка, когда

$$\Phi = \text{целое число} \times \frac{hc}{2e}. \quad (8.163)$$

Таким образом, если поток удовлетворяет условию (8.163), мы можем образовать пары и составить уравнение для Ψ , которое не содержит Λ . Экспериментальное подтверждение этого результата и, в частности, появление числового множителя, равного $1/2$, служит сильным аргументом в пользу представления о спаривании электронов в основном состоянии, сформулированного в теории БКШ.

Чтобы построить теорию БКШ, исходя из волнового уравнения для Ψ , нам совершенно необходимо ввести пары, но если поток квантуется в единицах $\hbar c/2e$, то условия, налагаемые на Ψ введением пар, совместимы с периодическими граничными условиями для ψ . Для обычного проводника нет необходимости ограничиваться парными состояниями; в случае нормального (не сверхпроводящего) состояния это специфически квантовое условие для потока не является энергетически выгодным.

Расчет можно вести и иным путем. Возьмем состояния

$$\psi_1 \sim \exp[in_1\varphi_1]; \quad \psi_2 \sim \exp\left[-i\left(n_1 + \frac{2e}{\hbar c}\Phi\right)\varphi_2\right]; \quad (8.164)$$

они перейдут в состояния

$$\Psi_1 \sim \exp\left[i\left(n_1 + \frac{e}{\hbar c}\Phi\right)\varphi_1\right], \quad \Psi_2 \sim \exp\left[-i\left(n_1 + \frac{e}{\hbar c}\Phi\right)\varphi_2\right]. \quad (8.165)$$

Теперь Ψ_1 и Ψ_2 — куперовские пары, но Ψ_2 удовлетворяет периодическим граничным условиям только в том случае, если $2e\Phi/\hbar c$ равно целому числу.

ЗАДАЧИ

8.1. Оценить для одномерного металла радиус взаимодействия (8.11) при выполнении условия (8.10), если дебаевская энергия равна 10^{-14} эрг.

8.2. а. Выяснить, какую форму примет волновая функция куперовской пары в основном состоянии в пространстве относительных координат.

б. Оценить для типичного сверхпроводника размеры области, охватываемой этой функцией, взяв $\Delta \approx k_B T_c$, где T_c — критическая температура для данного сверхпроводника.

8.3. В приближении *сильной связи* принять равными нулю все $\epsilon_{\mathbf{k}}$, которые соответствуют поверхности Ферми. Эквивалентный (спинорный) гамильтониан (если V для N' состояний — константа, а для прочих состояний равно нулю) имеет вид

$$H = -\frac{1}{4}V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}' (\sigma_{k_x}\sigma_{k'_x} + \sigma_{k_y}\sigma_{k'_y}), \quad (8.166)$$

где индексы \mathbf{k} , \mathbf{k}' пробегает значения, соответствующие всем N' состояниям.

а. Пусть полный спин этих состояний равен $\mathbf{S} = \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}}$. Показать, что гамильтониан H можно записать в виде

$$H = -V\mathbf{S}^2 + V\mathbf{S}_z^2 + \frac{N'}{2}V. \quad (8.167)$$

Точные собственные значения этого гамильтониана равны

$$E = -V\{S(S+1) - M^2\} + \frac{N'}{2}V, \quad (8.168)$$

где S — квантовое число полного спина, а M — квантовое число \mathcal{J}_z . Допустимые значения S равны $\frac{1}{2}N'$, $\frac{1}{2}N' - 1$, $\frac{1}{2}N' - 2$, ... в соответствии с числом перевернутых спинов n .

б. Показать для состояния $M=0$, что

$$E(n) = E_0 + nVN' - Vn(n-1). \quad (8.169)$$

В этом случае ширина энергетической щели $E(1) - E(0)$ должна точно равняться $N'V$.

в. Выяснить, что представляют собой состояния с различными значениями M .

г. Показать, что энергия основного состояния и энергии первых парных возбуждений, вычисленные в приближении молекулярного поля (БКШ), согласуются с результатами соответствующих расчетов в приближении сильной связи с точностью до членов порядка $1/N'$. Такое совпадение служит превосходным и весьма важным свидетельством точности обычных методов нахождения собственных значений приведенного гамильтониана БКШ.

8.4. Убедиться в том, что для уравнений движения (8.71) полное число частиц сохраняется.

8.5. Операторы рождения и уничтожения пар в теории БКШ определены следующим образом:

$$b_k^+ = c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+; \quad b_k = c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}, \quad (8.170)$$

где c , c^+ — одночастичные фермиевские операторы. Показать, что операторы b , b^+ удовлетворяют смешанным перестановочным соотношениям:

$$\begin{aligned} [b_k, b_{k'}^+] &= (1 - n_{k\uparrow} - n_{-k\downarrow}) \delta_{kk'}, \\ [b_k, b_{k'}] &= 0, \\ \{b_k, b_{k'}\} &= 2b_k b_{k'} (1 - \delta_{kk'}). \end{aligned} \quad (8.171)$$

8.6. Используя гамильтониан (8.70), подтвердить прямым расчетом, что среднее значение энергии возбуждения в состоянии (8.110) равно

$$E = \lambda_{k'} + \lambda_{k''}. \quad (8.172)$$

Показать, кроме того, что для реальных парных возбуждений (8.111)

$$E = 2\lambda_{k'}. \quad (8.173)$$

8.7. Построить и обсудить теорию туннельного эффекта, используя результаты экспериментов на сверхпроводниках.

8.8. Проанализировать вопрос о плотности состояний в сверхпроводнике вблизи энергетической щели.

Литература

1. Соорег L., Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
2. Бардин Дж., Купер Л., Шриффер Дж., в сб. «Теория сверхпроводимости», ИЛ, 1960.
3. Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В., Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд-во АН СССР, 1961.
4. Бардин Дж., Шриффер Дж., Новое в изучении сверхпроводимости, Физматгиз, 1962.

5. Бардин Дж., в сб. «Физика низких температур», ИЛ, 1959.
6. Тинкхам М., в сб. «Low Temperature Physics», ed. by C. DeWitt, а. о., N. Y., 1962, pp. 149—230.
7. Anderson P. W., Phys. Rev. **112**, 900 (1958).
8. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
9. Morel P., Anderson P. W., Phys. Rev. **125**, 1263 (1962).
10. Messiah A., Quantum Mechanics, Amsterdam, 1961—1962.
11. Orbach R., Phys. Rev. **115**, 1181 (1959).
12. Горьков Л. П., ЖЭТФ **34**, 735 (1958).
13. Schriffer J. R., в сб. «Many body problem», ed. by C. DeWitt, N. Y. 1959, p. 573.
14. Абрикосов А. А., ЖЭТФ **32**, 1442 (1957).
15. Гинзбург В. Л., Ландау Л. Д., ЖЭТФ **20**, 1064 (1950).
16. Deaver B. S., Jr., Fairbank W. M., Phys. Rev. Letts **7**, 43 (1961).
17. Doll R., Näbauer M., Phys. Rev. Letts **7**, 51 (1961).

Функции Блоха. Общие свойства

В настоящей главе мы обсудим ряд общих свойств собственных функций для бесконечной периодической решетки при наличии внешнего электрического и магнитного полей. Эти свойства будут изложены в основном в виде теорем.

Теорема Блоха

Теорема 1. Теорема Блоха утверждает, что если потенциал $V(\mathbf{x})$ — периодическая функция с периодом решетки, то решение $\varphi(\mathbf{x})$ волнового уравнения

$$H\varphi(\mathbf{x}) = \left(\frac{1}{2m} p^2 + V(\mathbf{x}) \right) \varphi(\mathbf{x}) = E\varphi(\mathbf{x}) \quad (9.1)$$

имеет вид

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.2)$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ — периодическая функция с периодом прямой решетки.

Аналитическое доказательство этой центральной теоремы можно найти в обычных элементарных учебниках по теории твердого тела. Наиболее прямое и изящное доказательство основано на использовании элементов теории групп.

Доказательство. Если принять, что в кристалле выполняются периодические граничные условия и область периодичности представляет собой объем, содержащий N^3 точек решетки, то трансляции образуют абелеву группу. Все операции абелевой группы коммутативны. Если все операции какой-либо группы коммутативны, то все неприводимые представления этой группы одномерны.

Рассмотрим оператор трансляции решетки, определенный следующим образом:

$$T_{\mathbf{x}} = \mathbf{x} + \mathbf{t}_{mnp} = \mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (9.3)$$

где m, n, p — целые числа. Тогда

$$T_{mnp}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}). \quad (9.4)$$

Операции \mathbf{T} образуют циклическую группу. Поскольку мы имеем дело только с одномерными представлениями, то

$$T_{mnp}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = c_{mnp}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.5)$$

где c_{mnp} — константы. В силу того, что

$$T_{100}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = c_{100}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.6)$$

то, в частности, для решетки, имеющей вдоль ребра N узлов, должно иметь место соотношение

$$T_{N00}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + N\mathbf{a}) = (c_{100})^N \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (9.7)$$

Но мы предположили, что выполняются периодические граничные условия

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + N\mathbf{a}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.8)$$

и поэтому

$$(c_{100})^N = 1. \quad (9.9)$$

Следовательно, c_{100} является одним из N корней из единицы, т. е.

$$c_{100} = \exp \frac{2\pi i \xi}{N}, \quad \xi = 1, 2, \dots, N. \quad (9.10)$$

Это условие выполняется в общем случае для функции

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.11)$$

если $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ имеет период решетки и

$$N\mathbf{k} = \xi\mathbf{a}^* + \eta\mathbf{b}^* + \zeta\mathbf{c}^* \quad (\xi, \eta, \zeta — \text{целые числа}) \quad (9.12)$$

представляет собой вектор обратной решетки. Для трансляции \mathbf{t} решетки имеем

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{t}) &= \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{t})] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{t}) = \exp (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \exp (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \\ &= \exp (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \exp [i2\pi (m\xi + n\eta + p\zeta)/N] \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (9.13)$$

в соответствии с требованиями (9.5) и (9.10).

Другими словами, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n}$ есть собственное значение оператора трансляции решетки \mathbf{T}_n , т. е.

$$T_n \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.14)$$

где \mathbf{t}_n — вектор трансляции, $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ — собственный вектор оператора \mathbf{T}_n .

Теорема 2. Функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$, входящая в функцию Блоха $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$, удовлетворяет уравнению

$$\left(\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{x}) \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (9.15)$$

Это эквивалентно калибровочному преобразованию.

Доказательство. Заметим, что поскольку $\mathbf{p} = -i\nabla$, то имеет место операторное уравнение

$$\mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (\mathbf{p} + \mathbf{k}). \quad (9.16)$$

С другой стороны,

$$\mathbf{p}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (\mathbf{p} + \mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (9.17)$$

и

$$p^2\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.18)$$

откуда непосредственно вытекает уравнение (9.15). Уравнение (9.15) можно переписать в виде

$$\left(-\frac{1}{2m}(\nabla^2 + 2i\mathbf{k}\cdot\nabla) + V(\mathbf{x})\right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \lambda_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (9.19)$$

где

$$\lambda_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2m} k^2. \quad (9.20)$$

Здесь $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — собственные значения (9.15). Если $V(\mathbf{x}) \equiv 0$, то решение (9.19) имеет вид

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \text{const}, \quad \lambda_{\mathbf{k}} = 0 \quad (9.21)$$

и

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} k^2, \quad \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (9.22)$$

т. е. мы получаем обычные плоские волны. В точке $\mathbf{k} = 0$ уравнение для $u_0(\mathbf{x})$ записывается просто в виде

$$\left(-\frac{1}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x})\right) u_0(\mathbf{x}) = \varepsilon_0 u_0(\mathbf{x}); \quad (9.23)$$

следовательно, уравнение для $u_0(\mathbf{x})$ имеет ту же симметрию, что и потенциал $V(\mathbf{x})$, который обладает симметрией пространственной группы кристалла.

Спин-орбитальное взаимодействие. При наличии спин-орбитального взаимодействия наш гамильтониан имеет вид (см., например, [1])

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + V(\mathbf{x}) + \frac{1}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p}, \quad (9.24)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ — спиновый оператор Паули с компонентами

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.25)$$

Гамильтониан (9.24) инвариантен по отношению к трансляции решетки \mathbf{T} , если потенциал $V(\mathbf{x})$ инвариантен относительно этой

трансляции. Собственные функции (9.24) имеют блоховскую форму, но, вообще говоря, они не будут соответствовать чисто спиновым состояниям α или β , для которых $\sigma_z \alpha = \alpha$, $\sigma_z \beta = -\beta$. В общем случае

$$\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) = \chi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x})\alpha + \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}\beta = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}), \quad (9.26)$$

где стрелки в индексах блоховских функций $\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}$, $\varphi_{\mathbf{k}\downarrow}$ указывают спиновое состояние; например, в первом случае спин направлен, вообще говоря, вверх в том смысле, что $(\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}, \sigma_z \varphi_{\mathbf{k}\uparrow})$ положительно. Если спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, то φ_{\uparrow} содержит только α , а φ_{\downarrow} — только β . Стрелки в индексах $\chi_{\mathbf{k}\uparrow}$ и $\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}$ указывают лишь на то, что эти функции относятся к $\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}$.

Теорема 3. При наличии спин-орбитального взаимодействия функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ удовлетворяет уравнению

$$\left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{x}) + \frac{1}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V(\mathbf{x}) \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \epsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (9.27)$$

Доказательство следует непосредственно из (9.16) и (9.18). Члены

$$\frac{1}{m} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V \right) \mathbf{k} = H' \quad (9.28)$$

часто трактуют как возмущение, когда векторы \mathbf{k} малы или мало изменяются относительно некоторого особого значения \mathbf{k}_0 .

Величина

$$\mathbf{\Pi} \equiv \mathbf{p} + \frac{1}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V \quad (9.29)$$

в проблеме спин-орбитального взаимодействия играет ту же роль, что и величина \mathbf{p} для проблем, в которой спин-орбитальное взаимодействие не учитывается.

Симметрия по отношению к обращению времени. Преобразование K , соответствующее обращению времени, переводит \mathbf{x} в \mathbf{x} , \mathbf{p} в $-\mathbf{p}$, $\boldsymbol{\sigma}$ в $-\boldsymbol{\sigma}$. Гамильтониан (9.24) инвариантен по отношению к изменению знака времени, и поэтому $[H, K] = 0$. Для системы, содержащей один электрон, примененные операторы K , согласно Крамерсу (см., например, [2]), дает

$$K = -i\sigma_y K_0, \quad (9.30)$$

где K_0 в представлении Шредингера есть операция комплексного сопряжения. Поэтому по отношению к состояниям φ и $\bar{\varphi}$

оператор K_0 обладает тем свойством, что

$$(\varphi, \psi) = (K_0\psi, K_0\varphi). \quad (9.31)$$

Далее, поскольку $\sigma_y^2 = 1$

$$(K\psi, K\varphi) = (K_0\psi, \sigma_y^2 K_0\varphi) = (\varphi, \psi), \quad (9.32)$$

а также

$$K^2\varphi = (-i\sigma_y)(-i\sigma_y)\varphi = \varphi. \quad (9.33)$$

Важное применение обращенным по времени парам состояний нашел Андерсон [3]. Он показал, что в сверхпроводниках с большим количеством примесей пары следует определять при помощи оператора обращения времени, а не блоховскими функциями.

Теорема 4. Если функция φ является собственной одно-электронной функцией оператора H , то в отсутствие внешних магнитных полей функция $K\varphi$ также является его собственной функцией с тем же значением собственной энергии. Кроме того, функция $K\varphi$ ортогональна φ . Эту теорему называют теоремой Крамерса.

Доказательство. Гамильтониан коммутирует с оператором K . Следовательно, функция $K_0\varphi$ должна быть собственной функцией оператора H , если φ является его собственной функцией. Собственные значения у них одинаковы. Итак, согласно (9.32) и (9.33), получим

$$(\varphi, K\varphi) = (K^2\varphi, K\varphi) = -(\varphi, K\varphi) = 0. \quad (9.34)$$

Следовательно, $\varphi_{\mathbf{k}}$ и $K\varphi_{\mathbf{k}}$ линейно независимы, что и требовалось доказать.

Теорема 5. Поскольку состояния $K\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}$ и $K\varphi_{\mathbf{k}\downarrow}$ относятся к одному и тому же волновому вектору $-\mathbf{k}$, то $\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\downarrow}$ и $\varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\uparrow}$.

Доказательство. Поскольку

$K\varphi_{\mathbf{k}\uparrow} = -i\sigma_y K_0\varphi_{\mathbf{k}\uparrow} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \times$ (периодическая функция \mathbf{x}) \downarrow ,
то с точностью до фазового множителя

$$K\varphi_{\mathbf{k}\uparrow} = \varphi_{-\mathbf{k}\downarrow}. \quad (9.35)$$

Напомним, что применение оператора σ_y приводит к переворачиванию спина. Припишем функциям φ и $K\varphi$ спиновые стрелки противоположного направления, поскольку

$$(\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}, \sigma_z \varphi_{\mathbf{k}\uparrow}) = (K\sigma_z \varphi_{\mathbf{k}\uparrow}, K\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}) = -(\varphi_{-\mathbf{k}\downarrow}, \sigma_z \varphi_{-\mathbf{k}\downarrow}).$$

При этом мы использовали соотношение $\sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y$. Из (9.35) и теоремы 4 имеем

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\downarrow}; \quad \varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\uparrow}, \quad (9.36)$$

что и требовалось доказать.

Уровни полос двукратно вырождены в том смысле, что каждая энергия встречается дважды, но не при одном и том же \mathbf{k} . Двукратное вырождение при той же энергии и том же \mathbf{k} имеет место лишь при наличии других элементов симметрии. Например, если оператор инверсии I является элементом симметрии, то энергетическая поверхность как бы удвоится в каждой точке \mathbf{k} -пространства.

Теорема 6. Если гамильтониан инвариантен по отношению к операции пространственной инверсии, то с точностью до фазового множителя

$$\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) = \varphi_{-\mathbf{k}\uparrow}(-\mathbf{x}), \quad (9.37)$$

и, кроме того,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\uparrow}. \quad (9.38)$$

Доказательство. Оператор пространственной инверсии I превращает \mathbf{x} в $-\mathbf{x}$, \mathbf{p} в $-\mathbf{p}$, и σ в σ . Причина сохранения знака σ состоит в том, что σ представляет собой момент количества движения и преобразуется как аксиальный вектор. Следовательно, если $IV(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x})$, то гамильтониан, содержащий члены спин-орбитального взаимодействия, инвариантен по отношению к операции I . Тогда функция $I\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x})$ вырождена, если вырождена функция $\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x})$, однако функция

$$I\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) \equiv e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}\uparrow}(-\mathbf{x}) \quad (9.39)$$

является блоховской функцией, соответствующей $-\mathbf{k}$, поскольку в данном случае собственное значение оператора T равно $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}\mathbf{n}}$. Мы можем считать $u_{-\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) = u_{\mathbf{k}\uparrow}(-\mathbf{x})$, откуда

$$\varphi_{-\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) = I\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x}) \quad (9.40)$$

и

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{-\mathbf{k}\uparrow}. \quad (9.41)$$

При желании легко непосредственно показать, что функция $u_{-\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{x})$ удовлетворяет тому же дифференциальному уравнению, что и $u_{\mathbf{k}\uparrow}(-\mathbf{x})$.

Напомним, что оператор I коммутирует с σ_z , и поэтому среднее значение σ_z , вычисленное при помощи функций $\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}$, совпадает с вычисленным при помощи $\varphi_{-\mathbf{k}\uparrow}$. Следовательно,

пользуясь (9.36) и комбинируя элементы симметрии K и I , мы придем к выводу, что с точностью до фазового множителя

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow}, \quad (9.42)$$

причем

$$\varphi_{\mathbf{k}\downarrow} = KI\varphi_{\mathbf{k}\uparrow}. \quad (9.43)$$

Результат действия произведения операторов K и I , т. е.

$$C = KI = -i\sigma_y KI = IK \quad (9.44)$$

будем называть *сопряжением*. При этой операции в состоянии, описываемом функцией Блоха, преворачивается спин, но волновой вектор остается неизменным; иначе говоря, с точностью до фазового множителя, имеем

$$C\varphi_{\mathbf{k}\uparrow} = \varphi_{\mathbf{k}\downarrow}. \quad (9.45)$$

Вывод ряда теорем, связанных со свойствами операторов K и C , предлагается читателю в качестве упражнений в задачах, приведенных в конце главы.

Теорема 7. Пусть \mathbf{G} — вектор обратной решетки; тогда в импульсном представлении можно написать

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}}, \quad (9.46)$$

где $f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ — c -числа, удовлетворяющие волновому уравнению, не содержащему членов спин-орбитального взаимодействия:

$$\frac{1}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{g}} V(\mathbf{G} - \mathbf{g}) f_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}), \quad (9.47)$$

где \mathbf{g} — вектор обратной решетки, а $V(\mathbf{G})$ — фурье-образ функции $V(\mathbf{x})$, т. е.

$$V(\mathbf{G}) = \int d^3x e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x}). \quad (9.48)$$

Уравнение (9.47) получается, если на функцию (9.46) подействовать оператором $H = T + V$ и составить скалярное произведение с $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}}$. Из представления (9.46) следует, что для среднего значения скорости \mathbf{v} справедливо выражение

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{v} | \mathbf{k} \rangle = \left\langle \mathbf{k} \left| \frac{\mathbf{p}}{m} \right| \mathbf{k} \right\rangle = \frac{1}{m} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}) |f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})|^2 = \text{grad}_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}). \quad (9.49)$$

Доказательство последнего результата мы предоставляем читателю. Другой способ вывода дается ниже в качестве теоремы 11.

Из полученных результатов также следует, что тензор эффективной массы определяется выражением

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial k_\mu} \frac{\partial}{\partial k_\nu} \varepsilon(\mathbf{k}), \quad (9.50)$$

или же

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{lj} = \frac{1}{m} \left(\delta_{lj} + \sum_{\mathbf{G}} G_l \frac{\partial}{\partial k_j} |f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})|^2 \right). \quad (9.51)$$

Вывод формулы (9.51) предоставляется читателю в качестве упражнения (см. задачу 9.8).

Теорема 8. Энергия $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ является периодической функцией \mathbf{k} с периодичностью обратной решетки, т. е.

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}. \quad (9.52)$$

Доказательство. Рассмотрим состояние $\varphi_{\mathbf{k}}$ с энергией $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Можно написать

$$\varphi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}] u_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}, \quad (9.53)$$

где функция

$$u_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{x}) \equiv e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (9.54)$$

имеет периодичность прямой решетки. Тогда функцию $\varphi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}$ можно составить из $\varphi_{\mathbf{k}}$, откуда следует, что $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}$.

Теперь сформулируем важную теорему относительно тензора эффективной массы $(1/m^*)_{\mu\nu}$, определенного формулой (9.50), которая эквивалентна выражению

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} \left(\frac{m}{m^*}\right)_{\mu\nu} k_\mu k_\nu + \dots \quad (9.55)$$

$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теория возмущений. **Теорема 9.** Если в зоне γ состояние $\varphi_{\mathbf{k}}$ при $\mathbf{k} = 0$ не вырождено (если не считать вырождения по отношению к обращению времени), то тензор эффективной массы в этой точке определяется выражением

$$\left(\frac{m}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \frac{2}{m} \sum_{\delta} \frac{\langle \gamma 0 | \pi_\mu | 0 \delta \rangle \langle \delta 0 | \pi_\nu | 0 \gamma \rangle}{\varepsilon_{\gamma 0} - \varepsilon_{\delta 0}}, \quad (9.56)$$

где δ и γ — индексы зон, а второй индекс нуль показывает, что соответствующая величина берется для $\mathbf{k} = 0$. Если спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, то вместо π надо поставить \mathbf{p} ; замена π на \mathbf{p} обычно дает достаточную точность. Результат (9.56) называют также правилом f -сумм для $\mathbf{k} = 0$.

Доказательство. В уравнении (9.27) для $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ будем трактовать величину

$$H' = \frac{1}{m} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V \right) \cdot \mathbf{k} = \frac{1}{m} \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{k} \quad (9.57)$$

как возмущение, считая гамильтониан при $\mathbf{k}=0$ невозмущенным. Разложение можно было бы вести и по какому-либо другому волновому вектору, например по \mathbf{k}_0 .

Рассмотрим сначала диагональные матричные элементы оператора H' . Если кристалл имеет центр симметрии, то в силу четности

$$\langle \gamma 0 | \pi | 0 \gamma \rangle = 0; \quad (9.58)$$

далее (как показано в задаче 9.5)

$$\langle \gamma 0 | \pi | C \gamma \rangle = 0, \quad (9.59)$$

где через $|C\gamma\rangle$ обозначена функция, сопряженная $|0\gamma\rangle$. В принятых здесь обозначениях спиновый индекс не указан. Если же кристалл не имеет центра симметрии, то мы должны рассматривать матричные элементы для соответствующих операций симметрии. Например, в структуре цинковой обманки в точке Γ двузначные представления Γ_6 и Γ_7 двойной группы удовлетворяют правилам отбора (см. гл. 10)

$$\Gamma_6 \times \Gamma_V = \Gamma_7 + \Gamma_8; \quad \Gamma_7 \times \Gamma_V = \Gamma_6 + \Gamma_8, \quad (9.60)$$

где Γ_V — векторное представление. Эти правила вместе с таблицей характеров были получены Дрессельхаузом [4]. Поскольку π преобразуется как вектор, то из правил отбора следует, что H' не имеет диагональных матричных элементов в двузначном представлении. Таким образом, поправка к энергии за счет H' в первом приближении исчезает. В задаче 14.4 мы встретимся со случаем, когда поправка к энергии в первом приближении не исчезает.

Во втором приближении энергия записывается в виде

$$\varepsilon_\gamma(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_{\delta} \frac{\langle \gamma 0 | \pi_\mu k_\mu | 0 \delta \rangle \langle \delta 0 | \pi_\nu k_\nu | 0 \gamma \rangle}{\varepsilon_{\gamma 0} - \varepsilon_{\delta 0}}, \quad (9.61)$$

где в правую часть мы включили кинетическую энергию, связанную с модуляцией плоских волн $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$. Результат (9.56) получим, если перепишем (9.61) в форме

$$\varepsilon_\gamma(\mathbf{k}) = \varepsilon_\gamma(0) + \frac{1}{2m} \left(\frac{m}{m^*} \right)_{\text{лив}} k_\mu k_\nu + \dots \quad (9.62)$$

Переходя к более высоким приближениям теории возмущений, мы можем построить всю энергетическую поверхность. Описанную здесь форму теории возмущений называют иногда $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методом.

Собственные функции в первом порядке по \mathbf{k} имеют вид

$$|\mathbf{k}\gamma\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \left(|0\gamma\rangle + \frac{1}{m} \sum_{\delta} \langle 0\delta | \frac{\delta 0 | \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi} | 0\gamma \rangle}{\varepsilon_{\gamma 0} - \varepsilon_{\delta 0}} \right). \quad (9.63)$$

Если же в точке $k=0$ имеется вырождение, то следует применить теорию возмущений для случая вырождения (см., например, [1]). В важном случае полупроводниковых кристаллов мы имеем дело как раз с вырождением края валентной зоны. Форма энергетической поверхности для этого случая рассматривается в гл. 14, однако один пример будет разобран ниже.

Из рассмотрения (9.61) мы можем сразу же извлечь ряд следствий. Если разность $\epsilon_{\gamma 0} - \epsilon_{\delta 0}$ очень мала, то форма зоны γ вблизи $k=0$ будет определяться главным образом матричными элементами, связывающими эту зону с зоной δ , и наоборот: форма зоны δ будет зависеть от γ . Далее, если энергетический знаменатель очень мал, то отношение m^*/m тоже будет очень мало. Можно привести пример для одного предельного случая. Принято считать, что ширина энергетической щели в полупроводниковом кристалле $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,136$) меньше $0,006$ эв, и действительно для дна зоны проводимости эксперимент дает $m^*/m \leq 4 \cdot 10^{-4}$. По расчетам Хэма [5] эффективные массы электронов в щелочных металлах при $k=0$ в зоне проводимости имеют следующие значения.

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
Индекс зоны	2s	3s	4s	5s	6s
m^*/m	1,33	0,965	0,86	0,78	0,73

Предположим, что в щелочных металлах последовательность зон при $k \approx 0$ совпадает с последовательностью состояний в свободном атоме. Тогда в Li все возмущения в зоне проводимости 2s будут обусловлены p -уровнями с более высокой энергией, чем у 2s-уровней, поскольку 1p-уровень в Li отсутствует. Для лития $\epsilon_{s0} - \epsilon_{p0} < 0$, и поэтому $m < m^*$. В случае Na зона проводимости 3s испытывает примерно такие же возмущения, но противоположного направления: снизу — со стороны 2p-уровней и сверху — со стороны 3p-уровней, энергии которых соответственно меньше и больше энергии 3s-уровней. В результате получим $m^* \approx m$. Продвигаясь дальше по ряду щелочных металлов, мы увидим, что влияние нижележащих уровней оказывается больше влияния вышележащих, и поэтому $m^* < m$.

к·р-теория возмущений для вырожденного случая. Простейшим примером применения к·р-метода к случаю вырождения служит его применение к вырожденным зонам, встречающимся в одноосных кристаллах с центром симметрии. Рассмотрим зону с симметрией s-типа при $k=0$ и с энергией, на E_g большей энер-

гии пары зон, вырожденных при $\mathbf{k}=0$ и преобразующихся в этой точке, как x и y . Пусть ось симметрии кристалла совпадает с координатной осью z . Состоянием z -типа при $\mathbf{k}=0$ будем пренебрегать, так как предполагается, что потенциал кристалла отщепляет z -состояние от других состояний на энергетическое расстояние, которое велико по сравнению с E_g . В этом примере мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием.

Заметим, что в первом порядке теории возмущение $(1/m)\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ не дает поправки к энергии вследствие четности. Во втором порядке эта поправка содержит матричный элемент $\langle s|H''|x\rangle$, который также вследствие четности обращается в нуль, т. е.

$$\langle s|H''|x\rangle = \frac{1}{m^2 E_g} \sum_j \langle s|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|j\rangle \langle j|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|x\rangle = 0. \quad (9.64)$$

Здесь $j = x, y$. Далее

$$\langle x|H''|x\rangle = \frac{1}{m^2 E_g} \langle x|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|s\rangle \langle s|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|x\rangle = -\frac{k_x^2}{m^2 E_g} \langle x|p_x|s\rangle^2, \quad (9.65)$$

$$\langle x|H''|y\rangle = \frac{1}{m^2 E_g} \langle x|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|s\rangle \langle s|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|y\rangle = -\frac{k_x k_y}{m^2 E_g} \langle x|p_x|s\rangle \langle s|p_y|y\rangle. \quad (9.66)$$

В силу симметрии $\langle s|p_y|y\rangle = \langle s|p_x|x\rangle$, и поэтому для i или j , равного x или y , можно написать

$$\langle i|H''|j\rangle = -A k_i k_j, \quad A = \frac{1}{m^2 E_g} |\langle x|p_x|s\rangle|^2. \quad (9.67)$$

Итак, секулярное уравнение для наших трех состояний имеет вид

$$\begin{vmatrix} E_g + A(k_x^2 + k_y^2) - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & -A k_x^2 - \lambda & -A k_x k_y \\ 0 & -A k_y k_x & -A k_y^2 - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (9.68)$$

Одно из его решений записывается следующим образом:

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) + \frac{k^2}{2m} + \lambda = E_g + \frac{1}{2m} k^2 + A(k_x^2 + k_y^2). \quad (9.69)$$

Отсюда следует, что во втором порядке по k энергетическая поверхность для s -состояния вблизи края зоны имеет вид сфероида, причем по оси z эффективная масса совпадает с массой m свободного электрона, а эффективные массы в плоскости xy определяются формулой

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2 E_g} |\langle x|p_x|s\rangle|^2, \quad (9.70)$$

где $m^* < m$.

Энергии вырожденных зон определяются решениями уравнения

$$\begin{vmatrix} Ak_x^2 + \lambda & Ak_x k_y \\ Ak_y k_x & Ak_y^2 + \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (9.71)$$

или

$$\lambda = 0 \text{ и } \lambda = -(k_x^2 + k_y^2). \quad (9.72)$$

Следовательно, энергии этих двух зон, вырожденные при $\mathbf{k} = 0$, во втором порядке по \mathbf{k} запишутся в виде

$$\varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m} k^2; \quad \varepsilon_\beta(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m} k^2 - A(k_x^2 + k_y^2). \quad (9.73)$$

Уравнение (9.68) не является наиболее общим секулярным уравнением, поскольку коэффициенты недиагональных элементов обычно не равны коэффициентам диагональных. Предположим, что где-то выше энергии s -состояния имеется два вырожденных d -состояния, которые преобразуются как xz и yz . Тогда диагональные элементы секулярного уравнения будут содержать также член

$$\langle x | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | xz \rangle \langle xz | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | x \rangle = k_z^2 |\langle x | p_z | xz \rangle|^2, \quad (9.74)$$

а также равный ему член

$$\langle y | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | yz \rangle \langle yz | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | y \rangle.$$

Вклады от недиагональных элементов, обусловленных d -состояниями, исчезают. Тогда в общем случае уравнение (9.71) принимает вид

$$\begin{vmatrix} Ak_x^2 + Bk_z^2 + \lambda & Ak_x k_y \\ Ak_y k_x & Ak_y^2 + Bk_z^2 + \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (9.75)$$

Это уравнение имеет неаналитические собственные значения

$$\lambda_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} [A(k_x^2 + k_y^2) + 2Bk_z^2] \pm \left[\frac{1}{4} A^2 (k_x^2 + k_y^2)^2 + B^2 k_z^4 \right]^{1/2}. \quad (9.76)$$

Поверхности постоянной энергии представляют собой поверхности вращения относительно оси z . Одна поверхность (соответствующая в (9.76) знаку плюс) описывает тяжелые дырки, другая (соответствующая знаку минус) — легкие дырки.

Теоремы об ускорении. **Т е о р е м а 10.** В стационарном внешнем электрическом поле \mathbf{E} ускорение электрона в периодической решетке описывается соотношением

$$\dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}, \quad (9.77)$$

причем электрон остается внутри той же зоны. Мы предполагаем, что зона не вырождена.

Первое доказательство. Если электрическое поле учитывается в гамильтониане обычным путем как скалярный потенциал $\varphi = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{x}$, то неограниченность значений \mathbf{x} вызывает некоторые математические трудности. Наиболее простой подход к задаче состоит в описании электрического поля векторным потенциалом \mathbf{A} , который линейно растет со временем t . Пусть

$$\mathbf{A} = -c\mathbf{E}t; \quad (9.78)$$

тогда, как и требуется,

$$\mathbf{E} \equiv -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (9.79)$$

Одноэлектронный гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{x}) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t)^2 + V(\mathbf{x}). \quad (9.80)$$

Полезно познакомиться с описанием классического движения свободного электрона в векторном поле $\mathbf{A} = -c\mathbf{E}t$; в этом случае гамильтониан равен

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t)^2. \quad (9.81)$$

Уравнения движения Гамильтона имеют вид

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} = 0; \quad \dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t)/m. \quad (9.82)$$

Квантовая теория для свободного электрона дает

$$i\dot{\mathbf{p}} = [\mathbf{p}, H] = 0; \quad i\dot{\mathbf{x}} = [\mathbf{x}, H] = i(k_0 + e\mathbf{E}t)/m, \quad (9.83)$$

где k_0 — собственное значение оператора \mathbf{p} — является интегралом движения.

Заметим, что гамильтониан (9.80) имеет периодичность решетки независимо от наличия или отсутствия поля \mathbf{E} . Следовательно, решения полностью совпадают с блоховскими функциями; в самом деле,

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, t) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, t), \quad (9.84)$$

где функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, t)$ обладают периодичностью решетки. Время t здесь следует рассматривать как параметр. Функции $u_{\gamma\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, t)$ для зоны γ можно представить в виде линейной комбинации функций $u_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{x}, 0)$, являющихся собственными функциями для всех зон в случае $\mathbf{E} = 0$. Как мы видим, зоны можно строго определить в электрическом поле и \mathbf{k} является хорошим квантовым числом, поскольку в нашей формулировке электрическое поле не изменяет \mathbf{k} .

Итак, будем рассматривать время как параметр и сравним член, описывающий кинетическую энергию $\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t + \mathbf{k})^2$ в эффективном гамильтониане для $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{E}, t)$, с членом, описывающим кинетическую энергию $\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{E}t' + \mathbf{k}')^2$ в гамильтониане для $u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{E}, t')$. Эти гамильтонианы будут совпадать, если

$$e\mathbf{E}t + \mathbf{k} = e\mathbf{E}t' + \mathbf{k}', \quad (9.85)$$

и, следовательно, при выполнении данного условия волновые функции и собственные энергии при \mathbf{k}, t и при \mathbf{k}', t' одинаковы. Таким образом, свойства электрона в данном состоянии \mathbf{k} , *казалось бы*, изменятся по сравнению с его свойствами в том же состоянии при $t=0$ так, как если бы

$$\boxed{\dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}.} \quad (9.86)$$

Иначе говоря, электрон, находящийся при $t=0$ в состоянии $\varphi_{\mathbf{k}}$, в более поздний момент времени t должен оказаться в состоянии с исходным значением \mathbf{k} , но все другие характеристики этого состояния (включая энергию) будут соответствовать $\mathbf{k} - e\mathbf{E}t$. Ток в состоянии с \mathbf{k} зависит от среднего значения $\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$; этот ток будет возрастать со временем по линейному закону, поскольку \mathbf{A} пропорционально t .

Величина $e\mathbf{E}(t-t')$ инвариантна по отношению к пространственным трансляциям, и поэтому такие трансляции не вызовут изменения \mathbf{k} . Мы должны еще показать, что электрон с квазиимпульсом \mathbf{k} в зоне γ к моменту времени t будет оставаться в той же зоне. Иными словами, мы должны воспользоваться адиабатической теоремой, согласно которой переход между состояниями α и γ вряд ли произойдет, если изменение гамильтониана в течение периода $1/\omega_{\alpha\gamma}$ мало по сравнению с разностью энергий $\omega_{\alpha\gamma}$, т. е.

$$\frac{\partial H}{\partial t} \frac{1}{\omega_{\alpha\gamma}} \cdot \frac{1}{\omega_{\alpha\gamma}} \ll 1. \quad (9.87)$$

Состояния α и γ — это состояния с одним и тем же \mathbf{k} , но они относятся к различным зонам. Условию (9.87) очень легко удовлетворить; трудно ожидать, что они нарушаются во всем объеме кристалла.

Доказательство сформулированной выше теоремы было дано Коном и Шокли. Векторный потенциал вида $\mathbf{A} = -c\mathbf{E}t$ можно создать в кольцевом кристаллическом образце, плавно изменяя магнитный поток при помощи бесконечного соленоида, навитого на кольцо.

Второе доказательство. Пусть $H = H_0 + H'$, где

$$H_0 = \frac{1}{2m} p^2 + V(\mathbf{x}), \quad H' = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{x}, \quad (9.88)$$

а $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$ рассматривается как сила, действующая на электрон со стороны электрического поля. Далее заметим, что

$$\text{grad}_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x}) = i\mathbf{x}\varphi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \text{grad}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \varphi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x}). \quad (9.89)$$

Тогда

$$H = H_F + i\mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}}, \quad (9.90)$$

где оператор

$$H_F = H_0 - ie^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (9.91)$$

действует так, что сохраняется инвариантность по отношению к трансляциям решетки, поскольку действие члена, содержащего \mathbf{F} , не приводит к смешиванию состояний с различными \mathbf{k} , но при этом одинаковые \mathbf{k} относятся к различным зонам. Если функции $\varphi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{x})$ — собственные функции оператора H_0 , то

$$\begin{aligned} -i \langle \delta\mathbf{k}' | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} | \mathbf{k}\gamma \rangle = \\ = -i \int d^3x \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}] u_{\mathbf{k}'\delta}^* \mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}\gamma}. \end{aligned} \quad (9.92)$$

Эта величина равна нулю для всех \mathbf{k} , кроме $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$, так как член $u_{\mathbf{k}'\delta}^* \text{grad}_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}\gamma}$ инвариантен по отношению к трансляциям решетки. Отсюда следует, что при действии оператора H_F состояния разных зон смешиваются, и поэтому в гамильтониане (9.90) изменение \mathbf{k} может вызвать лишь член $i\mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}}$.

Заметим, что в данном рассмотрении (в противоположность предыдущему случаю с зависящим от времени векторным потенциалом) величина \mathbf{k} не является интегралом движения.

Рассмотрим случай свободного электрона, описываемого функцией

$$\varphi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{-i\omega t} \quad (9.93)$$

и находящегося в электрическом поле. Зависящее от времени уравнение Шредингера в этом случае имеет вид

$$i \frac{d\varphi}{dt} = \left(\frac{1}{2m} p^2 - \mathbf{F} \cdot \mathbf{x} \right) \varphi; \quad (9.94)$$

но для $\varphi_{\mathbf{k}}$ в виде (9.93) имеем

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} \varphi = \left(-i\omega + i \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \mathbf{x} \right) \varphi, \quad (9.95)$$

так что

$$\omega - \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \mathbf{x} = \frac{1}{2m} k^2 - \mathbf{F} \cdot \mathbf{x}, \quad (9.96)$$

или

$$\frac{dk}{dt} = F. \quad (9.97)$$

Тот же путь можно применить и для кристалла. Введем систему функций $\chi_{k\gamma}(\mathbf{x})$, определив их как собственные функции оператора

$$H_F \chi_{k\gamma} = \varepsilon_{k\gamma} \chi_{k\gamma}. \quad (9.98)$$

Зависящее от времени уравнение для χ имеет вид

$$i \frac{d\chi_k}{dt} = (H_F + iF \cdot \text{grad}_k) \chi_k. \quad (9.99)$$

Мы попытаемся решить это уравнение, ограничившись одной зоной, т. е. найти

$$\chi_k = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} e^{-i\varepsilon_{k\gamma} t} u_{k\gamma}(\mathbf{x}). \quad (9.100)$$

Вычислив производную, получим

$$i \frac{d\chi_k}{dt} = \left(\varepsilon_k + i \frac{dk}{dt} \text{grad}_k \right) \chi_k, \quad (9.101)$$

или, после сопоставления с (9.99),

$$\frac{dk}{dt} = F. \quad (9.102)$$

Итак, мы установили, что теорема об ускорении справедлива в том случае, когда в качестве базисных блоховских функций мы возьмем $\chi_{k\gamma}$, причем поляризационные эффекты электрического поля учитываются гамильтонианом H_F .

Для очень коротких интервалов времени можно показать, что движение электрона в кристалле определяется его обычной (свободной), а не эффективной массой [6].

Докажем далее теорему, которая связывает среднее значение скорости с волновым вектором и тем самым позволяет использовать теорему об ускорении для установления зависимости между изменением скорости и действием внешней силы (см. также (9.49)).

Теорема 11. Если среднее значение скорости \mathbf{v} в состоянии, описываемом функцией $|\mathbf{k}\gamma\rangle$, равно $\langle \mathbf{v} \rangle$, то в отсутствие магнитных полей имеем

$$\langle \mathbf{v} \rangle = i \langle [H, \mathbf{x}] \rangle = \text{grad}_k \varepsilon_{k\gamma}. \quad (9.103)$$

Доказательство. Рассмотрим для зоны γ матричный элемент

$$\langle \mathbf{k} | [H, \mathbf{x}] | \mathbf{k} \rangle = \int d^3x u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} [H, \mathbf{x}] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (9.104)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \text{grad}_{\mathbf{k}}(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) &= -ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\mathbf{x}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \\ &+ ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}H\mathbf{x}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = ie^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}[H, \mathbf{x}]e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \end{aligned} \quad (9.105)$$

а, согласно (9.15),

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{x})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}H(\mathbf{p} + \mathbf{k}, \mathbf{x}), \quad (9.106)$$

то

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | [H, \mathbf{x}] | \mathbf{k} \rangle &= -i \int d^3x u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) (\text{grad}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \\ &= -i \int d^3x u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) (\text{grad}_{\mathbf{k}} H(\mathbf{p} + \mathbf{k}, \mathbf{x})) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (9.107)$$

Далее используем теорему Фейнмана, а именно равенство

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle = \left\langle \mathbf{k} \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \mathbf{k} \right\rangle, \quad (9.108)$$

где λ — параметр в нашем гамильтониане; согласно (9.108) выражение (9.107) превратится в $-i \text{grad}_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}$, и мы получим

$$\langle \dot{\mathbf{x}} \rangle = \text{grad}_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}, \quad (9.109)$$

что и требовалось доказать.

Далее, поскольку $\langle \dot{\mathbf{x}} \rangle$ является функцией только \mathbf{k} , то

$$\frac{d}{dt} \langle \dot{\mathbf{x}} \rangle = \frac{d\mathbf{k}}{dt} [\text{grad}_{\mathbf{k}} \text{grad}_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}]^{-1}, \quad (9.110)$$

или, согласно (9.55),

$$\frac{d}{dt} \langle \dot{x}_{\mu} \rangle = \frac{dk_{\nu}}{dt} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\nu\mu} = F_{\nu} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\nu\mu}. \quad (9.111)$$

Если $\epsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m^*$, то

$$m^* \frac{d}{dt} \langle \dot{\mathbf{x}} \rangle = \mathbf{F}. \quad (9.112)$$

Строгое рассмотрение движения электрона в решетке при наличии магнитного поля оказывается более трудной задачей. Некоторые из относящихся сюда частных проблем обсуждаются ниже. Общее рассмотрение имеется в обзорах Ванье [7] и Блаунта [8], где читатель найдет также обширную библиографию работ по этой теме. В случае электронов в невырожденных зонах и при не слишком сильных магнитных полях после детальных расчетов было установлено, что уравнение движения (9.111) можно обобщить так, что \mathbf{F} примет вид силы Лоренца, т. е.

$$\mathbf{F} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right). \quad (9.113)$$

Приведем теперь несколько теорем относительно свойств функций специального вида, называемых функциями Ванье, которые иногда используются при рассмотрении движения электронов в решетке, описываемой возмущенными потенциалами при наличии электрического и магнитного полей.

Функции Ванье. Пусть $\varphi_{k\gamma}(\mathbf{x})$ — функции Блоха в зоне γ ; функции Ванье определим следующим образом:

$$\omega_{\gamma}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \varphi_{k\gamma}(\mathbf{x}), \quad (9.114)$$

где N — число атомов, \mathbf{x}_n — координаты некоторой точки решетки.

Теорема 12. Функции Блоха выражаются через функции Ванье при помощи ряда

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} \omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n). \quad (9.115)$$

Доказательство. Из определения функций ω следует, что

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) &= N^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n) N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}'} \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}_n) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) = \\ &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{n}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}_n] \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (9.116)$$

Теорема 13. Для различных точек решетки функции Ванье ортогональны, т. е.

$$\int d^3x \omega^*(\mathbf{x}) \omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = 0, \quad \mathbf{x}_n \neq 0. \quad (9.117)$$

Доказательство.

$$\begin{aligned} \int d^3x \omega^*(\mathbf{x}) \omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int d^3x e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) = \\ &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} = \delta_{0n}. \end{aligned} \quad (9.118)$$

В отдельных узлах решетки \mathbf{x}_n функции Ванье стремятся к максимальным значениям. Рассмотрим этот вопрос при специальном предположении, что

$$\varphi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_0(\mathbf{x}), \quad (9.119)$$

где $u_0(\mathbf{x})$ — функция, не зависящая от \mathbf{k} . Тогда

$$\omega(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = N^{-1/2} u_0(\mathbf{x}) \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)]. \quad (9.120)$$

В одномерном случае (постоянная решетки равна a), получим

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N}, \quad (9.121)$$

где m — целое число, принимающее значения в интервале $(+\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N)$. В этом случае при $N \gg 1$

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\xi) = \sum_m \exp\left[i \frac{2\pi m \xi}{Na}\right] \approx \frac{\sin(\pi\xi/a)}{\pi\xi/Na} \quad (9.122)$$

и, следовательно,

$$\psi(x - x_n) = N^{1/2} u_0(x) \frac{\sin\{\pi(x - x_n)/a\}}{\{\pi(x - x_n)/a\}}. \quad (9.123)$$

В случае трех измерений получим произведение трех функций того же вида. Отсюда следует, что функции Ванье принимают наибольшие значения вблизи точки \mathbf{x}_n центральной ячейки решетки и убывают до нуля, как только мы покинем область центральной ячейки.

Теорема 14. Если $\varepsilon(\mathbf{k})$ — решение задачи для одномерного невозмущенного периодического потенциала для невырожденной энергетической зоны, то при медленно изменяющемся возмущении $H'(\mathbf{x})$ собственные функции определяются собственными значениями λ уравнения

$$[\varepsilon(\mathbf{p}) + H'(\mathbf{x})] U(\mathbf{x}) = \lambda U(\mathbf{x}), \quad (9.124)$$

где $\varepsilon(\mathbf{p})$ — оператор, получающийся при замене \mathbf{k} в выражении $\varepsilon(\mathbf{k})$ на \mathbf{p} (или на $-i \text{grad}$) в зоне γ . Функция $U(\mathbf{x})$ обладает тем свойством, что

$$\chi(\mathbf{x}) = \sum_n U(\mathbf{x}_n) \psi(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n), \quad (9.125)$$

где $\chi(\mathbf{x})$ — решение уравнения Шредингера

$$[H_0 + H'(\mathbf{x})] \chi(\mathbf{x}) = \lambda \chi(\mathbf{x}). \quad (9.126)$$

Доказательство. Ясное доказательство этой теоремы было дано Слэтером [9]. Аналогичная проблема рассматривается ниже, в гл. 14, для случая слабо связанных донорных и акцепторных состояний в полупроводниках. Приведенный метод доказательства относится к числу наиболее часто используемых в практике теоретиков, когда желают получить количественные результаты.

При наличии магнитного поля уравнение (9.124) примет вид [10]

$$\left[\varepsilon\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}\right) + H'(\mathbf{x}) \right] U(\mathbf{x}) = \lambda U(\mathbf{x}). \quad (9.127)$$

После разложения $\varepsilon(\mathbf{k})$ в ряд каждое произведение компо-

нент \mathbf{k} должно быть записано в симметризованном виде, и только после того, как это сделано, можно произвести замену $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$. Примеры эффектов, обусловленных некоммутативностью компонент \mathbf{k} при наличии магнитного поля, даны в гл. 14.

ЗАДАЧИ

9.1. Пусть оператор O_1 обладает тем свойством, что

$$KO_1K^{-1} = O_1^+. \quad (9.128)$$

Показать, что

$$\langle \varphi | O_1 | K\varphi \rangle = 0. \quad (9.129)$$

В качестве оператора O_1 мы можем взять симметризованное произведение четного числа компонент импульса или произвольную функцию от \mathbf{x} .

9.2. Показать, что для оператора O_1 , определенного в задаче 9.1, справедливо соотношение

$$\langle \varphi | O_1 | \varphi \rangle = \langle K\varphi | O_1 | K\varphi \rangle. \quad (9.130)$$

9.3. Пусть оператор O_2 обладает тем свойством, что

$$KO_2K^{-1} = -O_2^+. \quad (9.131)$$

Показать, что

$$\langle \varphi | O_2 | \varphi \rangle = -\langle K\varphi | O_2 | K\varphi \rangle. \quad (9.132)$$

9.4. Показать, что результаты, полученные в задачах 9.1—9.3, справедливы и в том случае, если \mathbf{k} всюду заменить на $C \equiv KI$. Это эквивалентно предположению о том, что волновые функции являются собственными функциями гамильтониана, инвариантного по отношению к C .

9.5. Пусть $CO_1C^{-1} = O_1^+$; показать, что

$$\langle \uparrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \downarrow \rangle = 0, \quad (9.133)$$

где оператором O может быть оператор \mathbf{p} , симметризованное произведение из четного числа операторов линейных импульсов или оператор спин-орбитального взаимодействия. Показать, что

$$\langle \uparrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \uparrow \rangle = \langle \downarrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \downarrow \rangle. \quad (9.134)$$

9.6. Пусть $CO_1C^{-1} = -O_1^+$; показать, что

$$\langle \uparrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \uparrow \rangle = -\langle \downarrow \mathbf{k} | O | \mathbf{k} \downarrow \rangle, \quad (9.135)$$

где оператором O может быть оператор \mathbf{L} или σ .

9.7. Доказать соотношение (9.49). Использовать при этом (9.47) и условие нормировки $\text{grad}_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} |f_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})|^2 = 0$.

9.8. Доказать соотношение (9.51).

9.9. Вычислить компоненты тензора эффективных масс (9.56), заменив оператор π оператором \mathbf{p} в предельном случае удаленных друг от друга атомов. Волновые функции можно записать для случая сильной связи в виде

$$\varphi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{x}) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} v_{\nu}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad (9.136)$$

где v — атомная функция в состоянии ν . Предполагается, что функции v ,

локализованные на различных узлах решетки, не перекрываются. Мы установили, что $\langle \gamma \mathbf{k} | \rho | \mathbf{k} \delta \rangle = \langle v_\gamma | \rho | v_\delta \rangle$, где v_γ и v_δ — различные состояния одного и того же атома. Теперь можно написать

$$\frac{i}{m} \langle \gamma | \rho | \delta \rangle = (\varepsilon_\delta - \varepsilon_\gamma) \langle \gamma | \mathbf{x} | \delta \rangle \quad (9.137)$$

и, следовательно, применяя правило атомных f -сумм, получим

$$\left(\frac{m}{m^*} \right)_{xx} = \left[1 - 2m \sum_{\delta}' (\varepsilon_\delta - \varepsilon_\gamma) |\langle \gamma | \mathbf{x} | \delta \rangle|^2 \right] = 0. \quad (9.138)$$

Показать, что функции (9.136) удовлетворяют требованиям трансляционной симметрии (9.14).

9.10. а. Показать, пользуясь законом сохранения энергии, что под действием электрического поля \mathcal{E} электрон в кристалле будет испытывать колебания, описываемые уравнением

$$e(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \cdot \mathcal{E} = \varepsilon(\mathbf{k}_0 + e\mathcal{E}t) - \varepsilon(\mathbf{k}_0). \quad (9.139)$$

Амплитуда колебаний равна $\Delta x \approx \frac{\Delta \varepsilon}{e|\mathcal{E}|}$, где $\Delta \varepsilon$ — ширина зоны.

б. Оценить величину Δx для разумных значений электрического поля \mathcal{E} .

в. Оценить частоту колебаний.

9.11. Рассмотрим волновую функцию Блоха, невырожденную при $\mathbf{k}=0$. Пользуясь разложением $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ в ряд по \mathbf{k} для случая $\varphi_0(\mathbf{x})$ до членов первого порядка по $\mathbf{k} \cdot \rho$, показать непосредственным расчетом, что в первом порядке по \mathbf{k}

$$\langle \mathbf{k} | p_\mu | \mathbf{k} \rangle \approx k_\alpha \left(\frac{m}{m^*} \right)_{\alpha\mu}. \quad (9.140)$$

Литература

1. Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1959.
2. Messiah A., Quantum Mechanics, Amsterdam, 1961—1962, гл. 15, § 18.
3. Anderson P. W., J. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959).
4. Dresselhaus G., Phys. Rev. 100, 580 (1955).
5. Ham F. S., Phys. Rev. 128, 82 (1962).
6. Adams E. N., Argyres P. N., Phys. Rev. 102, 605 (1956).
7. Wannier G. H., Rev. Mod. Phys. 34, 645 (1962).
8. Blount E. J., в сб. «Solid State Physics», vol. 13, N. Y., 1963, p. 306.
9. Slater J. C., Phys. Rev. 76, 1592 (1949).
10. Luttinger J. M., Phys. Rev. 84, 814 (1951).

Зоны Бриллюэна и симметрия кристалла

Мы уже видели, что собственные значения энергии электрона, находящегося в периодическом поле, периодичны в обратной решетке, т. е.

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}.$$

Поэтому для однозначной нумерации этих собственных значений следует ограничить область изменения \mathbf{k} пределами примитивной ячейки обратной решетки. Примитивную ячейку можно

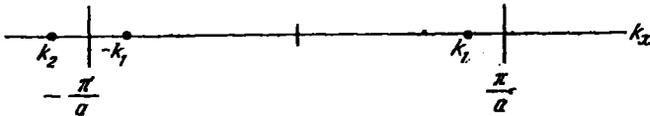


Рис. 10.1. Зона Бриллюэна одномерной решетки.

выбрать различными способами, но обычно в качестве граней этой ячейки берут плоскости, которые делят пополам линии, соединяющие точку $\mathbf{k}=0$ с ближайшими узлами обратной решетки. Такая ячейка называется первой зоной Бриллюэна, или просто зоной Бриллюэна. В дальнейшем мы будем считать, что векторы \mathbf{k} приведены к этой зоне (если не оговорено обратное). Зона Бриллюэна одномерной решетки показана на рис. 10.1, квадратной решетки — на рис. 10.2, простой кубической решетки — на рис. 10.3, объемноцентрированной кубической — на рис. 10.5, гранецентрированной кубической — на рис. 10.7. Построение этих зон описано в книге [1].

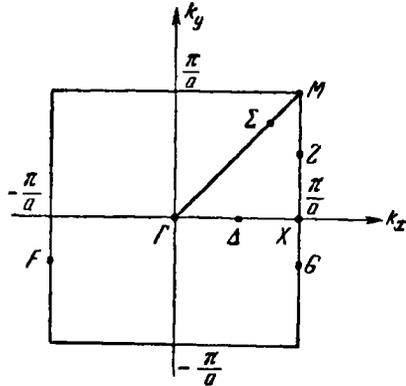


Рис. 10.2. Зона Бриллюэна квадратной решетки.

Точечная группа симметрии $4mm$.

Гамильтониан периодического поля кристалла обладает определенными свойствами симметрии, которые легче всего рассматривать методами элементарной теории групп. Читатель, не

знакомый с теорией групп, может почерпнуть необходимые сведения из книги Ландау и Лифшица [2]. Скромная цель настоящей главы — дать возможность читателю, вооруженному знанием теории точечных групп симметрии и их представлений, применить свои познания для изучения важных свойств сим-

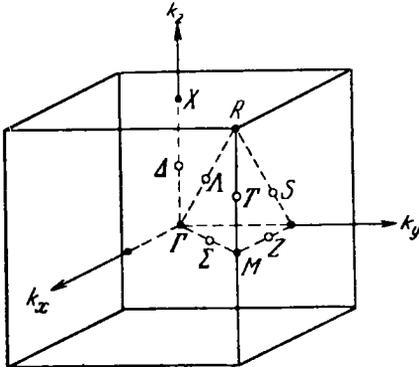


Рис. 10.3. Зона Бриллюэна простой кубической решетки.

Показаны особые точки.

метрии зоны Бриллюэна. Мы приведем также (в виде таблиц) некоторые часто используемые результаты. При обсуждении свойств симметрии спин сначала не учитывается, а затем вводится в рассмотрение.

Группа G гамильтониана кристалла состоит из пространственной группы структуры кристалла и операции обращения времени. Напомним, что решетка и, следовательно, гамильтониан кристалла инвариантны относительно всех трансляций вида

$$T\mathbf{x} = \mathbf{x} + \mathbf{t}, \quad (10.1)$$

где \mathbf{t} — вектор прямой решетки, т. е.

$$\mathbf{t} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c} \quad (l, m, n — \text{целые числа}); \quad (10.2)$$

\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — базисные векторы примитивной ячейки. Тогда для блоховской функции имеем

$$T\varphi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}} \varphi_{\mathbf{k}}, \quad (10.3)$$

т. е. функции $\varphi_{\mathbf{k}}$ преобразуются по одномерным представлениям группы трансляций и им соответствуют собственные значения $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t})$. Сначала ограничимся лишь теми кристаллическими структурами, которые отвечают решеткам Браве. Другими словами, исключим из рассмотрения пространственные группы, содержащие винтовые оси или плоскости скольжения¹⁾. Кристаллографическая классификация структур приведена в книге [1].

Сейчас мы рассмотрим операции точечной группы R . Пусть P_R — один из операторов этой группы. Результат его действия

¹⁾ Детальное рассмотрение этих пространственных групп проведено в [3—5].

на функцию $f(\mathbf{x})$ определяется следующим образом:

$$P_R f(\mathbf{x}) \equiv f(R^{-1}\mathbf{x}), \quad (10.4)$$

где R — какое-то вещественное ортогональное преобразование.

Вращение R преобразует блоховскую функцию $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ в новую функцию $\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x})$, где \mathbf{k}' получается из \mathbf{k} операцией вращения R , произведенной в \mathbf{k} -пространстве. Этот результат становится интуитивно очевидным, если заметить, что $\mathbf{k} \cdot R^{-1}\mathbf{x} = \mathbf{x} \cdot R\mathbf{k}$.

Теорема. Если $\varphi_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x})$ есть решение волнового уравнения, то $\varphi_{R[\mathbf{k}]}(\mathbf{x})$ служит решением, соответствующим той же энергии, при условии, что R есть один из элементов группы симметрии уравнения Шредингера.

Доказательство. Мы имеем

$$\varphi_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot R^{-1}\mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}) = \exp(iR[\mathbf{k}] \cdot \mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}). \quad (10.5)$$

Функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ служит решением уравнения

$$\left\{ \frac{1}{2m} (p^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + k^2) + V(\mathbf{x}) \right\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \lambda_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (10.6)$$

а $u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x})$ — решением уравнения

$$\left\{ \frac{1}{2m} (p^2 + 2\mathbf{k} \cdot R^{-1}\mathbf{p} + k^2) + V(\mathbf{x}) \right\} u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}) = \lambda_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}). \quad (10.7)$$

Мы воспользовались здесь соотношениями

$$V(R^{-1}\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}) \quad (10.8)$$

и

$$R^{-1}\mathbf{p} \cdot R^{-1}\mathbf{p} = p^2. \quad (10.9)$$

Замечая, что

$$R[\mathbf{k}] \cdot \mathbf{p} = \mathbf{k} \cdot R^{-1}[\mathbf{p}] \quad (10.10)$$

и

$$R[\mathbf{k}] \cdot R[\mathbf{k}] = k^2, \quad (10.11)$$

приходим к выводу, что $\varphi_{R[\mathbf{k}]}(\mathbf{x})$ и $\varphi_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x})$ суть решения одного и того же уравнения и что они соответствуют одной и той же энергии. Отметим, что $\varphi_{R[\mathbf{k}]}(\mathbf{x})$ является собственной функцией оператора T трансляции решетки; соответствующее собственное значение равно $\exp(iR[\mathbf{k}] \cdot \mathbf{t})$.

Мы можем, следовательно, получить представление группы R , действуя оператором R на векторы \mathbf{k} в \mathbf{k} -пространстве или оператором R^{-1} на векторы \mathbf{x} в реальном пространстве. Если

каждому \mathbf{k} соответствует только одна функция $\varphi_{\mathbf{k}}$, то (10.4) можно заменить соотношением

$$P_R \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{R|\mathbf{k}|}(\mathbf{x}). \quad (10.12)$$

Если точечная группа R состоит из n элементов, то набор функций $\varphi_{\mathbf{k}}$, описывающих одно и то же вырожденное состояние, определяет (для неособых значений \mathbf{k}) n -мерное представление группы симметрии уравнения Шредингера.

Если некоторый вектор \mathbf{k}_0 инвариантен относительно некоторых операций R' , образующих подгруппу группы R , т. е. $\mathbf{k}_0 = R' \mathbf{k}_0$, то эти операции составляют группу симметрии вектора \mathbf{k}_0 . Другими словами, если существуют элементы симметрии, оставляющие выбранный волновой вектор неизменным, то эти элементы симметрии образуют группу, которая называется *группой* данного волнового вектора. Ввиду периодичности обратной решетки мы считаем \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ (где \mathbf{G} — вектор обратной решетки) *одним и тем же* волновым вектором, а не просто эквивалентными векторами. Это утверждение находится в согласии со способом подсчета числа состояний (см. гл. 1). Предположим, что состояния $\varphi_{\mathbf{k}\mu}$ с заданным \mathbf{k} вырождены по энергии. Тогда операции группы вектора \mathbf{k} преобразуют функции $\varphi_{\mathbf{k}\mu}$ в функции $\varphi_{\mathbf{k}\lambda}$ с тем же \mathbf{k} ; в таком случае говорят, что функции φ осуществляют представление группы вектора \mathbf{k} . Такое представление называют *малым представлением*.

Рассмотрим сначала тривиальный пример одномерной решетки с постоянной a ; соответствующая зона Бриллюэна показана на рис. 10.1. Первая зона Бриллюэна ограничена точками $-\pi/a$ и π/a . Если потенциал $V(x)$ четен, т. е. $V(-x) = V(x)$, то группа симметрии гамильтониана содержит операцию отражения в плоскости, проходящей через начало координат, и векторы \mathbf{k}_1 и $-\mathbf{k}_1$ соответствуют одной и той же энергии. Операцию отражения в плоскости, перпендикулярной к оси x , мы будем обозначать символом m_x .

В данном примере особыми точками в \mathbf{k} -пространстве будут точки $-\pi/a$ и π/a . Они отличаются друг от друга на вектор обратной решетки $2\pi/a$ и, следовательно, *тождественны* во всех отношениях. Отсюда следует, что

$$m_x \left[\frac{\pi}{a} \right] = -\frac{\pi}{a} \equiv \frac{\pi}{a}, \quad (10.13)$$

т. е. точка (π/a) инвариантна относительно m_x . Операции E и m_x (E есть тождественное преобразование) образуют группу волнового вектора (π/a) . Представления этой группы одномерны и тривиальны; они либо четны, либо нечетны относительно m_x ,

т. е. $\varphi_{\pi/a} = \pm \varphi_{-\pi/a}$; они имеют вид либо

$$\varphi_{\pi/a} = \sin(\pi x/a) u_{\pi/a}(x), \quad (10.14)$$

либо

$$\varphi_{\pi/a} = \cos(\pi x/a) u_{\pi/a}(x). \quad (10.15)$$

Мы видим, что на границах зоны Бриллюэна бловские функции описывают стоячие волны. Функции u в (10.14) и (10.15) не обязательно одинаковы, поскольку они принадлежат разным представлениям и соответствуют различным значениям энергии.

Отметим другую особенность границы зоны Бриллюэна. Точка $k_2 = k_1 - (2\pi/a)$ совпадает с точкой k_1 , поскольку они различаются лишь на вектор обратной решетки. Напомним также, что значения $\pm k_1$ соответствуют одной и той же энергии. Поэтому для энергий выполняется равенство

$$\varepsilon(k_1) = \varepsilon(k_2) = \varepsilon(-k_1). \quad (10.16)$$

Если мы устремим k_1 к (π/a) , то k_2 будет стремиться к $-(\pi/a)$, так что

$$\lim_{\delta \rightarrow +0} \varepsilon\left(\frac{\pi}{a} - \delta\right) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \varepsilon\left(-\frac{\pi}{a} - \delta\right) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \varepsilon\left(-\frac{\pi}{a} + \delta\right). \quad (10.17)$$

Это означает, что энергия — четная функция в окрестности точек $\pm(\pi/a)$, откуда следует, что в точках $\pm(\pi/a)$

$$\frac{\partial}{\partial k} \varepsilon(k) = 0. \quad (10.18)$$

Квадратная решетка. Зона Бриллюэна для квадратной решетки показана на рис. 10.2. Точечная группа симметрии этой решетки обозначается символом $4mm$ и содержит ось симметрии четвертого порядка, через которую проходят две совокупности плоскостей зеркальной симметрии: одна совокупность образована плоскостями симметрии m_x и m_y , другая — двумя диагональными плоскостями, обозначаемыми символами m_d , $m_{d'}$. Элементы симметрии такого плоского кристалла рассмотрены в книге [1].

В зоне Бриллюэна квадратной решетки существует шесть типов особых точек и линий — это точки Γ , M , X и линии Δ , Z , Σ . Точка Γ , которой соответствует $k=0$, при всех операциях точечной группы преобразуется в самое себя. Точка M при этих операциях либо остается на месте, либо переходит в другие вершины квадрата. Вершины соединены друг с другом векторами обратной решетки и, следовательно, все четыре вершины представляют *одну* точку. Это означает, что точка M преобразуется в самое себя. Точка X инвариантна относительно операций 2_z , m_x , m_y , поскольку отражение m_x и

поворот 2_z переводят точку (π/a) в тождественную ей точку $(-\pi/a)$.

Особые линии Σ , Δ и Z инвариантны по отношению к отражениям m_d , m_y и m_x . Инвариантность линии Z относительно m_x следует из того, что эта операция переводит каждую точку прямой Z в точку, соединенную с ней вектором обратной решетки. Так, точки G и F , переходящие одна в другую при зеркальном отражении m_x , отличаются на вектор обратной решетки $(2\pi/a, 0, 0)$. Легко видеть, что в случае квадратной решетки к каждой точке границы зоны Бриллюэна применимы соотношения (10.17), так что всюду на границе зоны справедливо соотношение $\text{grad}_k \epsilon = 0$. Это поведение энергии однозначно вытекает из наличия плоскости зеркальной симметрии; указанное соотношение не выполняется, например, для граней (111) границиентрированного кубического кристалла (см. ниже рис. 10.7), поскольку в нем отсутствует плоскость симметрии, перпендикулярная направлению [111].

Таблица 10.1

Характеры малых представлений особых точек и линий квадратной решетки

Γ, M	E	2_z	$4_z, 4_z^3$	m_x, m_y	m_d, m_d'	Γ, M	E	2_z	$4_z, 4_z^3$	m_x, m_y	m_d, m_d'
Γ_1, M_1	1	1	1	1	1	Γ_4, M_4	1	1	-1	-1	1
Γ_2, M_2	1	1	1	-1	-1	Γ_5, M_5	2	-2	0	0	0
Γ_3, M_3	1	1	-1	1	-1						

X	E	2_z	m_x	m_y
X_1	1	1	1	1
X_2	1	1	-1	-1
X_3	1	-1	1	-1
X_4	1	-1	-1	1

Δ	E	m_y
Σ	E	m_d
Z	E	m_x
Δ_1, Σ_1, Z_1	1	1
Δ_2, Σ_2, Z_2	1	-1

В табл. 10.1 приведены характеры представлений для особых точек и линий квадратной решетки. Оказывается удобным описывать энергетическую зону, указывая соответствующие ей неприводимые представления в особых точках, например $\Gamma_5 \Delta_1 X_4 Z_2 M_5 \Sigma_1$.

Соотношения совместности. В пределах одной энергетической зоны представления в особых точках и линиях не являются полностью независимыми. Эти представления должны быть со-

вместными. Предположим, что линии Z соответствует представление Z_2 , так что состояния на линии Z будут нечетными относительно операции отражения m_x . Указанное представление в точке X , лежащей на линии Z , несовместно с представлениями X_1, X_3 , которые четны относительно m_x ; Z_2 несовместно также с представлениями M_1 и M_3 , поскольку они тоже четны по отношению к m_x . Заслуживает внимания представление M_5 : оно приводимо относительно группы E, m_x и распадается на Z_1 и Z_2 , поэтому M_5 совместно с Z_1 и Z_2 . Легко получить все соотношения совместности для квадратной решетки; они приведены в табл. 10.2.

Т а б л и ц а 10.2

Соотношения совместности
для квадратной решетки

Представление	Совместно с представлениями
Δ_1 Δ_2	$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5; X_1, X_4$ $\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5; X_2, X_3$
Σ_1 Σ_2	$\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_5; M_1, M_4, M_5$ $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_5; M_2, M_3, M_5$
Z_1 Z_2	$X_1, X_3; M_1, M_3, M_5$ $X_2, X_4; M_2, M_4, M_5$

Простая кубическая решетка. Полная точечная группа симметрии куба записывается в виде $4/m\bar{3}2/m$. В кубе имеются четыре особые точки R, M, X, Γ и пять особых линий Δ, S, T, Σ, Z (рис. 10.3).

Точки Γ и R . Точка Γ находится в центре зоны Бриллюэна и, очевидно, преобразуется в самое себя при всех операциях группы куба. Точка R , находящаяся в вершине куба, соединена с другими вершинами векторами обратной решетки, и, следовательно, все восемь вершин представляют одну точку. При преобразованиях группы куба эти восемь вершин переходят друг в друга. Поэтому точкам R и Γ соответствуют одни и те же представления, приведенные в табл. 10.3 (эта таблица имеется в любом учебнике по теории групп). Об упоминаемой в этой таблице точке H будет сказано при рассмотрении объемноцентрированной решетки.

В табл. 10.4 приведены различные обозначения для представлений группы куба, а также базисные функции наинизшего

Таблица 10.3

Характеры малых представлений точек Γ, R, H

	E	4^2	4	2	3	I	$I4^2$	$I4$	$I2$	$I3$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
Γ_{12}	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	-1
Γ_{15}	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	0
Γ'_{25}	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
Γ'_1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ'_2	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
Γ'_{12}	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	1
Γ'_{15}	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0
Γ'_{25}	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0

Таблица 10.4

Типы симметрии в точках Γ, R, H кубических решеток

Обозначения *)			Базисные функции
БСВ	ЛБ	Хим.	
Γ_1	α	A_{1g}	1
Γ_2	β'	A_{2g}	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
Γ_{12}	γ	E_g	$\left\{ z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2), (x^2 - y^2) \right\}$
Γ'_{15}	δ'	T_{1g}	$\{xy(x^2 - y^2), yz(y^2 - z^2), zx(z^2 - x^2)\}$
Γ'_{25}	ε	T_{2g}	$\{xy, yz, zx\}$
Γ'_1	α'	A_{1u}	$xyz[x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)]$
Γ'_2	β	A_{2u}	xyz
Γ'_{12}	γ'	E_u	$\left\{ xyz \left[z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \right], xyz(x^2 - y^2) \right\}$
Γ_{15}	δ	T_{1u}	$\{x, y, z\}$
Γ_{25}	ε'	T_{2u}	$\{z(x^2 - y^2), x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2)\}$

*) Принятые сокращения: БСВ — обозначения, составленные из первых букв фамилий авторов работы [7]; ЛБ — обозначения, составленные из первых букв фамилий авторов работы [6]; Хим. — обозначения, принятые в большинстве работ по химии, а также в книге Хейне [4].

порядка, которые преобразуются согласно этим представлениям. Вместо x, y, z мы с тем же успехом можем писать k_x, k_y, k_z . Базисные функции более высокого порядка можно найти в статье [6].

Точки X и M. Точка, эквивалентная точке X, лежит на пересечении оси k_z с нижней гранью куба. Точке M эквивалентны три точки, расположенные на пересечениях плоскости $k_x k_y$ с вертикальными ребрами куба; точки X и M имеют одни и те же элементы симметрии, $4/m\bar{3}m$. Соответствующие представления и типы симметрии приведены в табл. 10.5. Таблицы характеров можно найти в [3, 7].

Таблица 10.5

Типы симметрии точек X и M кубических решеток (отнесенные к оси z)

Представления	Базисные функции	Представления	Базисные функции
X_1, M_1	1	X'_1, M'_1	$xyz(x^2 - y^2)$
X_2, M_2	$x^2 - y^2$	X'_2, M'_2	xyz
X_3, M_3	xy	X'_3, M'_3	$z(x^2 - y^2)$
X_4, M_4	$xy(x^2 - y^2)$	X'_4, M'_4	z
X_5, M_5	$\{yz, zx\}$	X'_5, M'_5	$\{x, y\}$

Точки на линиях Δ и T. Точка на линии T эквивалентна трем другим точкам, расположенным на вертикальных ребрах куба. Соответствующая точечная группа симметрии записывается в виде $4\bar{3}2$; такая же группа соответствует и точке на линии Δ. Ниже приведены базисные функции, отнесенные к оси z:

Δ_1	Δ_2	Δ'_2	Δ'_1	Δ_5
1	$x^2 - y^2$	xy	$xy(x^2 - y^2)$	$\{x, y\}$

Точка на линии Λ. Соответствующая точечная группа симметрии записывается в виде $3\bar{2}$. Базисные функции, отнесенные к оси [111], имеют следующий вид:

Λ_1	Λ_2	Λ_3
1	$xy(x - y) + yz(y - z) + zx(z - x)$	$\{(x - z), (y - z)\}$

Точке на линии F соответствует та же группа, что и точке на Λ .

Точки на линиях Σ и S . Соответствующие группы голоморфны группе $2mt$. Базисные функции, отнесенные к прямой $k_x = k_y$, $k_z = 0$, имеют вид

Σ_1	Σ_2	Σ_3	Σ_4
1	$z(x-y)$	z	$x-y$

Точка на линии Z . Элементами симметрии соответствующего вектора являются две плоскости симметрии и одна ось симметрии второго порядка.

Базисные функции, отнесенные к оси z , имеют вид

Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
1	yz	y	z

Представления, соответствующие точкам G , K , U и D , такие же, как и у точки на линии Z .

Соотношения совместности для простой кубической решетки приведены в табл. 10.6.

Таблица 10.6

Соотношения совместности для простой кубической решетки

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}	Γ'_1	Γ'_2	Γ'_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}
Δ_1 Λ_1 Σ_1	Δ_2 Λ_2 Σ_4	$\Delta_1\Delta_2$ Λ_3 $\Sigma_1\Sigma_4$	$\Delta'_1\Delta_5$ $\Lambda_2\Lambda_3$ $\Sigma_2\Sigma_3\Sigma_4$	$\Delta'_2\Delta_5$ $\Lambda_1\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$	Δ'_1 Λ_2 Σ_2	Δ'_2 Λ_1 Σ_3	$\Delta'_1\Delta'_2$ Λ_3 $\Sigma_2\Sigma_3$	$\Delta_1\Delta_5$ $\Lambda_1\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_4$	$\Delta_2\Delta_5$ $\Lambda_2\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_4$

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X'_1	X'_2	X'_3	X'_4	X'_5
Δ_1 Z_1 S_1	Δ_2 Z_1 S_4	Δ'_2 Z_4 S_1	Δ'_1 Z_4 S_4	Δ_5 Z_2Z_3 S_2S_3	Δ'_1 Z_2 S_2	Δ'_2 Z_2 S_3	Δ_2 Z_3 S_2	Δ_1 Z_3 S_3	Δ_5 Z_1Z_4 S_1S_4

Продолжение табл.

M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M'_1	M'_2	M'_3	M'_4	M'_5
Σ_1	Σ_4	Σ_1	Σ_4	$\Sigma_2\Sigma_3$	Σ_2	Σ_3	Σ_2	Σ_3	$\Sigma_1\Sigma_4$
Z_1	Z_1	Z_3	Z_3	Z_2Z_4	Z_2	Z_2	Z_4	Z_4	Z_1Z_3
T_1	T_2	T'_2	T'_1	T_5	T'_1	T'_2	T_2	T_1	T_5

Классификация состояний типа плоских волн в пустой решетке. В гл. 13, посвященной расчету энергетических зон, мы установим причины, по которым последовательность зон в кристалле часто напоминает последовательность состояний типа плоских волн, причем кристаллическое поле рассматривается как потенциал, снимающий случайное вырождение таких состояний. Это позволяет с успехом изучать зонную структуру, рассматривая возмущенные плоские волны.

Плоскую волну с произвольным волновым вектором \mathbf{k}'

$$\Phi_{\mathbf{k}'} = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}}, \quad \epsilon_{\mathbf{k}'} = \frac{1}{2m} k'^2 \quad (10.19)$$

можно представить в таком виде, чтобы волновой вектор оказался приведенным к первой зоне Бриллюэна. Мы всегда можем найти такой вектор обратной решетки \mathbf{G} , что волновой вектор

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{G} \quad (10.20)$$

будет лежать в первой зоне Бриллюэна. Введем обозначение

$$\Phi_{\mathbf{k}} \equiv \Phi_{\mathbf{k}'} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (10.21)$$

где

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}}, \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = \epsilon_{\mathbf{k}'}. \quad (10.22)$$

Здесь функция $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}}$, как и требуется, имеет периодичность прямой решетки.

Зависимость энергии от приведенного волнового вектора \mathbf{k} (случай простой кубической решетки). Рассмотрим теперь вид энергетических зон в первой зоне Бриллюэна и их вырождение для случая пустой простой кубической решетки, полагая при этом постоянную решетки равной единице ($a=1$), а потенциал внутрикристаллического поля равным нулю ($V(\mathbf{x}) \equiv 0$). Наини́зшая энергия получается при $\mathbf{G}=0$; ей соответствует энергетическая зона A , изображенная на рис. 10.4, т. е.

$$\epsilon_{A\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} k^2. \quad (10.23)$$

Зоной B назовем энергетическую зону, соответствующую вектору $\mathbf{G} = 2\pi(100)$; тогда, согласно (10.22), получим

$$\varepsilon_{B\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} \{ (k_x - 2\pi)^2 + k_y^2 + k_z^2 \}. \quad (10.24)$$

При $\mathbf{k} = 0$ $\varepsilon_{B0} = (1/2m) (2\pi)^2$; по мере того как мы уходим от этой точки в направлении $[100]$, энергия $\varepsilon_{B\mathbf{k}}$ убывает, и в точке X

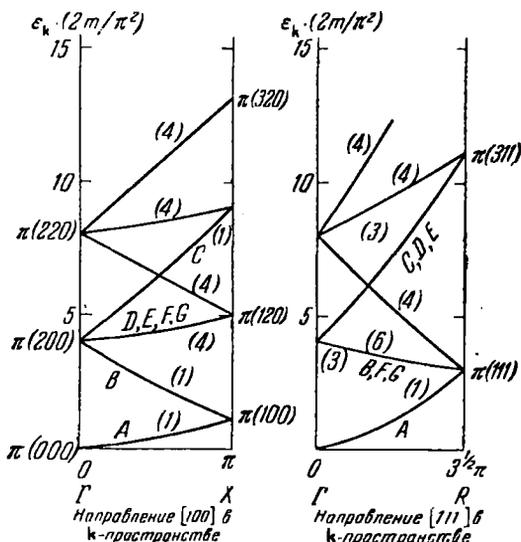


Рис. 10.4. Схема приведенных зон для свободных электронов в пустой простой кубической решетке для $a = 1$.

Цифры в скобках около кривых указывают кратность вырождения.

($\mathbf{k} = \pi 00$) зона B соприкасается с зоной A . Зона C соответствует значению $\mathbf{G} = 2\pi(100)$, а зоны D, E, F, G — соответственно значениям $\mathbf{G}/2\pi$, равным (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) , $(00\bar{1})$. Следующий набор содержит 12 энергетических зон, соответствующих вектору $\mathbf{G} = 2\pi(110)$ и векторам, эквивалентным ему.

Рассмотрим влияние слабого кристаллического потенциала с кубической симметрией на снятие случайного вырождения, наличие которого очевидно из схемы зон на рис. 10.4. В пустой решетке в точке Γ имеет место шестикратное вырождение при $\mathbf{G} = 2\pi(100)$ и эквивалентных значениях \mathbf{G} . Невозмущенные волновые функции в точке Γ можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= e^{2\pi i x}, & \varphi_2 &= e^{-2\pi i x}, & \varphi_3 &= e^{2\pi i y}, \\ \varphi_4 &= e^{-2\pi i y}, & \varphi_5 &= e^{2\pi i z}, & \varphi_6 &= e^{-2\pi i z}. \end{aligned} \quad (10.25)$$

В точке Γ группой волнового вектора является вся точечная группа куба. Можно построить неприводимые представления этой группы из функций φ_i , определяя характеры функций φ_i и осуществляя приведение представлений или же (что, вероятно, проще) разлагая функции φ_i в ряд для малых значений аргументов и пользуясь табл. 10.4. Так, ограничиваясь членами, квадратичными по координатам, имеем

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &\approx 1 + 2\pi i x - 2\pi^2 x^2, & \varphi_2 &\approx 1 - 2\pi i x - 2\pi^2 x^2, \\ \varphi_3 &\approx 1 + 2\pi i y - 2\pi^2 y^2, & \varphi_4 &\approx 1 - 2\pi i y - 2\pi^2 y^2, \\ \varphi_5 &\approx 1 + 2\pi i z - 2\pi^2 z^2, & \varphi_6 &\approx 1 - 2\pi i z - 2\pi^2 z^2. \end{aligned} \right\} \quad (10.26)$$

Напомним, что элементы R' группы волнового вектора действуют на координаты. Из функций (10.26) можно построить несколько представлений, а именно:

$$\Gamma_1 : \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6; \quad (10.27)$$

$$\Gamma_{15} : \varphi_1 - \varphi_2 \sim x, \quad \varphi_3 - \varphi_4 \sim y, \quad \varphi_5 - \varphi_6 \sim z; \quad (10.28)$$

$$\Gamma_{12} : \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 \sim x^2 - y^2, \\ \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 - 2\varphi_6 \sim x^2 + y^2 - 2z^2. \quad (10.29)$$

Таким образом, для $G=2\pi(100)$ мы приводим шестикратно вырожденное представление Γ к виду

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_{15} + \Gamma_{12} \sim s + p + d \quad (10.30)$$

(по аналогии с атомными орбитами). Шестикратно вырожденное состояние расщепляется на одно-, двух- и трехкратно вырожденные состояния.

В наинижней точке X состояния имеют вид

$$\varphi_1 = e^{\pi i x}, \quad \varphi_2 = e^{-\pi i x}. \quad (10.31)$$

Из этих функций можно построить комбинации

$$X_1 \sim \cos \pi x, \quad X'_4 \sim \sin \pi x. \quad (10.32)$$

Если потенциал ионного остова соответствует притяжению, то состояние X_1 будет лежать энергетически ниже, чем X'_4 , поскольку косинусоидальной функции соответствует большее накопление заряда вблизи ионного остова, расположенного в точке $x=0$, чем синусоидальной.

Объемноцентрированная кубическая решетка. Первая зона Бриллюэна объемноцентрированной кубической решетки представляет собой ромбододекаэдр, изображенный на рис. 10.5 (ее форма определяется в книге [1]). Элементы симметрии, соответствующие точке Γ и точкам на линиях Δ , Λ и Σ , совпадают

с этими элементами в простой кубической решетке. Точка H , как и Γ , обладает полной кубической симметрией. Характеры и типы симметрии, соответствующие точкам N и P , приводятся в книге Джонса [3]. Классификация представлений энергетических зон в пустой решетке показана на рис. 10.6.

Гранецентрированная кубическая решетка. Форма зоны Бриллюэна показана на рис. 10.7; она имеет вид усеченного октаэдра. Наиболее интересны следующие особые точки — центры L шестиугольных граней, центры X

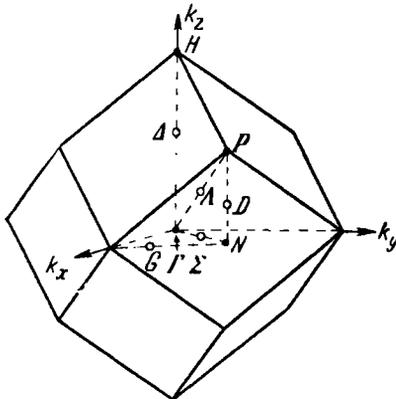


Рис. 10.5. Зона Бриллюэна объемноцентрированной кубической решетки. Показаны точки и линии, соответствующие элементам симметрии.

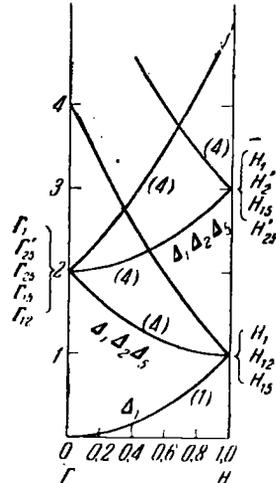


Рис. 10.6. Энергетические зоны для свободной частицы в объемноцентрированной кубической решетке.

квадратных граней и вершины W , образованные пересечением двух шестиугольников и одного квадрата. Если взять за единицу длины ребро a элементарного куба прямой решетки, то координаты этих точек будут иметь вид

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{2\pi}{a} (001), \\ L &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right), \\ W &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2} 01 \right), \\ K &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} 0 \right). \end{aligned} \right\} \quad (10.33)$$

Классификация представлений энергетических зон приведена на

рис. 10.8. Заметим, что в гранецентрированной кубической решетке нет плоскости симметрии, перпендикулярной направлению $[111]$, в связи с чем на шестиугольных гранях грядке не должен равняться нулю. Подробности, касающиеся поведения этого градиента на шестиугольных гранях, см. в книге Джонса [3].

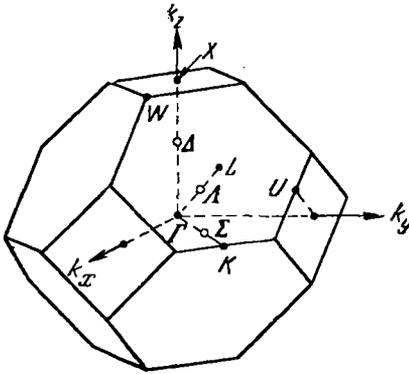


Рис. 10.7. Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки. Показаны точки и линии, соответствующие элементам симметрии.

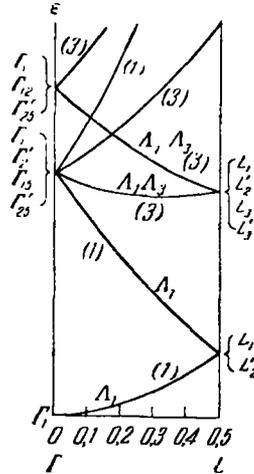


Рис. 10.8. Энергетические зоны для свободной частицы в гранецентрированной кубической решетке.

Гексагональная структура с плотной упаковкой и структура алмаза. Пространственные группы этих структур содержат плоскости зеркального скольжения или винтовые оси — элементы симметрии, которыми не обладает решетка, получающаяся простым переносом примитивной ячейки. Неприводимые представления групп волновых векторов, лежащих внутри зоны Бриллюэна, не изменятся сколько-нибудь значительно при добавлении этих элементов; что же касается точек на поверхности зоны, то соответствующие им представления претерпевают существенное изменение. Ввиду наличия новых элементов симметрии может оказаться, что в некоторой особой точке или вдоль целой линии, или даже на целой грани поверхности зоны неприводимые представления будут *только* двумерными. Можно сказать, что присутствие плоскостей зеркального скольжения и винтовых осей приводит к *слиянию* энергетических зон на особых линиях и плоскостях. Напомним, что наш анализ симметрии зон Бриллюэна пока что проводится так, как если бы у электрона не было спина.

Проиллюстрируем сказанное простым примером для двумерного кристалла. Рассмотрим прямоугольную зону Бриллюэна

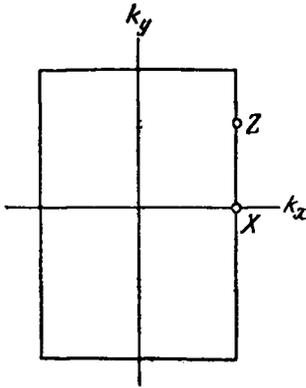


Рис. 10.9. Зона Бриллюэна простой прямоугольной решетки.

(рис. 10.9). Пусть пространственная группа кристалла содержит плоскости симметрии m , перпендикулярные к оси a в точках $x=a/4$ и $x=3a/4$, и плоскость зеркального скольжения g , параллельную оси a . Эта пространственная группа обозначается символом $p2mg$. Предположим, что $X(x, y)$ есть решение волнового уравнения при $\mathbf{k} = \pi/a(10)$. Наличие плоскости зеркального скольжения означает, что

$$gX(x, y) = X\left(x + \frac{1}{2}a; -y\right). \quad (10.34)$$

Указанная пространственная группа должна содержать преобразование инверсии I и, следовательно,

$$IX(x, y) = X(-x; -y). \quad (10.35)$$

Наличие плоскости симметрии, проходящей через точку $x=a/4$, означает, что

$$mX(x, y) = X\left(-x + \frac{1}{2}a; y\right). \quad (10.36)$$

Сравнивая (10.34), (10.35) и (10.36), получаем

$$gX(x, y) = mIX(x, y). \quad (10.37)$$

Предположим, что представление X одномерно; тогда из $I^2X(x, y) = X(x, y)$ следует, что $IX(x, y) = \pm X(x, y)$, а из $m^2X(x, y) = X(x, y)$ вытекает, что

$$mX(x, y) = \pm X(x, y).$$

Согласно (10.37) получаем

$$g^2X(x, y) = mImIX(x, y) = (\pm 1)^2(\pm 1)^2X(x, y) = X(x, y). \quad (10.38)$$

Однако

$$\begin{aligned} g^2X(x, y) &= gX\left(x + \frac{1}{2}a; -y\right) = X(x + a; y) = \\ &= e^{ik_x a} X(x, y) = e^{i\pi} X(x, y) = -X(x, y), \end{aligned} \quad (10.39)$$

что противоречит соотношению (10.38). Следовательно, представление X не может быть одномерным, и в \mathbf{k} -пространстве энергетические зоны должны сливаться в точке X .

Используя инвариантность относительно обращения времени, можно показать, что зоны сливаются на пограничной ли-

нии, проходящей через точки X и Z . Обозначим оператор обращения времени через K . Из гл. 9 нам известно, что в отсутствие спина

$$K\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = \varphi_{-\mathbf{k}}(x, y). \quad (10.40)$$

Но на границе $\mathbf{k} = (\pi/a, k_y)$ мы имеем

$$-\mathbf{k} = \left(-\frac{\pi}{a}, -k_y\right) \equiv \left(\frac{\pi}{a}, -k_y\right). \quad (10.41)$$

Таким образом, если состояние с волновым вектором \mathbf{k} не вырождено, то из (10.37) следует, что

$$gK\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = m\varphi_{-\mathbf{k}}(x, y) = m\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = \varphi_{\mathbf{k}}(x, y). \quad (10.42)$$

Для получения последнего равенства мы вместо того, чтобы действовать оператором m_x на координаты, воспользовались соотношением

$$m_x^{-1} \left[\left(\frac{\pi}{a}, k_y \right) \right] = \left(\frac{\pi}{a}, k_y \right).$$

Однако

$$gKgK\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = g^2\varphi_{\mathbf{k}}(x, y),$$

и с помощью (10.39) получаем

$$g^2\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = \varphi_{\mathbf{k}}(x + a, y) = -\varphi_{\mathbf{k}}(x, y), \quad (10.43)$$

что несовместимо с (10.42). Следовательно, функции $\varphi_{\mathbf{k}}$ и $gK\varphi_{\mathbf{k}}$ должны быть независимыми. Поскольку гамильтониан инвариантен относительно операций g и K , обеим этим функциям должна соответствовать одна и та же энергия. Энергетические зоны сливаются на пограничной линии, проходящей через точки X и Z , и никакой энергетической щели здесь быть не может.

Подобные рассуждения, проведенные для гексагональной структуры с плотной упаковкой [8, 9], показывают, что шестиугольным граням зоны Бриллюэна (рис. 10.10) могут соответствовать лишь дважды вырожденные состояния.

Этот результат чрезвычайно важен, поскольку он означает, что энергия не претерпевает разрыва на шестиугольной грани. Было показано, однако [10], что спин-орбитальное взаимодействие снимает вырождение. Случай структуры алмаза рассмотрен в статье Эллиота [11], случай структуры цинковой обманки — в работе Дрессельхауза [12].

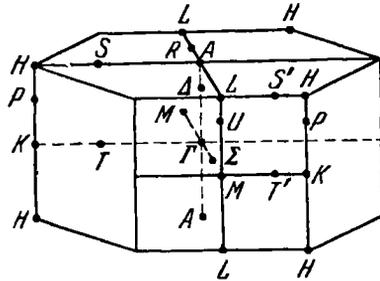


Рис. 10.10. Зона Бриллюэна гексагональной структуры с плотной упаковкой.

Спин-орбитальное взаимодействие¹⁾. Теперь учтем спин электрона в задаче о расчете зон Бриллюэна. Простое добавление спина без учета спин-орбитального взаимодействия лишь удваивает вырождение каждого состояния. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает вырождение; однако вырождение остается для тех значений \mathbf{k} , для которых состояния вырождены при наличии спина лишь двукратно, поскольку теорема Крамерса о симметрии относительно обращения времени требует по крайней мере двукратного вырождения. Состояние p -типа (например, Γ_{15} в кубическом кристалле, см. табл. 10.4) в отсутствие спина трижды вырождено; при наличии спина вырождение становится шестикратным; при учете спин-орбитального взаимодействия это состояние ведет себя как набор состояний $p_{3/2}$, $p_{1/2}$ в атомной спектроскопии: шестикратный уровень расщепляется на четырехкратный уровень типа $p_{3/2}$ и двукратный уровень типа $p_{1/2}$.

Спин-орбитальное взаимодействие видоизменяет малые представления. Для группы, соответствующей точке Γ (табл. 10.4), представления при наличии спина выражаются через представления, получающиеся в отсутствие спина.

Γ_i	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}	Γ'_1	$\Gamma'_2 \dots$
$\Gamma_i \times D_{1/2}$	Γ_6	Γ_7	Γ_8	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	Γ'_6	$\Gamma'_7 \dots$

Представления Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 соответственно дву-, дву- и четырехмерны. Таблицы характеров для особых точек приведены в статье Эллиота [11]; для точки Γ характеры представлений приведены в табл. 10.7.

Таблица 10.7

Таблица характеров дополнительных представлений двойной группы в точке Γ

(Операции, помеченные черточками сверху, изоморфны соответствующим операциям без черточек)

	E	\bar{E}	4^2	$\bar{4}^2$	4	$\bar{4}$	2	$\bar{2}$	3	$\bar{3}$	$I \times Z$
Γ_6, Γ'_6	2	-2	0	0	$2^{1/2}$	$-2^{1/2}$	0	0	1	-1	$\pm \chi(Z)$
Γ_7, Γ'_7	2	-2	0	0	$-2^{1/2}$	$2^{1/2}$	0	0	1	1	$\pm \chi(Z)$
Γ_8, Γ'_8	4	-4	0	0	0	0	0	0	-1	1	$\pm \chi(Z)$

¹⁾ См. работы Эллиота [11] и Дрессельхауза [12].

Более подробно влияние спин-орбитального взаимодействия на зонную структуру лучше всего рассматривать на особо важных конкретных примерах. Некоторые из них будут разобраны ниже, в гл. 14, при рассмотрении зонной структуры полупроводников.

Фононы. Свойства симметрии фононов в кристаллах можно описать тем же способом, что и свойства симметрии электронов. Правила отбора для процессов, в которых участвуют как фононы, так и электроны, можно найти в статьях [13, 14].

ЗАДАЧИ

10.1. Показать, что для квадратной решетки

$$\Gamma_5 = \Delta_1 + \Delta_2, \quad \Gamma_5 = \Sigma_1 + \Sigma_2,$$

$$M_5 = \Sigma_1 + \Sigma_2, \quad M_5 = Z_1 + Z_2.$$

10.2. Показать, что энергетические зоны D , E , F , G (см. рис. 10.4) на линии Δ приводятся к представлениям Δ_1 , Δ_2 , Δ_5 .

10.3. Показать, что в отсутствие спина несобным точкам шестигульных граней зоны Бриллюэна для гексагональной структуры с плотной упаковкой могут соответствовать лишь дважды вырожденные состояния.

10.4. Проверить правильность классификации всех энергетических зон для гранцентрированной кубической решетки на рис. 10.8.

Литература

1. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
3. Jones H., Theory of Brillouin Zones and Electron States in Crystals, Amsterdam, 1962. (Готовится русский перевод в изд-ве «Мир».)
4. Хейне В., Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963.
5. Koster G. F., в сб. «Solid State Physics», vol. 5, N. Y., 1957, p. 174.
6. Laga F. C., Bethe H. A., Phys. Rev. 71, 612 (1947).
7. Bouckaert L., Smoluchowski R., Wigner E., Phys. Rev. 50, 58 (1936).
8. Herring C., Phys. Rev. 52, 361 (1937).
9. Herring C., J. Franklin Inst. 223, 525 (1942).
10. Cohen M. H., Falicov L. M., Phys. Rev. Letts 5, 544 (1960).
11. Elliott R. J., Phys. Rev. 96, 280 (1954).
12. Dresselhaus G., Phys. Rev. 100, 580 (1955).
13. Elliott R. J., Loudon R., Phys. Chem. Solids 15, 146 (1960).
14. Lax M., Hopfield J. J., Phys. Rev. 124, 115 (1961).

Динамика электронов в магнитном поле. Эффект де Гааза — Ван Альфена и циклотронный резонанс

Явления, связанные с поведением электронов кристалла в магнитном поле, представляют значительно больший интерес, чем явления, связанные с их поведением в электрическом поле. В магнитном поле орбиты обычно замкнуты и «проквантованы»; однако иногда они могут быть незамкнутыми (открытыми), что приводит к определенным, специфическим, последствиям. Экспериментальные исследования явлений, связанных с орбитальным движением, дают наиболее непосредственную информацию о поверхности Ферми. К числу наиболее интересных и экспериментально обнаружимых явлений подобного рода относятся циклотронный резонанс, эффект Де Гааза — Ван Альфена, затухание акустических волн в магнитном поле, изменение электрического сопротивления в магнитном поле (магнетосопротивление). Основы теории движения электронов в кристалле при наличии магнитного поля разработаны, к сожалению, не столь четко и ясно, как сформулированные выше теоремы, относящиеся к движению электронов в электрическом поле, хотя дело обстоит, пожалуй, не так уж плохо. Одна или две задачи, касающиеся движения в магнитном поле, были решены точно; для большой группы задач были получены квазиклассическими методами приближенные решения. В ряде случаев решения были получены в виде рядов (по магнитному полю), причем были вычислены несколько членов таких рядов. Квазиклассическое рассмотрение движения электрона на поверхности Ферми в магнитном поле оказывается в большинстве случаев достаточно точным.

Свободный электрон в магнитном поле

Рассмотрим сначала движение свободной частицы с массой m и зарядом e в однородном магнитном поле H , направленном параллельно оси z . Векторный потенциал в калибровке Ландау равен $\mathbf{A} = H(0, x, 0)$. Гамильтониан в этом случае

имеет вид

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \frac{1}{2m} \left[p_x^2 + p_z^2 + (p_y + m\omega_c x)^2 \right], \quad (11.1)$$

где ω_c — циклотронная частота, определяемая для электрона соотношением

$$\omega_c \equiv -\frac{eH}{mc}. \quad (11.2)$$

Прежде всего рассмотрим классические уравнения движения с тем, чтобы приобрести привычку свободно обращаться с ними в принятой калибровке. Мы имеем

$$\dot{x} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m}, \quad \dot{y} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_y} = \frac{(p_y + m\omega_c x)}{m}, \quad \dot{z} = \frac{p_z}{m}; \quad (11.3)$$

$$\dot{p}_x = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x} = -(p_y + m\omega_c x)\omega_c, \quad \dot{p}_y = 0, \quad \dot{p}_z = 0. \quad (11.4)$$

Из этой записи сразу видно, что p_y и p_z являются интегралами движения; можно обозначить их соответственно через k_y и k_z . Из уравнений для \dot{x} и \dot{p}_x получим

$$m\ddot{x} = -k_y\omega_c - m\omega_c^2 x = -m\omega_c^2 \left(x + \frac{1}{m\omega_c} k_y \right), \quad (11.5)$$

т. е. уравнения для линейного гармонического осциллятора с частотой ω_c и положением равновесия

$$x_0 = -\frac{1}{m\omega_c} k_y. \quad (11.6)$$

Отметим также, что \dot{y} , в отличие от p_y , не является интегралом движения. Типичное решение этих уравнений имеет вид

$$x = -\frac{1}{m\omega_c} k_y + \cos \omega_c t, \quad y = y_0 + \sin \omega_c t, \quad (11.7)$$

где y_0 , как и k_y , — величина, которой мы можем распоряжаться.

Квантовые уравнения движения записываются следующим образом:

$$i\dot{x} = [x, \mathbf{H}] = \frac{i p_x}{m}, \quad i\dot{y} = [y, \mathbf{H}] = \frac{i}{m} (p_y + m\omega_c x), \quad i\dot{z} = \frac{i p_z}{m}; \quad (11.8)$$

$$i\dot{p}_x = [p_x, \mathbf{H}] = -i (p_y + m\omega_c x)\omega_c, \quad \dot{p}_y = 0, \quad \dot{p}_z = 0, \quad (11.9)$$

что полностью согласуется с классическими уравнениями (11.3) и (11.4). Выполнив подстановку

$$p_y = k_y, \quad p_z = k_z, \quad x = -\frac{1}{m\omega_c} k_y + q = x_0 + q, \quad (11.10)$$

получим для гамильтониана (11.1)

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + m^2 \omega_c^2 q^2) + \frac{1}{2m} k_z^2. \quad (11.11)$$

Собственные значения этого гамильтониана записываются в виде

$$\varepsilon = \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) \omega_c + \frac{1}{2m} k_z^2, \quad (11.12)$$

где λ — положительное целое число; собственные функции имеют вид

$$\varphi(\mathbf{x}) = \exp [i(k_y y + k_z z)] \times$$

$$\times \text{функция гармонического осциллятора от } (x - x_0). \quad (11.13)$$

Максимальное значение k_y определяется соотношением (11.6) согласно требованию, чтобы координата x_0 находилась во внутренней части образца. Предположим, что электронный газ заключен в прямоугольный параллелепипед со сторонами L_x , L_y , L_z . Если

$$-\frac{1}{2} L_x < x_0 < \frac{1}{2} L_x, \quad (11.14)$$

то

$$-\frac{1}{2} m \omega_c L_x < k_y < \frac{1}{2} m \omega_c L_x. \quad (11.15)$$

Число допустимых значений k_y (в рассматриваемой области \mathbf{k} -пространства) равно

$$\frac{L_y}{2\pi} m \omega_c L_x = L_y L_x \frac{eH}{2\pi c}, \quad (11.16)$$

причем наличием спина у электрона мы пока пренебрегаем. Таким образом, при фиксированном k_z и квантовом числе λ , характеризующем энергию, данное состояние вырождено. Интервал между соседними энергетическими уровнями ($\Delta\lambda = 1$) равен ω_c и, следовательно, число состояний на единичный энергетический интервал (плотность состояний) при фиксированной величине k_z равно $m L_x L_y / 2\pi$.

В двумерном газе в нулевом магнитном поле плотность состояний равна

$$\frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} 2\pi k \frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{L_x L_y m}{2\pi}, \quad (11.17)$$

где $\varepsilon = k^2/2m$. Следовательно, на среднюю плотность состояний магнитное поле не влияет. Действие магнитного поля сведется к «стягиванию» большого числа уровней в один уровень.

При абсолютном нуле все уровни вплоть до уровня Ферми ϵ_F заняты, а выше — все уровни свободны. Рассмотрим «пластинку» в k -пространстве толщиной δk_z , находящуюся на расстоянии k_z от плоскости $k_x k_y$; пусть ось k_z параллельна магнитному полю. Число допустимых значений k_z в интервале δk_z равно $(L_z/2\pi)\delta k_z$ и, следовательно, из (11.16) вытекает, что число, характеризующее степень вырождения состояния λ в слое δk_z , равно

$$\frac{eHL_xL_y}{2\pi c} \frac{L_z}{2\pi} \delta k_z = L_xL_yL_z \frac{e \delta k_z}{4\pi c^2} H = L_xL_yL_z \xi H. \quad (11.18)$$

Введенную здесь величину ξ назовем параметром вырождения и определим как степень вырождения при единичной напряженности магнитного поля на единицу объема образца; согласно (11.18)

$$\xi = \frac{e \delta k_z}{4\pi^2 c}; \quad (11.19)$$

при этом мы опять-таки не учитываем спина.

Эффект де Гааза — Ван Альфена ¹⁾

Многие электронные свойства чистых металлов при низких температурах являются периодическими функциями $1/H$. Например, эффект Шубникова — де Гааза состоит в том, что электрическое сопротивление периодически изменяется в зависимости от $1/H$. Эффект де Гааза — Ван Альфена состоит в том, что периодические изменения испытывает магнитная восприимчивость. Этот эффект весьма значителен по величине и очень важен. Он предоставляет одно из лучших средств исследования поверхности Ферми металлов.

Сначала рассмотрим эффект де Гааза — Ван Альфена в свободном электронном газе при абсолютном нуле. Можно показать, что уровень Ферми ϵ_F остается приблизительно постоянным при изменении H ; при рассмотрении интересующих нас периодических по $1/H$ эффектов изменением уровня Ферми можно полностью пренебречь. При абсолютном нуле в слое δk_z (его определение приведено выше) полностью заняты все уровни λ (рис. 11.1), для которых

$$\left(\lambda + \frac{1}{2}\right) \omega_c < \epsilon_F - \frac{1}{2m} k_z^2 \equiv \epsilon'_F. \quad (11.20)$$

¹⁾ См. статьи Пиппарда [1], Шенбрега [2] (в которой дан обстоятельный обзор экспериментальных исследований до 1957 г.) и Кона и Фредерикса [3].

а все орбиты, расположенные выше этого уровня, свободны. Если самый верхний из занятых уровней соответствует λ' , то используя (11.18) и учитывая, что для занятого уровня $\lambda=0$, получим полное число электронов n в слое толщиной δk_z в виде

$$n = (\lambda' + 1) \xi H. \quad (11.21)$$

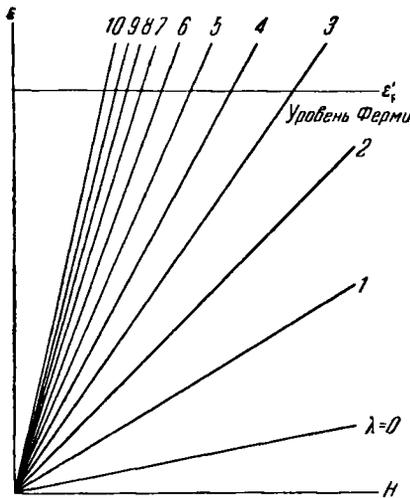


Рис. 11.1. Спектр уровней Ландау как функция H .

Чем меньше λ , тем больше должно быть H для достижения уровня Ферми ϵ'_F .

Величина n линейно возрастает с увеличением H до тех пор, пока λ' не достигнет значения, соответствующего уровню Ферми ϵ'_F . Даже бесконечно малое дальнейшее увеличение H приведет к тому, что значения λ' окажутся в области, соответствующей уровням, лежащим выше ϵ'_F , и поэтому все электроны, находившиеся до этого возрастания на уровне λ' , покинут его и перейдут на орбиты в других слоях поверхности Ферми, т. е. в слои с другими значениями k_z и

ϵ'_F . Разрывы в процессе ухода электронов имеют место при тех целых значениях λ' , которые удовлетворяют соотношению

$$\left(\lambda' + \frac{1}{2}\right) = \frac{\epsilon'_F}{\omega_c} = \frac{m_c \epsilon'_F}{e} \frac{1}{H}; \quad (11.22)$$

поэтому населенность δn оказывается приблизительно периодической функцией $1/H$ с периодом, равным $e/mc\epsilon'_F$. Населенность слоя осциллирует с амплитудой $(1/2)\xi H$ около равновесного значения n_0 , равного полному числу электронов в слое δk_z в нулевом магнитном поле. Ход периодического изменения n (и других величин) показан на рис. 11.2.

Для энергии электронов U_0 в слое δk_z в таком магнитном поле H , что населенность равна как раз n_0 , имеем

$$\begin{aligned} U_0 &= \xi H \omega_c \sum_0^{\lambda'} \left(\lambda + \frac{1}{2}\right) + n_0 \frac{k_z^2}{2m} = \frac{1}{2} \xi H \omega_c (\lambda' + 1)^2 + n_0 \frac{k_z^2}{2m} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\omega_c}{\xi H} n_0^2 + n_0 \frac{k_z}{2m}. \end{aligned} \quad (11.23)$$

Здесь использовано выражение $n_0 = (\lambda' + 1)\xi H$, вытекающее из (11.21), при указанной величине H магнитного поля. Для соседнего значения магнитного поля и при той же величине λ' для самого высокого занятого уровня получим

$$U = \frac{1}{2} \frac{\omega_c}{\xi H} n^2 + n \frac{k_z^2}{2m} + (n_0 - n) \epsilon_F. \quad (11.24)$$

Первые два члена в правой части этого выражения представляют энергию электронов в слое δk_z ; член $(n_0 - n) \epsilon_F$ равен изменению энергии оставшихся после перехода электронов ферми-фона; это изменение вызвано переходом $n_0 - n$ электронов на уровень Ферми. Поскольку мы учли переход электронов, то разность $U - U_0$ представляет собой полное изменение энергии всей поверхности Ферми при условии, что уровень Ферми ϵ_F остается точно неизменным. Можно написать $\omega_c/2\xi H = \mu/\xi$, где

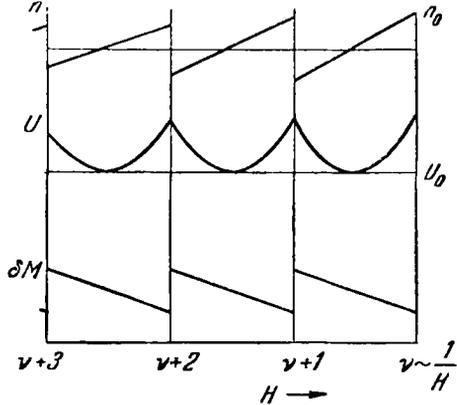


Рис. 11.2. Ход изменения населенности n , энергии U и магнитного момента δM для слоя δk_z по мере возрастания величины магнитного поля.

Последовательные значения λ' обозначены через $\nu + 3, \nu + 2, \nu + 1, \nu, \dots$. Горизонтальная шкала линейна относительно $1/H$, и, следовательно, при перемещении вправо значения $1/H$ убывают.

$$\mu \equiv \frac{e}{2mc}. \quad (11.25)$$

Итак, при $\epsilon'_F \equiv \epsilon_F - k_z^2/2m$ получим для изменения энергии

$$\delta U = U - U_0 = \frac{\mu}{\xi} (n^2 - n_0^2) + (n_0 - n) \epsilon'_F. \quad (11.26)$$

Далее, поскольку

$$\epsilon'_F = \frac{n_0}{\xi H} \omega_c = \frac{2\mu n_0}{\xi},$$

то

$$\delta U = \frac{\mu}{\xi} (n - n_0)^2. \quad (11.27)$$

Эта величина, очевидно, всегда положительна.

При абсолютном нуле намагниченность слоя равна

$$\delta M = - \frac{\partial U}{\partial H} = - \frac{2\mu}{\xi} (n - n_0) \frac{dn}{dH}. \quad (11.28)$$

Согласно (10.21) и (10.22) мы можем написать

$$\frac{dn}{dH} = (\lambda' + 1) \xi \approx \varepsilon'_F \frac{\xi}{\omega_c} = \varepsilon'_F \frac{\xi}{2\mu H}. \quad (11.29)$$

и, следовательно,

$$\delta M \approx -\frac{\varepsilon_F}{H} (n - n_0). \quad (11.30)$$

Мы показали, что по мере возрастания H величина $n - n_0$ циклически изменяется с экстремумами $\pm \frac{1}{2} \xi H$, когда населенность уровня λ' изменяется от ξH до 0. Намагниченность изменяется в пределах $\mp \frac{1}{2} \xi \varepsilon'_F$. Такие циклические изменения намагниченности, т. е. периодическая зависимость последней от $1/H$, и называются эффектом де Гааза — Ван Альфена. Период по $1/H$ равен, как мы видели выше, отношению $e/mc\varepsilon'_F$.

Чтобы определить зависимость от H полной намагниченности, следует просуммировать вклады от слоев при всех k_z . Для каждого слоя величины δn и ε'_F различны. Разложим δM в ряд Фурье, т. е. напомним

$$\delta M = \delta k_z \sum_{p=1}^{\infty} A_p \sin px, \quad x = \frac{\pi \varepsilon'_F}{\mu H}. \quad (11.31)$$

Далее, для интервала $-\pi < x < \pi$ получим, используя соотношение (6.810) из сборника формул Смитсоновского института

$$\delta M = -\frac{1}{2\pi} \xi \varepsilon'_F x = \frac{1}{\pi} \xi \varepsilon'_F \sum_p (-1)^p \frac{\sin px}{p}. \quad (11.32)$$

Отсюда следует, что

$$A_p = \frac{1}{p\pi} \varepsilon'_F (-1)^p \frac{\xi}{\delta k_z} = (-1)^p \frac{e\varepsilon'_F}{4\pi^3 pc}. \quad (11.33)$$

Теперь, выполняя суммирование по всем k_z , получим

$$M = \frac{e^2}{4\pi^3 c} \sum_p \frac{(-1)^p}{p} \int_{-k_F}^{k_F} dk_z \varepsilon'_F \sin \left[\frac{p\pi}{\mu H} \left(\varepsilon_F - \frac{1}{2m} k_z^2 \right) \right]. \quad (11.34)$$

В металлах и полуметаллах обычно $\mu H \ll \varepsilon_F$, и подынтегральное выражение как функция k_z осциллирует очень быстро всюду, за исключением области очень малых k_z . Поэтому в подынтегральном выражении можно заменить ε'_F на ε_F ; далее, воспользовавшись тригонометрической формулой для синуса раз-

ности двух углов, мы приходим к интегралам Френеля. Значение интеграла в (11.34) с большой точностью аппроксимируется выражением

$$\epsilon_F \left(\frac{m\mu H}{p} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{p\pi\epsilon_F}{\mu H} - \frac{\pi}{4} \right), \quad (11.35)$$

где мы использовали соотношение

$$\int_0^{\infty} dx \cos \frac{\pi}{2} x^2 = \int_0^{\infty} dx \sin \frac{\pi}{2} x^2 = \frac{1}{2}. \quad (11.36)$$

Тогда для M получим

$$M = \frac{\epsilon_F e m^{1/2} (\mu H)^{1/2}}{4\pi^3 c} \sum_p \frac{(-1)^p}{p^{3/2}} \sin \left(\frac{p\pi\epsilon_F}{\mu H} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (11.37)$$

Важно отметить, что полученный результат относится только к стационарному сечению поверхности Ферми; в рассматриваемом примере это сечение отвечает $k_z = 0$. Здесь, как и во многих других проблемах, связанных с поверхностью Ферми, мы имеем дело со свойствами того сечения поверхности Ферми, для которого подынтегральное выражение в (11.34) стационарно, т. е. с поверхностью, для которой $(\partial S / \partial k)_{k=k_H} = 0$. Здесь S — площадь сечения поверхности при $k = k_H = \text{const}$, где k_H — проекция вектора \mathbf{k} на направление магнитного поля. Следовательно, измерения эффекта де Гааза — Ван Альфена обычно относятся к характеристикам только стационарных сечений поверхности Ферми. Для заданной ориентации магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям возможно не одно, а несколько стационарных сечений поверхности. При абсолютном нуле в какое-то сечение могут входить либо все заполненные, либо все пустые уровни.

По мере возрастания температуры (от абсолютного нуля) орбитальные уровни вблизи уровня Ферми могут стать частично заселенными, а не целиком заполненными или совершенно пустыми. При повышении температуры распределение электронов по уровням стремится сгладить осцилляции магнитного момента. Параметром, характеризующим этот процесс, служит отношение $k_B T$ к магнитному расщеплению ω_c . Точнее его определяют путем полного анализа выражения, которое получится, если мы учтем, что p -й член в сумме (11.37) умножается на величину

$$L_p = \frac{x_p}{\text{sh } x_p}, \quad (11.38)$$

где $x_p = 2\pi^2 p k_B T / \omega_c$. При $H = 10^5$ э и величине ω_c , соответствующей массе свободного электрона, множитель L_1 примерно равен 0,71 (при 1°K); для последующих значений $p > 1$ получим $L_2 \approx 0,30$; $L_3 \approx 0,10$; $L_4 \approx 0,03$. Таким образом, при конечной температуре осцилляции будут носить синусоидальный, а не пилообразный характер. Во всяком случае ясно, что наблюдение эффекта де Гааза — Ван Альфена возможно только при низких температурах; при 4°K и описанных выше условиях получим $L_1 = 0,03$. Необходимо также иметь весьма чистые образцы, чтобы рассеяние на примесях не маскировало квантования. Если мы захотим хотя бы приблизительно, на простой модели, учесть этот эффект, введя частоту релаксации $1/\tau$, то величину $k_B T$ в (11.38) надо заменить на $k_B T + (1/\pi\tau)$.

Для поверхности Ферми в общем случае период осцилляций в эффекте де Гааза — Ван Альфена можно выразить через площадь S (в k -пространстве) стационарного сечения поверхности Ферми, нормального к направлению магнитного поля. Воспользовавшись общими условиями квантования (см. ниже (11.61)), мы увидим, что в (11.37) следует произвести замену

$$\frac{p\pi e_F}{\mu H} \rightarrow \frac{p c S}{e H} \quad (11.39)$$

(на фазу мы здесь не обращаем внимания). Этот результат справедлив даже для поверхностей Ферми с неквадратичной зависимостью от k . Для свободных электронов на экстремальных сечениях поверхности получим

$$S = \pi k_F^2 = 2\pi m e_F. \quad (11.40)$$

Изучение эффекта де Гааза — Ван Альфена служит мощным методом исследования поверхности Ферми. В последние годы фронт экспериментальных исследований значительно расширился: был изучен ряд щелочных и благородных металлов, а также металлы переходных групп. В первых работах исследовались большей частью полуметаллы, т. е. вещества, у которых зоны Бриллюэна имеют вид небольших «карманов», поскольку в этом случае значения e_F или S невелики и экспериментальное определение их зависимости от T и H не представляет особого труда.

Диамagnetизм Ландау. Изменение энергии δU в слое δk_z в магнитном поле дается выражением (11.27). Если усреднить δU по циклу изменений в интервале между экстремальными значениями $n - n_0 = \pm \frac{1}{2} \xi H$, то из (11.27) получим

$$\langle \delta U \rangle = \frac{1}{3} \frac{\mu}{\xi} \left(\frac{1}{2} \xi H \right)^2 = \frac{1}{12} \xi \mu H^2. \quad (11.41)$$

Далее имеем

$$\langle \delta M \rangle = - \frac{d \langle \delta U \rangle}{dH} = - \frac{1}{6} \xi \mu H \quad (11.42)$$

и

$$\delta \chi = \frac{\langle \delta M \rangle}{H} = - \frac{1}{6} \xi \mu = - \frac{e \mu}{24 \pi^2 c} \delta k_z. \quad (11.43)$$

Для всей поверхности Ферми средняя диамагнитная восприимчивость запишется в виде

$$\chi = - \frac{e \mu}{24 \pi^2 c} (2k_F) = - \frac{\mu^2 m}{6 \pi^2} k_F = - \frac{\mu^2 m}{6 \pi^2} (2m \epsilon_F)^{1/2}. \quad (11.44)$$

Полная концентрация электронов (с учетом *обеих* ориентаций спина) определяется соотношением $3\pi^2 n = (2m \epsilon_F)^{3/2}$, и поэтому, умножая (11.44) на 2, получим окончательно

$$\boxed{\chi = - \frac{n \mu^2}{2 \epsilon_F}} \quad (11.45)$$

Этот результат для диамагнитной восприимчивости электронного газа известен под названием диамагнетизма Ландау. Заметим, что величина n теперь относится ко всему ферми-фону; ранее n относилась лишь к слою δk_z .

Полуклассическое рассмотрение динамики электрона в магнитном поле ¹⁾

Если форма поверхности Ферми не зависит от магнитного поля \mathbf{H} , то, исходя из результатов гл. 9, следует считать, что это справедливо для всех точек \mathbf{k} -пространства, за исключением некоторых, и поэтому движение электрона в магнитном поле можно описывать уравнением

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}, \quad (11.46)$$

где в правой части стоит известное выражение для силы Лоренца. Таким образом, в \mathbf{k} -пространстве электрон движется в плоскости, перпендикулярной к направлению поля \mathbf{H} . Ранее мы получили также, что

$$\mathbf{v}_k = \text{grad}_k \epsilon(\mathbf{k}), \quad (11.47)$$

где $\epsilon(\mathbf{k})$ — энергия, вычисленная для случая отсутствия магнитного поля; следовательно, направление скорости электрона всегда совпадает с нормалью к поверхности постоянной энергии

¹⁾ См. [1, 5].

(рис. 11.3). Действие силы Лоренца таково, что волновой вектор \mathbf{k} изменяется только вдоль кривой на поверхности постоянной энергии, образующейся при пересечении последней с плоскостью, перпендикулярной к полю \mathbf{H} . Значение k_H (компоненты волнового вектора, параллельной полю \mathbf{H}) постоянно и определяется начальными условиями. Обозначим через \mathbf{K} двумерный волновой вектор в плоскости сечения, а через ρ — векторную проекцию вектора в обычном пространстве на плоскость, перпендикулярную к направлению поля \mathbf{H} . Тогда уравнение (11.46) можно переписать в виде

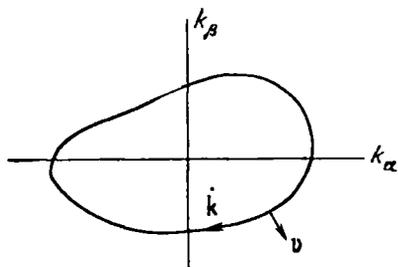


Рис. 11.3. Схема движения электрона в \mathbf{k} -пространстве по орбите постоянной энергии.

Магнитное поле перпендикулярно к плоскости $k_\alpha k_\beta$.

$$\dot{\mathbf{K}} = \frac{e}{c} \dot{\rho} \times \mathbf{H}. \quad (11.48)$$

Иными словами, если электрон описывает орбиту в \mathbf{k} -пространстве, то он описывает аналогичную орбиту и в обычном координатном пространстве. Из уравнения (11.48) видно, что функция $\rho(t)$ получается из функции $\mathbf{K}(t)$ путем умножения $\mathbf{K}(t)$ на c/eH и поворота полученного вектора на $\pi/2$. Преобразование $\mathbf{K} \leftrightarrow \rho$ не зависит от формы энергетической поверхности, и уравнение (11.48) можно переписать в виде

$$\dot{\mathbf{K}} = \frac{e}{c} v_\perp \mathbf{H}, \quad (11.49)$$

где v_\perp — скорость в плоскости, перпендикулярной к \mathbf{H} .

Частота циклотронного резонанса. Геометрическая интерпретация. Рассмотрим две орбиты в одном и том же плоском сечении \mathbf{K} -пространства; пусть одна орбита соответствует энергии ϵ , а другая — энергии $\epsilon + \delta\epsilon$. Расстояние между этими орбитами в \mathbf{K} -пространстве

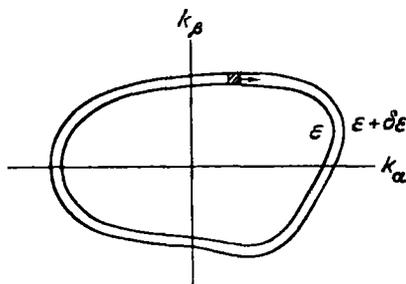


Рис. 11.4. Геометрическая схема, иллюстрирующая вывод выражения для частоты циклотронного резонанса.

$$\delta K = \frac{\delta\epsilon}{|\nabla_{\mathbf{K}} \epsilon|} = \frac{\delta\epsilon}{v_K} = \frac{\delta\epsilon}{\dot{\rho}}. \quad (11.50)$$

Представим себе электрон, движущийся по одной орбите под действием магнитного поля. Быстрота, с которой он, так сказать, обегает площадь между обеими орбитами (рис. 11.4), описывается выражением

$$\dot{K} \delta K = \frac{e}{c} \dot{\rho} H \frac{\delta \varepsilon}{\rho} = \frac{eH}{c} \delta \varepsilon; \quad (11.51)$$

при фиксированном $\delta \varepsilon$ оно равно постоянной величине. Пусть T — период обращения электрона по орбите; тогда величина $T(eH/c)\delta \varepsilon$ равна площади кольца $(dS/d\varepsilon)\delta \varepsilon$, где $S(\varepsilon)$ — площадь орбиты в \mathbf{K} -пространстве, соответствующей энергии ε . Тогда

$$T = \frac{c}{eH} \frac{dS}{d\varepsilon}, \quad (11.52)$$

или для циклотронной частоты получим

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi eH}{c} \frac{1}{(dS/d\varepsilon)} = \frac{eH}{m_c c}. \quad (11.53)$$

Это выражение определяет m_c — эффективную массу электрона, движущегося по орбите с частотой, соответствующей циклотронному резонансу. Итак, соотношение

$$\boxed{m_c = \frac{1}{2\pi} \frac{dS}{d\varepsilon}} \quad (11.54)$$

связывает эффективную массу и циклотронную частоту с геометрией поверхности Ферми. Другое выражение для m_c дается ниже (см. (11.71)).

Квантование орбит. Периодический характер движения дает основания ожидать, что энергетические уровни квантуются так, что орбиты в \mathbf{k} -пространстве различаются по энергии на ω_c . Это можно обосновать, воспользовавшись методом Бора — Зоммерфельда. Мы предполагали, что эффективный гамильтониан при наличии магнитного поля получается из выражения для энергии $\varepsilon(\mathbf{k})$ заменой

$$\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}.$$

Поэтому можно написать

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{q} = \oint \left(\mathbf{k} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \cdot d\mathbf{q} = \oint \frac{e}{c} (\boldsymbol{\rho} \times \mathbf{H} + \mathbf{A}) d\rho, \quad (11.55)$$

где мы воспользовались результатом интегрирования уравнений (11.3), чтобы ввести $\mathbf{k} = (e/c)\boldsymbol{\rho} \times \mathbf{H}$, игнорируя аддитивную константу, исчезающую при интегрировании. Векторный

потенциал равен A . Итак, получаем

$$\oint \mathbf{p} \times \mathbf{H} \cdot d\mathbf{p} = -H \oint \mathbf{p} \times d\mathbf{p} = -2\Phi, \quad (11.56)$$

где Φ — поток через орбиту в обычном пространстве; используя далее теорему Стокса, находим

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{p} = \int \text{rot } \mathbf{A} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \int \mathbf{H} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \Phi, \quad (11.57)$$

где $d\boldsymbol{\sigma}$ — элемент поверхности в обычном пространстве. И окончательно

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{q} = -\frac{e}{c} \Phi. \quad (11.58)$$

Условие квантования имеет вид

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{q} = 2\pi(\lambda + \gamma), \quad (11.59)$$

где λ — целое число, а γ — фазовый фактор, который для свободного электрона в магнитном поле равен $1/2$. Следовательно, с точностью до знака можем написать

$$\Phi = \frac{2\pi c}{e} (\lambda + \gamma). \quad (11.60)$$

Иначе говоря, различные орбиты отличаются друг от друга на целое число единиц потока, равных $2\pi c/e$, или, в обычных единицах, на hc/e . Этот результат, полученный И. М. Лифшицем, а также Онзагером, на первый взгляд не согласуется с величиной кванта потока $hc/2e$, с которым мы имеем дело в сверхпроводниках; однако следует напомнить, что в сверхпроводниках, в силу условия спаривания, эффективный заряд равен $2e$.

Результат (11.60) можно записать для \mathbf{k} -пространства, умножив его на $(eH/c)^2$; тогда непосредственно для площадей разрешенных орбит получим

$$S = \frac{2\pi e H}{c} (\lambda + \gamma). \quad (11.61)$$

Итак, при рассмотрении эффекта де Гааза — ван Альфена следует заменить квантовое условие (11.20) для частоты условием (11.61) для площади орбиты электрона в \mathbf{k} -пространстве. С точностью до фазы аргумент в каждом осциллирующем члене ряда (11.34) для намагнитченности надо заменить следующим образом:

$$\frac{p\pi}{\mu H} \varepsilon_F \rightarrow \frac{p c S}{e H} = 2\pi (\lambda + \gamma), \quad (11.62)$$

где S — площадь стационарного сечения поверхности Ферми, нормального к \mathbf{H} . Вводя \hbar в правую часть (11.62), получим pcS/ehH . На стационарном сечении поверхности Ферми $dS/dk_H=0$. Таким образом, из данных измерения эффекта де Гааза — ван Альфена мы можем получить площадь стационарного сечения поверхности Ферми, перпендикулярного к \mathbf{H} . Частота циклотронного резонанса определяет производную dS/de , которая связана со скоростью электронов на поверхности Ферми.

В достаточно сильных магнитных полях описанный полуклассический метод квантования становится непригодным, так как по мере возрастания поля энергетические уровни расширяются и в конце концов сама система уровней становится иной. Простой анализ этого вопроса имеется в работе Пиппарда [4]. Так называемый магнитный пробой происходит, по-видимому, при $\omega_c \gg E_g^2/e_F$, где E_g — ширина энергетической щели между зонами.

Топологические свойства орбит в магнитном поле ¹⁾

Из полученного выше выражения (11.48) следует, что электрон, описывая орбиту в \mathbf{k} -пространстве, описывает также какую-то орбиту в обычном пространстве. Если сечение поверхности постоянной энергии в \mathbf{k} -пространстве ограничено замкнутой кривой, то в обычном пространстве электрон будет описывать спираль. Эта спираль является периодической в том смысле, что каждый ее виток есть повторение предыдущего витка.

Некоторые орбиты в \mathbf{k} -пространстве не образуют замкнутые кривые. Существование открытых орбит на первый взгляд представляется странным. Важно напомнить, что в гл. 9 при рассмотрении функции Блоха было установлено, что энергия является периодической функцией в обратном пространстве; таким образом, поверхности постоянной энергии в каждой зоне распределяются по всему \mathbf{k} -пространству периодически. Эти поверхности не ограничены одной зоной Бриллюэна. Когда электрон встречает границу зоны, он просто переходит в следующую зону.

Рассмотрим несколько различных случаев.

а. Если поверхность Ферми лежит целиком внутри зоны, не пересекая ее границ, то она замкнута и все орбиты в магнитном поле также замкнуты.

б. Если поверхность Ферми состоит из частей, прилегающих к некоторым граням зоны или ее вершинам, то эти части в

¹⁾ См. [6, 7].

сочетании с системой периодически повторяющихся зон, могут образовывать простые замкнутые поверхности. Такие поверхности будут состоять из «кусков» нескольких «ячеек» расширенной зонной схемы. Когда сила Лоренца «приведет» электрон на границу зоны, он проникнет в соседнюю ячейку расширенной зонной схемы.

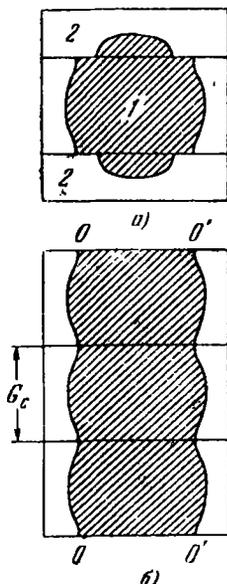


Рис. 11.5. Поверхность Ферми для простой прямоугольной решетки в двух изменениях.

Модель почти свободных электронов; *a* — первая и вторая зоны; *b* — первая зона в расширенной зонной схеме. Открытые орбиты обозначены линиями *00* и *0'0'*.

зано на рис. 11.5. Для простой кубической решетки возможная поверхность Ферми, содержащая открытые орбиты, показана на рис. 11.6 и 11.7. На рис. 11.8 схематически показаны два типа сечений такой открытой поверхности плоскостями с постоянным значением k_z . В одном сечении лежат электронные орбиты, в другом — дырочные. Заштрихованные области соответствуют занятым состояниям; границей заштрихованных областей служит поверхность Ферми. При каком-то частном значении k_z (лежащем между двумя значениями, для которых

в. Замкнутые орбиты могут быть либо *электронными*, либо *дырочными*. Электронная орбита соответствует состояниям с низкой энергией; вектор скорости $\mathbf{v} = \text{grad}_k \epsilon$ направлен наружу относительно электронной орбиты. Дырочная орбита соответствует состояниям с высокой энергией; вектор скорости \mathbf{v} направлен внутрь орбиты. Электрон в магнитном поле пересекает дырочную орбиту в направлении, противоположном направлению движения дырки. Следовательно, электрон на дырочной орбите ведет себя так, как если бы он имел положительный заряд. Иногда какая-то точка поверхности Ферми может принадлежать либо электронной, либо дырочной орбите (в зависимости от направления магнитного поля \mathbf{H}).

г. Если поверхность Ферми выходит за границы одной ячейки зонной структуры на ее противоположных гранях или вершинах, то в расширенной зонной схеме поверхность Ферми будет иметь вид многосвязной поверхности, непрерывным образом распределяющейся по всему k -пространству. С простейшим примером *открытой орбиты* мы встречаемся в случае двумерной прямоугольной решетки в модели почти свободных электронов, когда поверхность Ферми «заходит» во вторую зону, как пока-

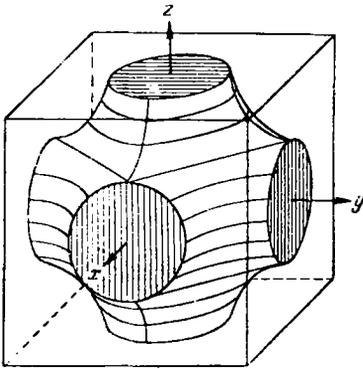


Рис. 11.6. Возможный вид поверхности Ферми для простой кубической решетки (по Зоммерфельду и Бете).

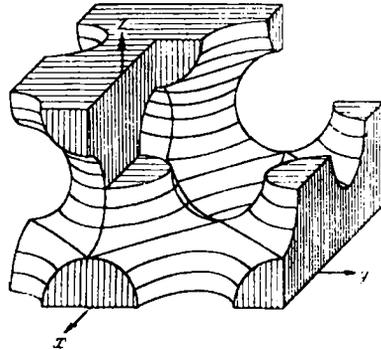


Рис. 11.7. Та же поверхность Ферми, что и на рис. 11.6, но показанная для большей области k -пространства (по Зоммерфельду и Бете).

Незамкнутая (открытая) поверхность Ферми.

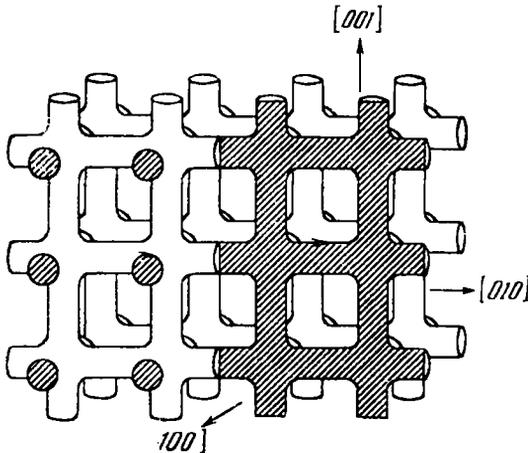


Рис. 11.8. Один из возможных типов незамкнутой (открытой) поверхности Ферми для металла кубической структуры (по Чамберсу).

Показаны два сечения, соответствующие плоскостям с постоянным значением k_z в случае магнитного поля, направленного вдоль оси $[100]$. Слева — электронные орбиты, справа — дырочные орбиты.

показаны сечения) имеется переход между электронными и дырочными орбитами. Здесь встречаются открытые орбиты, неограниченно продолжающиеся в k -пространстве.

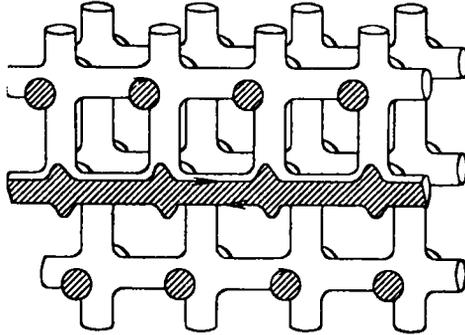


Рис. 11.9. Сечение поверхности Ферми для случая, когда поле \mathbf{H} лежит в плоскости (010) (по Чамберсу).

Показана пара периодических открытых орбит (по краям средней заштрихованной полосы). На круговых заштрихованных сечениях (верхний и нижний ряды) показаны замкнутые электронные орбиты.

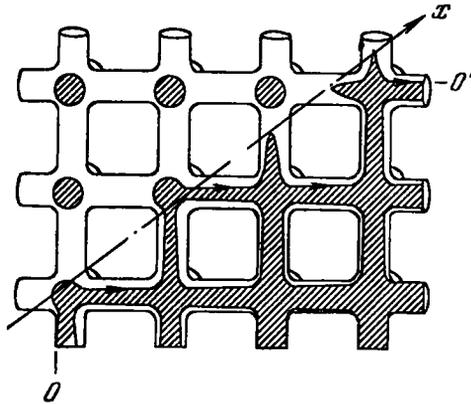


Рис. 11.10. Поверхность Ферми для того же случая, что и на рис. 11.9, но поле \mathbf{H} слегка отклонено в любую сторону от направления $[100]$ (по Чамберсу).

Область электронных орбит (слева сверху) и область дырочных орбит (справа внизу) отделяются друг от друга аперiodической открытой орбитой OO' . Направление открытой орбиты принято за ось x .

д. Представление об открытых орбитах становится более ясным, если слегка наклонить поле \mathbf{H} в плоскости $k_x k_z$

(рис. 11.9). В этом случае между замкнутыми электронными орбитами имеются открытые орбиты. Для таких орбит $dS/d\epsilon \rightarrow \infty$, где S — площадь орбиты. Согласно (11.53) и (11.54) циклотронная частота ω_c стремится к нулю, а эффективная циклотронная масса m_c — к бесконечности. Открытые орбиты такого рода существуют в некотором интервале значений k_H , больших и меньших k , соответствующего показанному

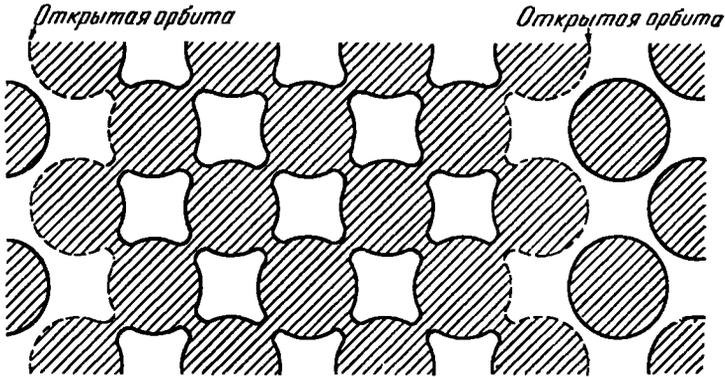


Рис. 11.11. Периодические открытые орбиты (по Пиппарду).

Сечение расширенной зонной схемы для кристалла гранецентрированной кубической структуры; поле H слегка отклонено от оси z в плоскости уз.

сечению. Открытые орбиты существуют также, когда направление поля несколько отклонено от нормали к главной плоскости в любую сторону (рис. 11.10).

е. Рис. 11.11 иллюстрирует тот же случай, что и рис. 11.9, но для кристалла с гранецентрированной кубической решеткой. Поскольку поле H лежит в плоскости наибольшей симметрии, последовательные элементы открытой орбиты периодически повторяются. Такие орбиты называют *периодическими открытыми орбитами*. В последовательности периодических открытых орбит электроны проходят соседние орбиты в противоположных направлениях.

ж. Рис. 11.12 иллюстрирует тот же случай, что и рис. 11.10, но для кристалла с гранецентрированной кубической решеткой в обычном пространстве. Форма открытых орбит, вообще говоря, не повторяется точно при движении электрона. Такие орбиты называются *аперриодическими открытыми орбитами*.

з. *Растянутая орбита* — это замкнутая орбита, которая не помещается в одной ячейке, однако ее центр фиксирован и совпадает с «центром» зоны Бриллюэна.

Большое значение открытых орбит состоит в том, что они играют роль двумерных проводников; они несут ток только в плоскости, определяемой направлением магнитного поля и

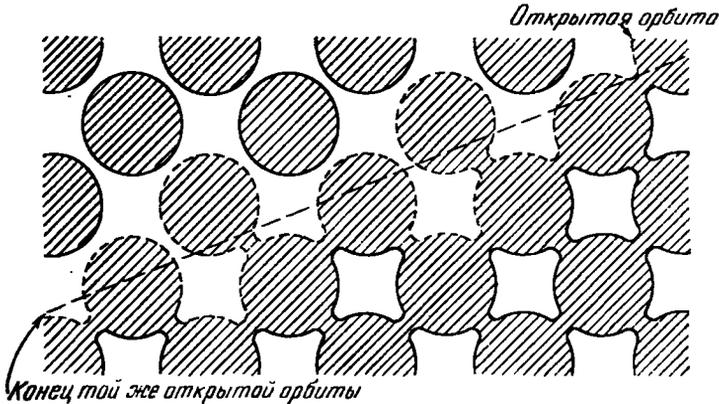


Рис. 11.12. Аперриодические открытые орбиты (по Пиппарду).

общим направлением орбиты. Наличие открытых орбит оказывает сильное влияние на магнетосопротивление; это мы увидим в следующей главе.

Циклотронный резонанс на сфероидальных энергетических поверхностях

Близость границ зон проводимости как в германии, так и в кремнии связана с тем, что в этих кристаллах системы сфероидальных энергетических поверхностей располагаются в k -пространстве в эквивалентных положениях. Сейчас мы рассмотрим полуклассическую теорию циклотронного резонанса для поверхности такого характера, пренебрегая наличием спина у электрона и спин-орбитальным взаимодействием. Эффекты, связанные с учетом этих факторов, рассматриваются в гл. 14.

Составим гамильтониан по рецепту

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \rightarrow H\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}\right), \quad (11.63)$$

где $\varepsilon(\mathbf{k})$ — энергия в отсутствие магнитного поля, т. е.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m_t} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{1}{2m_l} k_z^2. \quad (11.64)$$

Здесь m_t — поперечная эффективная масса, т. е. эффективная масса при движении в плоскости xy , а m_l — продольная эффек-

тивная масса, т. е. эффективная масса при движении параллельно оси z (или оси фигуры). Векторный потенциал \mathbf{A} с компонентами

$$A_x = A_z = 0, \quad A_y = H(x \cos \theta + z \sin \theta) \quad (11.65)$$

описывает однородное магнитное поле, лежащее в плоскости xz под углом θ к оси z . Тогда реализация замены (11.63) дает следующий результат:

$$H = \frac{1}{2m_t} p_x^2 + \frac{1}{2m_t} \left[p_y - \frac{e}{c} H(x \cos \theta + z \sin \theta) \right]^2 + \frac{1}{2m_t} p_z^2. \quad (11.66)$$

Теперь, имея в виду, что

$$\omega_t = -\frac{eH}{m_t c}, \quad \omega_l = -\frac{eH}{m_l c},$$

запишем уравнения движения для импульсов в виде

$$\left. \begin{aligned} i\dot{p}_x &= [p_x, H] = -i\omega_l(x \cos \theta + z \sin \theta) \cos \theta, \\ i\dot{p}_y &= 0, \quad i\dot{p}_z = -i\omega_l(x \cos \theta + z \sin \theta) \sin \theta. \end{aligned} \right\} \quad (11.67)$$

Далее получим

$$\left. \begin{aligned} -\ddot{p}_x &= (\omega_l^2 \cos^2 \theta) p_x + (\omega_l \omega_t \sin \theta \cos \theta) p_z, \\ -\ddot{p}_z &= (\omega_l^2 \sin \theta \cos \theta) p_x + (\omega_l \omega_t \sin^2 \theta) p_z. \end{aligned} \right\} \quad (11.68)$$

Если зависимость импульса от времени описывается законом $\exp(-i\omega t)$, то наша система уравнений имеет решение при условии

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \omega_l^2 \cos^2 \theta & -\omega_l \omega_t \sin \theta \cos \theta \\ -\omega_l^2 \sin \theta \cos \theta & \omega^2 - \omega_l \omega_t \sin^2 \theta \end{vmatrix} = 0, \quad (11.69)$$

или

$$\omega^2 = \omega_l^2 \cos^2 \theta + \omega_l \omega_t \sin^2 \theta. \quad (11.70)$$

Кроме того, имеются корни при $\omega=0$, соответствующие движению, аналогичному движению параллельно полю. Из уравнения (11.70) мы видим, что эффективная масса m_c , определяющая циклотронную частоту, дается выражением

$$\left(\frac{1}{m_c} \right)^2 = \frac{\cos^2 \theta}{m_t^2} + \frac{\sin^2 \theta}{m_l m_t}. \quad (11.71)$$

Циклотронный резонанс в металлах рассматривается в гл. 16.

ЗАДАЧИ

11.1 Составить и решить квантовые уравнения движения для свободной частицы в однородном магнитном поле, используя калибровку

$$\mathbf{A} = \left(-\frac{1}{2} H_y; \frac{1}{2} H_x; 0 \right).$$

11.2. Для случая магнитного поля \mathbf{H} , параллельного оси x сфероидальной поверхности энергии (11.64), оценить площадь S орбиты в \mathbf{k} -пространстве и вычислить m_c . Сравнить найденный результат для m_c с соответствующей величиной, определенной выражением (11.71).

11.3. Показать, что на энергетической поверхности период обращения электрона при движении в магнитном поле описывается выражением

$$T = \frac{c}{eH} \oint \frac{dl}{v_{\perp}}. \quad (11.72)$$

Здесь dl — элемент длины в \mathbf{k} -пространстве. Показать, что площадь энергетической поверхности можно записать в виде

$$S(\epsilon, p_z) = \int \int dp_x dp_y = \int d\epsilon \oint \frac{dl}{v_{\perp}}, \quad (11.73)$$

и, следовательно, в соответствии с (11.52),

$$T = \frac{c}{eH} \frac{\partial S}{\partial \epsilon}. \quad (11.74)$$

11.3. Показать, что на энергетической поверхности период обращения

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \sum_{ij} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \quad (11.75)$$

где $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i - (e/c)\mathbf{A}$ (векторный потенциал \mathbf{A} соответствует однородному магнитному полю \mathbf{H}). Пусть $\mathbf{P} = \sum \mathbf{p}_i$; показать, что

$$\dot{\mathbf{P}} = \frac{e}{mc} \mathbf{P} \times \mathbf{H}. \quad (11.76)$$

Показать далее, что если Ψ_0 — собственная функция, а E_0 — собственная энергия оператора \mathbf{H} , то $(P_x + iP_y)\Psi_0 = \Psi_1$ есть точная собственная функция системы многих тел с энергией $E_1 = E_0 + \omega_c$, где ω_c — циклотронная энергия.

11.5. Показать, что

$$\mathbf{k} \times \mathbf{k} = -\frac{i e \mathbf{H}}{c}. \quad (11.77)$$

Литература

1. Pippard A. B., в сб. «Low Temperature Physics», N. Y., 1962.
2. Shoenberg D., в сб. «Progress in Low Temperature Physics», vol. 2, Amsterdam, 1957, p. 226.
3. Kahn A. H., Frederiks H. P. R., в сб. «Solid State Physics», ed. by F. Seitz, D. Turnbull, vol. 9, N. Y., 1959, p. 257.
4. Pippard A. B., Proc. Roy. Soc. A270, 1 (1962).
5. Onsager L., Phil. Mag. 43, 1006 (1952).
6. Лифшиц И. М., Каганов М. И., УФН 69, 419 (1959).
7. Chambers R. G., в сб. «The Fermi Surface», N. Y., 1960.

Магнетосопротивление

В настоящей главе мы рассмотрим одно важное явление, связанное с процессами переноса, а именно изменение электропроводности металлов в магнитном поле. В последние годы в результате больших усилий физиков-теоретиков удалось значительно продвинуться в направлении получения улучшенных решений ряда задач, связанных с процессами переноса в газах, плазме и металлах. Среди основополагающих работ по созданию квантовой теории процессов переноса заряда в металлах следует специально указать статьи Латтинджера и Кона [1] и И. М. Лифшица [2]. Классическая теория магнетосопротивления довольно полно изложена в книгах Вильсона [3] и Займана [4]. Ниже, в гл. 16 и 17, мы рассмотрим ряд интересных и довольно сложных проблем, пользуясь классическими методами. Поразительные особенности наблюдаемых явлений, связанных с зависимостью электропроводности от магнитного поля в твердых телах, можно, однако, качественно объяснить, применяя относительно простые методы. Анализ экспериментальных данных опирается непосредственно на форму и связность поверхности Ферми.

Явление магнетосопротивления состоит, в сущности, в возрастании электрического сопротивления металла (или полупроводника) при помещении его в магнитное поле. Наибольший интерес представляет поперечное магнетосопротивление. Его изучают обычно при следующем геометрическом расположении элементов. Длинную тонкую проволоку (ее направление принимается за ось x) помещают в постоянное электрическое поле, приложенное в направлении ее длины, т. е. в поле E_x ; это поле создается включением проволоки в цепь, содержащую внешний источник э. д. с. Однородное магнитное поле H_z прилагается вдоль оси z , т. е. перпендикулярно к оси проволоки. Наиболее интересные результаты получаются, если эксперимент проводится при низких температурах на очень чистых образцах и в сильных магнитных полях, поскольку в этом случае произведе-

ние $|\omega_c|\tau$, т. е. произведение циклотронной частоты, на время релаксации может оказаться значительно больше единицы ($|\omega_c|\tau \gg 1$). При этих условиях детали процессов столкновений подавляются, а тонкие особенности поверхности Ферми сказываются на явлении заметным образом.

В описанной геометрии, которую мы далее будем называть *стандартной геометрией*, влияние слабого магнитного поля ($|\omega_c|\tau \ll 1$) приводит к возрастанию сопротивления; в выражении для сопротивления появляется аддитивный член, пропорциональный H^2 . Этот аддитивный член может равняться по порядку величины $(\omega_c\tau)^2$, т. е.

$$\frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \approx (\omega_c\tau)^2. \quad (12.1)$$

Из соображений размерности нельзя ожидать ничего другого, учитывая еще, что аддитивный член не может быть линейным по H в силу очевидной симметрии задачи по отношению к знаку магнитного поля. Заметим (см. [5]), что для меди при комнатной температуре время релаксации равно примерно $2 \cdot 10^{-14}$ сек; полагая $m^* = m$ и считая, что поле $H = 30$ кэ, мы получим $|\omega_c| \approx 8 \cdot 10^{11}$ сек $^{-1}$ и, следовательно, $|\omega_c\tau| \approx 0,02$. При 4° К проводимость кристалла меди высокой чистоты может оказаться по крайней мере в 10^3 раз выше, чем при комнатной температуре; тогда τ также возрастает в 10^3 раз и в том же магнитном поле произведение $|\omega_c|\tau$ станет равным примерно 20.

В очень сильных полях, т. е. при $|\omega_c|\tau \gg 1$, поперечное магнетосопротивление кристалла может вести себя, вообще говоря, самым различным образом. Возможен один из трех следующих случаев.

а. Сопротивление может достигнуть насыщения, т. е. может стать не зависящим от H , причем сопротивление при насыщении может оказаться в несколько раз больше, чем в нулевом поле. Насыщение возникает при любой ориентации кристаллических осей относительно направления измерений.

б. Сопротивление может продолжать расти вплоть до самых сильных из применявшихся в опытах полей при всех ориентациях кристалла.

в. В некоторых направлениях кристалла сопротивление может достигать насыщения, но не обнаруживает его в других, часто очень близких направлениях. Такое поведение называют необыкновенной анизотропией сопротивления в магнитном поле; рис. 12.1 иллюстрирует это явление на примере Au.

Известны кристаллы всех трех указанных категорий. Мы увидим, что первая категория объединяет кристаллы с *замкнутыми* поверхностями Ферми, например In, Al, Na и Li. Ко вто-

рой категории относятся кристаллы с одинаковым числом электронов и дырок, такие, как Bi, Sb, W и Mo. В третью категорию входят кристаллы с поверхностями Ферми, содержащими *открытые орбиты* для некоторых направлений магнитного поля; к этой последней категории относятся Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb и Pt. Роль магнетосопротивления как физического эффекта состоит в том, что его исследование позволяет нам определить характер поверхности Ферми — является ли она замкнутой или содержит открытые орбиты — и установить, в каких направлениях лежат открытые орбиты. Кстати, существуют такие геометрические ситуации, в которых открытая поверхность Ферми не содержит открытых орбит.

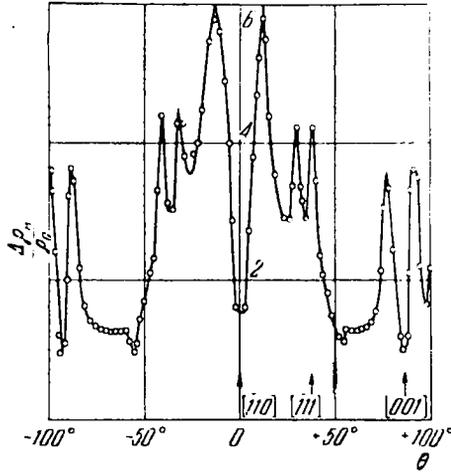


Рис. 12.1. Изменения поперечного магнетосопротивления при изменении направления постоянного магнитного поля напряженностью 23 500 гс (по Гайдукову, 1959).

Измерения проводились на монокристаллическом образце золота при токе, пропускаемом в направлении [110].

Много интересных особенностей металлов можно объяснить, используя представление о дрейфовой скорости или простые его обобщения. Сначала мы изложим именно этот подход в качестве введения к более детальному рассмотрению теории явлений переноса. Дрейфовая скорость \mathbf{v} определяется как средняя скорость носителей, т. е. как

$$\mathbf{v} = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{v}_i. \tag{12.2}$$

Изотропная эффективная масса носителей одного типа и время релаксации. Уравнение движения для дрейфовой скорости газа, состоящего из носителей заряда с изотропной эффективной массой m^* , имеет вид (см. [5], гл. 10)

$$m^* \left(\dot{\mathbf{v}} + \frac{1}{\tau} \mathbf{v} \right) = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right), \tag{12.3}$$

где τ — время релаксации носителей заряда.

Время релаксации связано со средней длиной свободного пробега Λ приближенным соотношением $\Lambda \approx |\mathbf{v}_i| \tau$, где $|\mathbf{v}_i|$ —

среднее значение скорости частиц. Пусть магнитное поле \mathbf{H} направлено по оси z . В стационарном состоянии $\dot{\mathbf{v}}=0$, и поэтому

$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m^*} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right). \quad (12.4)$$

Если ввести обозначения

$$\mu \equiv \frac{e\tau}{m^*}, \quad \xi \equiv \mu H = \frac{eH}{m^*c} = -\omega_c \tau, \quad (12.5)$$

то (12.4) примет вид

$$v_x = \mu E_x + \xi v_y, \quad v_y = \mu E_y - \xi v_x, \quad v_z = \mu E_z. \quad (12.6)$$

Решая эту систему относительно v_x и v_y , получим

$$v_x = \mu E_x + \mu \xi E_y - \xi^2 v_x, \quad v_y = \mu E_y - \mu \xi E_x - \xi^2 v_y, \quad (12.7)$$

или

$$v_x = \frac{\mu}{1 + \xi^2} (E_x + \xi E_y), \quad v_y = \frac{\mu}{1 + \xi^2} (E_y - \xi E_x). \quad (12.8)$$

Компоненты плотности тока j_λ получаются из выражений для компонент скорости v_λ просто умножением на ne , где n — концентрация носителей. Компоненты тензора проводимости $\sigma_{\lambda\nu}$ определяются соотношениями

$$j_\lambda = \sigma_{\lambda\nu} E_\nu. \quad (12.9)$$

Отсюда для случая $H \parallel \hat{z}$ имеем

$$\bar{\sigma} = \frac{ne\mu}{1 + \xi^2} \begin{pmatrix} 1 & \xi & 0 \\ -\xi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \xi^2 \end{pmatrix}. \quad (12.10)$$

Компоненты $\sigma_{\lambda\nu}$ удовлетворяют условию

$$\sigma_{\lambda\nu}(H) = \sigma_{\nu\lambda}(-H), \quad (12.11)$$

которое является общим теоретическим следствием термодинамики необратимых процессов.

В нашей стандартной геометрии граничные условия допускают наличие тока только вдоль оси x , и поэтому

$$j_y = j_z = 0. \quad (12.12)$$

Из (12.8) вытекает, что граничные условия удовлетворяются лишь в том случае, если

$$E_y = \xi E_x, \quad E_z = 0. \quad (12.13)$$

Поле E_y называется полем Холла. Из (12.10) и (12.13) следует, что

$$j_x = \frac{ne\mu}{1 + \xi^2} (E_x + \xi E_y) = ne\mu E_x. \quad (12.14)$$

Итак, в данной геометрии *эффективная* проводимость в направлении оси x , вычисленная для используемой нами модели, не зависит от магнитного поля, направленного вдоль оси z , хотя компоненты тензора проводимости (12.10) зависят от него. Иначе говоря, для нашей модели модели поперечное магнетосопротивление равно нулю.

Тензор сопротивления $\bar{\rho}$ равен обратной величине тензора проводимости и, следовательно, $E_\lambda = \rho_{\lambda\nu} j_\nu$. Компоненты тензора $\rho_{\lambda\nu}$ определяются отношениями

$$\rho_{\lambda\nu} = \frac{\Delta_{\lambda\nu}}{\Delta}, \quad (12.15)$$

где Δ — детерминант $\bar{\sigma}$, а $\Delta_{\lambda\nu}$ — его $\lambda\nu$ -й минор; для Δ имеем

$$\Delta = \frac{(ne\mu)^3}{1 + \xi^2}. \quad (12.16)$$

Таким образом, если $\bar{\sigma}$ имеет вид (12.10), то тензор сопротивления принимает вид

$$\bar{\rho} = \frac{1}{ne\mu} \begin{pmatrix} 1 & -\xi & 0 \\ \xi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (12.17)$$

Это определение согласуется с выражениями (12.6), из которых легче всего найти $\bar{\rho}$. Для случая стандартной геометрии и $j_y = 0$ получим из (12.17)

$$E_x = \frac{1}{ne\mu} j_x, \quad E_y = \frac{\xi}{ne\mu} j_x = \frac{H_z}{nec} = \xi E_x, \quad (12.18)$$

что согласуется с (12.13) и (12.14).

Отсутствие магнетосопротивления в данной модели при стандартной геометрии объясняется наличием электрического поля Холла E_y , действие которого компенсирует действие силы Лоренца (т. е. магнитного поля). Такая компенсация может сохраняться только в том случае, если магнетосопротивление действительно зависит только от одной кинематической величины v , входящей в уравнения движения. Однако обычно время релаксации зависит от скоростей v_i отдельных носителей, и поэтому нельзя ожидать, что движение носителей удастся описать, используя лишь одну дрейфовую скорость. Тогда эффект компенсации уже не наступит. Экспериментально установлено, что

поперечное магнетосопротивление существует всегда или почти всегда. Для улучшения теории в модель с дрейфовой скоростью надо внести простое, но важное изменение, а именно — еще один тип носителей заряда. При наличии двух типов носителей одно и то же электрическое поле Холла уже не может одновременно выпрямлять орбиты тех и других. Указанное изменение модели отражает практически важные случаи, поскольку носителями этих двух типов могут служить электроны и дырки, s -электроны, d -электроны, открытые орбиты и замкнутые орбиты и т. п.

Модель с двумя типами носителей; предельный случай сильных полей. Рассмотрение задачи о носителях двух типов в предельном случае сильного поля имеет особое значение. По аналогии с (12.4) для любого поля можно записать уравнения для дрейфовой скорости в стационарном случае в виде

$$\mathbf{v}_1 = \frac{e\tau_1}{m_1^*} \mathbf{E} + \frac{e\tau_1}{m_1^* c} \mathbf{v}_1 \times \mathbf{H}, \quad (12.19)$$

$$\mathbf{v}_2 = -\frac{e\tau_2}{m_2^*} \mathbf{E} - \frac{e\tau_2}{m_2^* c} \mathbf{v}_2 \times \mathbf{H}, \quad (12.20)$$

где индекс 1 относится к носителям первого типа, которые мы считаем электронами с эффективной массой m_1^* , временем релаксации τ_1 и концентрацией n_1 , а индекс 2 — к носителям второго типа — дыркам. Теперь рассмотрим поля, для которых выполняются условия $|\omega_{c1}| \tau_1 \gg 1$, $|\omega_{c2}| \tau_2 \gg 1$. Тогда величинами \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 в левых частях уравнений (12.19) и (12.20) можно пренебречь и x -компоненты этих уравнений примут вид

$$E_x + \frac{H}{c} v_{1y} = 0, \quad E_x + \frac{H}{c} v_{2y} = 0. \quad (12.21)$$

Отсюда получим

$$j_y \equiv n_1 e v_{1y} - n_2 e v_{2y} = \frac{(n_2 - n_1) e c}{H} E_x, \quad (12.22)$$

и, следовательно,

$$\sigma_{yx} = (n_2 - n_1) e c \frac{1}{H}. \quad (12.23)$$

Этот результат чрезвычайно важен, так как он показывает, что при равном количестве электронов и дырок $\sigma_{yx} = 0$. Однако если $\sigma_{yx} = 0$, то поле Холла E_y отсутствует, причем j_y , равное нулю, никак не влияет на величину E_y . Если $E_y = 0$, то эффективное сопротивление становится равным просто $1/\sigma_{xx}$, где σ_{xx} определяется при помощи (12.10) и в рассматриваемом предельном

случае имеет вид

$$\sigma_{xx} \approx \frac{n|e|}{H^2} \left(\frac{1}{|\mu_1|} + \frac{1}{|\mu_2|} \right), \quad (12.24)$$

где $n = n_1 = n_2$. Таким образом, при равном числе электронов и дырок не может наступить насыщения поперечного магнетосопротивления.

У двухвалентных металлов, у которых на элементарную ячейку приходится один атом (а на каждый атом — по два валентных электрона), число электронов обязательно равно числу

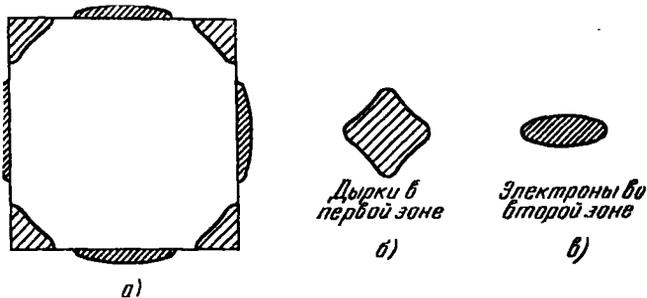


Рис. 12.2. Поверхность Ферми и орбиты.

а — двумерная поверхность Ферми; площадь заштрихованных одним способом областей равна площади одной зоны Бриллюэна; *б* — дырочная орбита в «собранном» виде; *в* — одноэлектронная орбита в «собранном» виде.

дырок ($n_- = n_+$) при условии, что открытые орбиты отсутствуют. В k -пространстве в каждой зоне Бриллюэна имеется одна точка для каждой примитивной ячейки кристалла. Равенство концентраций электронов и дырок может иметь место также и в металлах с нечетной валентностью, если примитивная ячейка содержит четное число атомов. Было экспериментально установлено, что при этих условиях поперечное магнетосопротивление не достигает насыщения. Топологию поверхности Ферми при равном числе электронов и дырок легко уяснить из рассмотрения случая двух измерений, иллюстрируемого, например, рис. 12.2, где поверхность Ферми состоит из частей, принадлежащих двум зонам, но вся заштрихованная одним способом площадь как раз равна площади одной зоны.

Результат (12.23) справедлив также для произвольной поверхности Ферми, по крайней мере в полуклассическом приближении, изложенном в предыдущей главе, посвященной динамике электронов в магнитном поле. Рассмотрим тонкий плоский слой, вырезанный из поверхности Ферми для электронов двумя плоскостями, перпендикулярными к направлению магнитного поля H ; пусть на единицу поверхности такого сечения приходится α

состояний. В постоянных магнитном $H_z = H$ и электрическом E_x полях энергия электрона в этом сечении изменяется согласно уравнению

$$\dot{\varepsilon} = ev_x E_x = -ck_y E_x \frac{1}{H}. \quad (12.25)$$

поскольку, если можно пренебречь столкновениями, $k_y = -(e/c)v_x H$. Таким образом, смещение поверхности Ферми из равновесного положения с точностью до аддитивной постоянной определяется величиной

$$\Delta\varepsilon = -ck_y E_x \frac{1}{H}. \quad (12.26)$$

Интегрируя по поверхности сечения, получим результирующий ток в направлении оси y в виде

$$J_y = \alpha e \int dk_x dk_y \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} = -\alpha e c \frac{E_x}{H} \int dk_x dk_y. \quad (12.27)$$

Интеграл в правой части как раз равен площади сечения, так что J_y равно произведению числа состояний в данном сечении на величину ecE_x/H . Для всей поверхности Ферми надо этот результат проинтегрировать по dk_z , помня, что величина $\alpha \int dk_x dk_y dk_z$ дает число состояний во всем объеме. Следовательно, полная плотность тока в направлении оси y запишется в виде

$$j_y = \frac{ec}{H} (n_+ - n_-) E_x, \quad (12.28)$$

где n_+ — концентрация дырок, а n_- — концентрация электронов. При $n_+ = n_-$ имеем $\sigma_{yx} = 0$, в согласии с результатом (12.23); соображения, высказанные выше, показывают, что, в согласии с экспериментом, магнетосопротивление не достигает насыщения. Этот вывод не зависит от ориентации кристалла и служит объяснением для второго из перечисленных выше случаев возможного поведения магнетосопротивления (случай б).

Влияние открытых орбит. Для некоторых кристаллов экспериментально установлен следующий замечательный факт: насыщение магнетосопротивления для некоторых особых направлений в кристалле не наблюдается. Это отсутствие насыщения в некоторых направлениях можно объяснить, если учесть возможность существования открытых орбит. В сильных магнитных полях токи, связанные с движением носителей заряда по открытым орбитам, возможны, как известно, только в одном направлении в плоскости, перпендикулярной к магнитному полю. Следовательно, увеличение поля не может дать насыщения за счет

открытых орбит. Предположим, что при данной ориентации кристалла относительно магнитного поля имеются открытые орбиты, параллельные k_x ; в обычном пространстве эти орбиты дают составляющую тока в направлении оси y . Мы можем установить соответствие между наличием открытых орбит и компонентой тензора проводимости σ_{yy} ; пусть вклад открытых орбит в проводимость равен $ne\mu$; это определяет введенную нами величину s . В предельном случае сильных полей и без учета вклада открытых орбит тензор проводимости (12.10) имеет вид

$$\bar{\sigma} \approx ne\mu \begin{pmatrix} \xi^{-2} & \xi^{-1} & 0 \\ -\xi^{-1} & \xi^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (12.29)$$

Напомним, что $\xi \sim H$. С учетом вклада открытых орбит получим

$$\bar{\sigma} \approx ne\mu \begin{pmatrix} \xi^{-2} & \xi^{-1} & 0 \\ -\xi^{-1} & s & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (12.30)$$

Здесь в выражении для σ_{yy} мы опустили ξ^{-2} как величину, малую по сравнению с s . Для удобства будем считать, что $\sigma_{xz} = 0 = \sigma_{zx}$, хотя в общем случае это может и не иметь места. Применимость формул (12.29) и (12.30) к предельному случаю сильных полей была продемонстрирована Пиппардом [6]. Заметим, что открытая орбита, параллельная k_x , дает составляющую средней скорости только в направлении оси y и поэтому не вносит вклада в σ_{xy} , σ_{xx} и т. д. Величина напряженности магнитного поля не оказывает влияния на среднюю скорость носителей заряда v_y на орбите; она отражается только на темпе изменения k_x , т. е. на скорости \dot{k}_x , с которой электрон на открытой орбите движется в k -пространстве.

Из вида тензора (12.30) следует, что $j_y = 0$, если

$$-\frac{E_x}{\xi} + sE_y = 0, \text{ или } E_y = \frac{E_x}{s\xi}; \quad (12.31)$$

тогда для x -компоненты тока имеем

$$j_x \approx ne\mu (\xi^{-2}E_x + \xi^{-1}E_y) = ne\mu \left(1 + \frac{1}{s}\right) \xi^{-2}E_x, \quad (12.32)$$

откуда для эффективного удельного сопротивления получим

$$\rho \approx \frac{\xi^2}{ne\mu} \frac{s}{s+1}. \quad (12.33)$$

Удельное сопротивление возрастает при увеличении поля по закону H^2 и, следовательно, насыщение не наступает. Распреде-

ление орбит по кристаллу создает тенденцию к уменьшению показателя степени при H до единицы. Итак, мы объяснили третий тип поведения магнетосопротивления, а именно отсутствие насыщения лишь при некоторых ориентациях кристалла.

Предположим, что кристалл ориентирован так, что открытая орбита переносит ток в направлении оси x . Тогда

$$\bar{\sigma} \approx ne\mu \begin{pmatrix} s & \xi^{-1} & 0 \\ -\xi^{-1} & \xi^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (12.34)$$

и $j_y=0$, если $E_y=\xi E_x$; тогда для x -компоненты тока имеем

$$j_x \approx (s+1)ne\mu E_x. \quad (12.35)$$

Для такой ориентации магнетосопротивление достигает насыщения.

Если открытая орбита ориентирована произвольным образом в плоскости xy , то тензор проводимости (опять-таки в предельном случае $\xi \gg 1$) имеет следующий вид:

$$\bar{\sigma} \approx ne\mu \begin{pmatrix} s_1 & \xi^{-1} & 0 \\ -\xi^{-1} & s_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (12.36)$$

Тензор такого вида дает $j_y=0$ при $E_y=E_x/(\xi s_2)$; для x -компоненты тока имеем

$$j_x = ne\mu \left\{ s_1 + \frac{1}{s_2 \xi^2} \right\} E_x \rightarrow ne\mu s_1 E_x. \quad (12.37)$$

Таким образом, магнетосопротивление достигает насыщения для всех направлений, за исключением случая, когда открытая орбита переносит ток почти точно параллельно направлению оси y . Согласно геометрическим правилам, описанным в гл. 11, это требование сводится к тому, что направление открытой орбиты в k -пространстве должно совпадать с осью k_x .

Полученный результат, согласно которому магнетосопротивление достигает насыщения в достаточно сильных магнитных полях, если открытая орбита в k -пространстве не направлена по оси k_x , объясняет необыкновенную анизотропию поперечного магнетосопротивления, наблюдаемую на монокристаллах. Наличие такой анизотропии является характерной особенностью экспериментальных результатов, что иллюстрируется рис. 12.1. Таким образом, исследования углового распределения поперечного магнетосопротивления монокристаллов при сильных магнитных полях могут дать сведения о наличии открытых орбит

и о связности поверхности Ферми. В направлениях, в которых существуют открытые орбиты, сопротивление не достигает насыщения; оно достигается во всех других направлениях, за исключением лишь тех, в которых металл можно считать двузонным с одинаковым числом электронов и дырок.

Уравнение переноса для магнетосопротивления

Предложенная Чамберсом трактовка поверхности Ферми, т. е. кинетическая формулировка уравнения переноса, в значительно большей степени подходит для рассмотрения проблем магнетосопротивления в случае поверхностей Ферми произвольного вида, чем обычная теория возмущений для кинетического уравнения Больцмана, при использовании которого магнитные эффекты появляются лишь во втором порядке. Мы начнем с варианта теории Чамберса, в котором уравнение линеаризовано по \mathbf{E} . Если функцию распределения записать в виде $f = f_0 + f_1$, где f_0 — равновесное распределение, то плотность электрического тока запишется в виде

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int d^3k \mathbf{v} f_1 = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int d^3k \mathbf{v} \frac{df_0}{d\epsilon} \Delta\epsilon, \quad (12.38)$$

где $\Delta\epsilon$ — средняя энергия электронов, приобретенная ими от электрического поля \mathbf{E} за время между столкновениями. Предполагается, что тотчас после столкновения электрон оказывается в состоянии, соответствующем равновесному распределению. Тогда при постоянном времени релаксации τ получим

$$\Delta\epsilon = e \int_{-\infty}^0 dt \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(t) e^{-t/\tau}. \quad (12.39)$$

Здесь $e^{-t/\tau}$ — вероятность того, что интервал времени между последующими столкновениями равен по крайней мере $|t|$, если считать, что одно из столкновений произошло в момент $t=0$. Не представляет труда обобщить выражение (12.39) на случай, когда время релаксации τ не постоянно, а зависит от \mathbf{k} .

Общий нелинеаризованный результат Чамберса [7] для функции распределения имеет следующий вид:

$$f = \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau(\mathbf{k}(t'))} f_0(\epsilon - \Delta\epsilon(t')) \exp\left(-\int_{t'}^t \frac{ds}{\tau(\mathbf{k}(s))}\right), \quad (12.40)$$

где

$$\Delta\epsilon = \int_{t'}^t dt'' \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}(t'') \quad (12.41)$$

есть энергия, приобретенная частицей под действием силы \mathbf{F} за промежуток времени между t' и t в отсутствие столкновений, τ — время релаксации, f_0 — равновесная функция распределения. Бадд [8] доказал, что решение (12.40) удовлетворяет уравнению Больцмана.

В сильном магнитном поле электрон за время между столкновениями успеет много раз описать замкнутую орбиту и для компонент скоростей, лежащих в плоскости, перпендикулярной к магнитному полю \mathbf{H} , интеграл (12.39) будет стремиться к нулю. Компоненту скорости, параллельную полю \mathbf{H} ($=H_z$), можно заменить ее средним значением $\langle v_H(k_H) \rangle$, взятым по орбите при постоянном значении k_H . Итак, если магнитное поле направлено вдоль оси z , то

$$\sigma_{xx} = \sigma_{xy} = \sigma_{yy} = \sigma_{yx} = 0, \quad (12.42)$$

$$\sigma_{zz} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3 \tau} \int d^3k v_z \langle v_z \rangle \frac{df_0}{d\varepsilon}. \quad (12.43)$$

Это значение σ_{zz} при $H = \infty$, вообще говоря, меньше значения

$$\sigma_{zz}(0) = \frac{2e^2}{(2\pi)^3 \tau} \int d^3k v_z^2 \frac{df_0}{d\varepsilon} \quad (12.44)$$

при нулевом магнитном поле на величину, зависящую от анизотропии v_z близ орбиты. Таким образом, существует продольное магнетосопротивление, которое всегда достигает насыщения.

Если в направлении k_x имеются открытые орбиты, то $\langle v_x \rangle = 0$, но $\langle v_y \rangle \neq 0$. Тогда в предельном случае сильных полей и $\sigma_{yy} \neq 0$, что вполне соответствует полученному выше результату (12.30).

Применим развитый выше кинетический метод к задаче о поперечном магнетосопротивлении в слабых магнитных полях, т. е. в таких полях, для которых $|\omega_c| \tau \ll 1$. Нужно рассмотреть интеграл

$$\int_{-\infty}^0 dt v_\mu(t) e^{t/\tau},$$

считая время релаксации τ постоянным. Разложив $v_\mu(t)$ в ряд

$$v_\mu(t) = v_\mu(0) + t \dot{v}_\mu(0) + \frac{1}{2} t^2 \ddot{v}_\mu(0) + \dots, \quad (12.45)$$

получим ряд интегралов, которые можно взять без труда. Итак, имеем

$$\int_{-\infty}^0 dt v_\mu(t) e^{t/\tau} = \tau v_\mu(0) + \tau^2 \dot{v}_\mu(0) + \tau^3 \ddot{v}_\mu(0) + \dots \quad (12.46)$$

В качестве примера рассмотрим σ_{xy} в виде

$$\sigma_{xy} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int d^3k v_x \frac{df_0}{d\varepsilon} (\tau v_y + \tau^2 \dot{v}_y + \tau^3 \ddot{v}_y + \dots). \quad (12.47)$$

Член, содержащий v_y , при интегрировании обращается в нуль в силу симметрии. Для свободного электронного газа член, содержащий \dot{v}_y , вычисляют, используя уравнения

$$m\dot{v}_y = -\frac{e}{c} v_x H, \quad \dot{v}_y = \omega_c v_x. \quad (12.48)$$

Тогда с точностью до членов $O(H)$ находим

$$\sigma_{xy} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \omega_c \tau^2 \int d^3k v_x^2 \frac{df_0}{d\varepsilon} = \omega_c \tau \sigma_{xx}(0). \quad (12.49)$$

При определении σ_{xx} или σ_{yy} нам понадобятся и члены порядка H^2 ; вычисление можно провести, если, например, \ddot{v}_y взять в виде

$$\ddot{v}_y = \omega_c \dot{v}_x = -\omega_c^2 v_y; \quad (12.50)$$

тогда получим

$$\sigma_{yy} = \sigma_{yy}(0) - (\omega_c \tau)^2 \sigma_{yy}(0). \quad (12.51)$$

Эти результаты для свободного электронного газа согласуются в том же порядке теории возмущения с результатами, полученными в рамках представления о дрейфовой скорости, о котором шла речь выше. Однако описанный выше подход можно применить и для поверхностей Ферми общего вида. Например, для расчета σ_{xy} выражение для \dot{v}_y следует брать в виде

$$\dot{v}_y = \dot{k}_y \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} = \frac{eH}{c} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} \right), \quad (12.52)$$

откуда с точностью до членов порядка H получим хорошо известный результат

$$\sigma_{xy} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \frac{eH\tau^2}{c} \int d^3k \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} \right) \frac{df_0}{d\varepsilon}. \quad (12.53)$$

При $\omega_c > k_B T$ и $\omega_c \tau \gg 1$ компоненты тензора проводимости обнаруживают осцилляции. Квантовые осцилляции свойств, связанных с процессами переноса, имеют то же происхождение, что и осцилляции восприимчивости в эффекте де Гааза—Ван Альфена, который рассматривался в гл. 11.

ЗАДАЧИ

12.1. Показать, что поперечное магнетосопротивление обращается в нуль для проводника, у которого время релаксации изотропно, а тензор эффективных масс отвечает поверхности в форме эллипсоида. Изящный вывод этого результата упоминается в работе Чамберса [9].

12.2. Рассмотреть магнетосопротивление проводника, у которого поверхность Ферми имеет форму бесконечного кругового цилиндра.

12.3. Рассмотреть магнетосопротивление в случае носителей заряда двух типов для всех значений магнитного поля, предполагая, однако, что $m_1 = m_2$, $\tau_1 = \tau_2$. Показать, что при стандартной геометрии для x -компоненты тока получается выражение

$$j_x = (n_1 + n_2) e \mu \frac{1}{1 + \xi^2} \left[1 + \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \xi^2 \right] E_x. \quad (12.54)$$

Литература

1. Luttinger J. M., Kohn W., Phys. Rev. **109**, 1892 (1958).
2. Ли ф ш и ц И. М., ЖЭТФ **32**, 1509 (1957).
3. Вильсон А., Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1940.
4. Займан Дж., Электроны и фононы, ИЛ, 1962.
5. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
6. Pirragd A. B., в сб. «Low Temperature Physics», ed. by C. DeWitt, а. о., N. Y., 1962, p. 93.
7. Chambers R. G., Proc. Phys. Soc. **A65**, 458 (1952).
8. Budd H., Phys. Rev. **127**, 4 (1962).
9. Chambers R. G., в сб. «The Fermi Surface», N. Y., 1960.

Расчет энергетических зон и поверхностей Ферми

Название этой главы гораздо лучше подошло бы для обстоятельного труда по зонной теории кристаллов, содержащего расчет и оценку главных энергетических членов в одноэлектронной теории и поправок к ним. В такой воображаемой монографии подробно излагались бы вычислительные методы и было бы проведено тщательное сравнение теоретических результатов, полученных разными способами, с имеющимися экспериментальными данными. Подобная монография была бы крайне полезной, но в настоящее время, даже если собрать для ее написания коллектив специалистов, работающих в данной области, она обладала бы рядом недостатков, и вот почему.

а) Влияние многочастичных эффектов на зонную структуру и их значение для интерпретации экспериментальных данных изучены весьма неполно.

б) В настоящее время очень сомнительной представляется возможность расчета электронных свойств переходных металлов.

в) Техника расчетов для других металлов быстро улучшается в связи с усовершенствованием метода модифицированных плоских волн и накоплением относящихся сюда экспериментальных данных. Вероятно, в течение ближайших лет в отношении простых металлов положение станет более благоприятным.

Итак, такой монографии пока нет. Есть, однако, ряд полезных обзорных статей, среди которых стоит отметить работы [1—9], а также неопубликованные отчеты группы Слэтера в Массачусетском технологическом институте.

Все, что мы сможем сделать в рамках одной главы, — это изложить принципиальные основы тех методов, которые обеспечивают возможность глубокого физического проникновения в природу волновых функций кристаллов, подпадающих исследованию подобными методами; мы можем также дать представление о точности этих методов. Мы собираемся подробно обсудить здесь метод Вигнера — Зейтца, применимый к щелочным металлам, и различные модификации метода плоских волн,

применимые к необычайно широкому классу кристаллов. Эта скромная программа никоим образом не исчерпывает всех тех методов, которые применяются на практике и дают отличные результаты; к таким методам относятся метод Куна и Ван Флека, обобщенный Бруксом (см. [1]), вариационный метод Кона, широко применявшийся Хэмом [6, 7]; метод присоединенных плоских волн, разработанный группой Массачусетского технологического института. Первые разумные расчеты зонной структуры выполнены Вигнером и Зейтцем для лития и натрия [10—14].

Метод Вигнера — Зейтца

Рассмотрим сначала состояние с $k=0$ в зоне проводимости $3s$ металлического натрия. При комнатной температуре кристалл имеет объемноцентрированную кубическую структуру с постоянной решетки, равной 4,28 Å. Расстояние между ближайшими

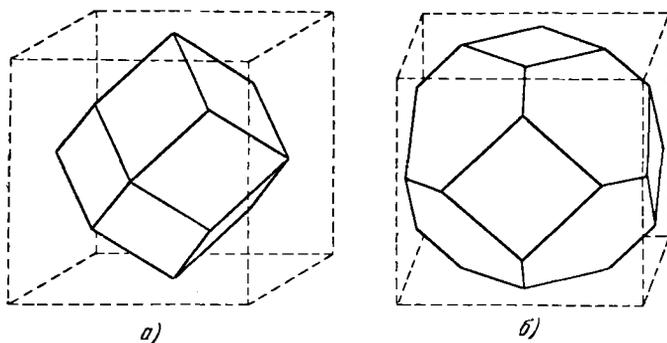


Рис. 13.1. Атомные многогранники, окружающие каждый атом в гранецентрированной кубической структуре (а) и объемноцентрированной кубической структуре (б).

соседними атомами составляет 3,71 Å. В объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решетках все пространство можно заполнить квазисферическими многогранниками, если провести плоскости, делящие пополам линии, которые соединяют каждый атом с его ближайшими соседями и (в случае объемноцентрированной решетки) со следующими соседями. Получающиеся при этом многогранники показаны на рис. 13.1. Каждый многогранник содержит один узел решетки и может быть выбран в качестве примитивной ячейки.

В центре каждого многогранника расположен ионный остов. Его размеры обычно малы по сравнению с половиной расстояния до ближайших соседей. В натрии эта половина составляет

1,85 Å, а радиус иона равен 0,95—0,98 Å; однако потенциал иона сказывается лишь на расстояниях, меньших 0,6 Å. Следовательно, потенциальная энергия мала почти во всем объеме атомного многогранника. Внутри ионного остова, где потенциал велик, он близок к сферическому. Поэтому внутри каждого многогранника потенциал $V(\mathbf{x})$ можно с хорошей точностью считать сферическим.

Точка $\mathbf{k}=0$ есть особая точка Γ ; если состояние φ_0 (в точке Γ) не вырождено и получается из атомных $3s$ -функций, то при всех операциях симметрии группы куба оно будет переходить само в себя. Это состояние будет также периодичным с периодом решетки. Грани многогранных ячеек получаются одна из другой путем отражения в плоскости, проходящей через центр; следовательно, на поверхностях многогранников производная по нормали от функции φ_0 должна обращаться в нуль, т. е.

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \mathbf{n}} = 0. \quad (13.1)$$

Вигнер и Зейтц заменили при расчетах многогранники сферами того же объема. При этом граничное условие (13.1) принимает вид

$$\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial r} \right)_{r_s} = 0. \quad (13.2)$$

Эти сферы называются s -сферами. Для объемноцентрированной кубической решетки с ребром куба, равным a , радиус s -сферы (обозначаемый через r_s), определяется соотношением

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{2} a^3, \text{ или } r_s \approx 0,49a. \quad (13.3)$$

Как известно, в элементарном кубе объемноцентрированной решетки содержатся два узла. Функция u_0 служит решением уравнения

$$\left[-\frac{1}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) \right] u_0(r) = \epsilon_0 u_0(r) \quad (13.4)$$

с граничным условием (13.2). Заметим, что это граничное условие отличается от граничного условия для свободного атома (решение $u(r)$ для свободного атома должно обращаться в нуль при $r = \infty$).

Выписывая уравнение (13.4), мы предполагали, что решением с наименьшей энергией при $\mathbf{k}=0$ служит функция s -типа. Следующим решением, которое преобразуется по представлению Γ_1 , является функция g -типа ($l=4$) с угловой зависимостью вида

$$(x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2) - \frac{1}{3} (x^4 + y^4 + z^4). \quad (13.5)$$

Эта функция, являющаяся третьей гармоникой, была протабулирована в работе [15]. В свободном атоме натрия наименьшим возможным состоянием g -типа является состояние $5g$, которое энергетически выше состояния $3s$ (разность энергий этих двух состояний равна примерно 5 эв). Поэтому в кристалле натрия вполне разумно пренебречь возможной примесью $5g$ -состояния к $3s$ -состоянию. Волновые функции $3p$ -состояний преобразуются

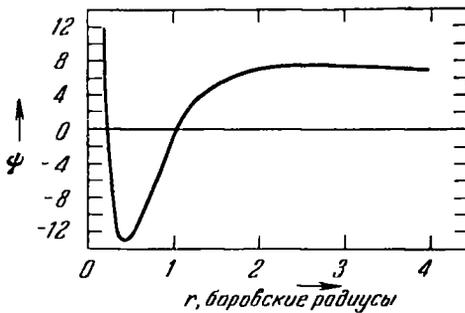


Рис. 13.2. Волновая функция основного состояния металлического натрия.

по представлению Γ_{15} ; в кристалле таким состояниям соответствует энергия, на 2 эв большая, чем в свободном атоме. В поле с кубической симметрией энергия этих состояний (в первом порядке) не расщепляется, и поэтому нет причины, по которой в кристалле при $\mathbf{k}=0$ энергия p -состояния могла бы оказаться меньше энергии s -состояния.

Потенциал $V(r)$ рассчитывался в предположении, что ферми-фон практически не экранирует взаимодействие электрона проводимости с ионным остовом, когда они находятся в одной и той же ячейке; в противном случае предполагается полное экранирование. Другими словами, допускается, что в каждой ячейке находится только один электрон проводимости. Это лишь грубая модель эффектов корреляции между электронами проводимости, но она не так уж плоха. В такой модели потенциал внутри каждой s -сферы оказывается точно таким же, как и в случае свободного иона. Правильное выражение для потенциала свободного иона должно содержать обменные члены, однако их влияние можно приближенно учесть, подбирая вид потенциала $V(r)$ так, чтобы результаты расчета хорошо согласовывались с величинами спектральных термов для свободного атома. Волновая функция основного состояния изображена на рис. 13.2. В большей части атомного объема (составляющей примерно 90%) эта функция остается постоянной. Во внешних областях s -сферы потенциал не постоянен и изменяется по закону $-e^2/r$; однако благодаря граничному условию (13.2) функция, являющаяся решением задачи, оказывается довольно гладкой.

Энергия электрона в состоянии u_0 обычно ниже, чем в свободном атоме. Это обусловлено различием в граничных усло-

виях и может быть проиллюстрировано на конкретном примере. Рассмотрим волновое уравнение для гармонического осциллятора в виде

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)u = 0. \quad (13.6)$$

При обычном граничном условии $u(\xi) \rightarrow 0$ при $|\xi| \rightarrow \infty$ основному состоянию соответствует собственное значение $\lambda=1$ и собственная функция $u(\xi) = \exp(-\xi^2/2)$. Посмотрим теперь, каким будет основное состояние, если взять граничное условие Вигнера — Зейтца, т. е. $du/d\xi = 0$ при $\xi = \pm \xi_0$. Пусть

$$u(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \xi^n. \quad (13.7)$$

Дифференциальное уравнение удовлетворяется, если

$$(n+1)(n+2)c_{n+2} + \lambda c_n - c_{n-2} = 0. \quad (13.8)$$

Для решения, четного по ξ , примем $c_0 = 1$; тогда, полагая $n=0$ и $n=2$, получим

$$c_2 = -\frac{1}{2}\lambda, \quad c_4 = \frac{1}{24}\lambda^2 + \frac{1}{12}. \quad (13.9)$$

Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} u(\xi) &= 1 - \frac{\lambda}{2}\xi^2 + \frac{1}{12}\left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2\right)\xi^4 + \dots, \\ \frac{du}{d\xi} &= -\lambda\xi + \frac{1}{3}\left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2\right)\xi^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (13.10)$$

Если потребовать $du/d\xi = 0$ при $\xi = \xi_0$ и ограничиться членами, выписанными в (13.10), то получим

$$\frac{3\lambda}{1 + \frac{1}{2}\lambda^2} \approx \xi_0^2. \quad (13.11)$$

Например, при $\xi_0 = 1$ собственное значение λ приблизительно равно 0,353, т. е. величине, гораздо меньшей собственного значения $\lambda=1$, соответствующего случаю неограниченного гармонического осциллятора. Член с c_6 при $\xi_0 = 1$ дает лишь пренебрежимо малую поправку. Таким образом, граничное условие Вигнера — Зейтца приводит к значительному занижению оценки энергии основного состояния.

Энергия основного состояния атома натрия, вычисленная при условии $\partial u_0/\partial r = 0$, при $r_s = 3,96$ атомной единицы примерно равна $-8,3$ эв; сравнивая ее с экспериментально найденным значением этой энергии, равным $-5,16$ эв, мы видим, что в металле энергия 3s-состояния при $\mathbf{k}=0$ на 3,1 эв ниже, чем в свобод-

ном атоме. Однако при конечных значениях k электроны проводимости в металле обладают дополнительной кинетической энергией; для средней энергии ферми-газа, приходящейся на один электрон, имеем

$$\langle \epsilon_F \rangle = \frac{3}{5} \frac{1}{2m^*} k_F^2 = \frac{1,10}{r_s^2} \frac{e^2}{a_H} \left(\frac{m}{m^*} \right). \quad (13.12)$$

Если положить $m^* = m$, то для натрия получим $\langle \epsilon_F \rangle \approx 2,0$ эв. Отсюда энергия связи, или энергия, необходимая для удаления электрона из кристалла, равна $-8,3 + 2,0 = -6,3$ эв, тогда как энергия свободного атома равна $-5,16$ эв. Величина их разности $-6,3 - (-5,16) \approx -1,1$ эв находится в хорошем согласии с наблюдаемым значением энергии сцепления, равным $-1,13$ эв.

Для других щелочных металлов приближение $m^* = m$ не столь удачно; однако можно получить удовлетворительное значение эффективной массы, пользуясь $k \cdot p$ -теорией возмущений, изложенной в гл. 9.

В сделанных выше оценках не учитывались кулоновские, обменные и корреляционные поправки. Сами по себе эти поправки довольно велики, но, как видно из (6.80), они почти целиком погашают друг друга. Это не так уж удивительно: в приведенных здесь расчетах уже учтена электронная корреляция, поскольку считалось, что в каждой ячейке находится один электрон. Если использованная нами модель достаточно хорошо соответствует действительности (а мы надеемся на это), то сумма всех других поправок не должна быть слишком велика.

Обзор расчетов для щелочных металлов приведен в работах Хэма [6, 7]. Физические свойства щелочных металлов и изменение этих свойств при переходе от одного металла к другому известны нам достаточно хорошо, хотя состояние эксперимента в этой области хуже, чем для химически менее активных металлов. В натрии и калии поверхности Ферми, по-видимому, имеют почти сферическую форму, тогда как в литии и цезии они резко анизотропны. Теория неплохо описывает энергии сцепления и некоторые другие свойства таких металлов.

Приближение почти свободных электронов (обобщенный метод ортогонализированных плоских волн)

Давно уже известно, что даже в сложных многовалентных металлах полная ширина заполненных зон не очень сильно отличается от той ширины, которой следовало бы ожидать в случае идеального электронного газа той же концентрации. Этот результат должен получаться в том случае, когда кинетическая энергия ферми-газа, приходящаяся на один электрон, того же

порядка (или больше), что и разность потенциальных энергий отдельных электронов. В 1958 г. Голд [16], анализируя результаты своих измерений эффекта де Гааза — Ван Альфена в свинце, пришел к чрезвычайно важному выводу, а именно, он установил, что полученные им данные можно объяснить в рамках модели почти свободных электронов. Другими словами, он предположил, что электроны проводимости в свинце ведут себя как свободные, но из-за слабого периодического потенциала претерпевают брэгговское отражение на границах зоны Бриллюэна. В свинце вне заполненной оболочки $5d^{10}$ имеется 4 валентных электрона; заряд ядра равен 82, и, таким образом, ионный остов содержит 78 электронов. Поэтому свинец, казалось бы, должен вести себя как неперегородный металл со сложной поверхностью Ферми; однако простая модель почти свободных электронов позволяет хорошо объяснить форму поверхности Ферми.

Последующие работы [17—19] убедительно показали, что целый ряд особенностей зонной структуры многовалентных металлов можно рассчитать простым способом, воспользовавшись моделью свободных электронов, слабо возмущенных кристаллической решеткой. Это обстоятельство имеет огромное значение для теории металлов. В данном разделе мы покажем, как, опираясь на эту идею, можно описать поверхности Ферми, а затем изложим теоретические основы метода расчета. Такой метод лучше всего применим к кристаллам, ионные остовы которых можно считать не соприкасающимися друг с другом, следовательно, он менее полезен при изучении благородных металлов, в которых ионные остовы считают соприкасающимися. Указанные выше соображения вовсе не означают, что действительные волновые функции имеют сходство с плоскими волнами.

Прежде всего рассмотрим (в одномерном случае) возмущение почти свободных электронов вещественным периодическим потенциалом вида

$$V = V_1 (e^{iG_1 x} + e^{-iG_1 x}), \quad (13.13)$$

где $G_1 = 2\pi/a$ — первый (т. е. наименьший по величине) вектор обратной решетки; постоянная прямой решетки равна a . В представлении плоских волн матричные элементы потенциала V имеют вид

$$\begin{aligned} \langle k' | V | k \rangle &= V_1 \int_0^1 dx \exp [i(k - k')x] (\exp (iG_1 x) + \exp (-iG_1 x)) = \\ &= V_1 [\Delta(k - k' + G_1) + \Delta(k - k' - G_1)]. \end{aligned} \quad (13.14)$$

Таким образом, в результате возмущения смешиваются состояния, различающиеся на вектор обратной решетки G_1 . Такие состояния вырождены по энергии на границе зоны Бриллюэна

$k = \pm \pi/a$, и именно здесь возмущение оказывает наибольшее влияние на энергию электрона. Вдали от границы возмущение не меняет энергии сколько-нибудь значительно, если потенциал V_1 мал по сравнению с разностью кинетических энергий, обычно равной по порядку величины $G_1^2/2m$.

Найдем энергию электрона на границе зоны Бриллюэна π/a , используя теорию возмущений для вырожденных состояний, т. е. состояний с волновыми векторами k и $k - G_1$.

Секулярное уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} \langle k | H | k \rangle - \varepsilon & \langle k | H | k - G_1 \rangle \\ \langle k - G_1 | H | k \rangle & \langle k - G_1 | H | k - G_1 \rangle - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$= \begin{vmatrix} \frac{k^2}{2m} - \varepsilon & V_1 \\ V_1 & \frac{(k - G_1)^2}{2m} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (13.15)$$

Для точки k , расположенной точно на границе зоны Бриллюэна, $k^2 = (k - G_1)^2$, и уравнение (13.15) принимает вид

$$\left(\varepsilon - \frac{\pi^2}{2a^2 m} \right)^2 = V_1^2, \quad \varepsilon = \frac{\pi^2}{2a^2 m} \pm V_1. \quad (13.16)$$

Таким образом, на границе зоны Бриллюэна существует энергетическая щель (запрещенная энергетическая зона) шириной $E_g = 2V_1$ (рис. 13.3). Отметим некоторые характерные особенности полученных нами результатов:

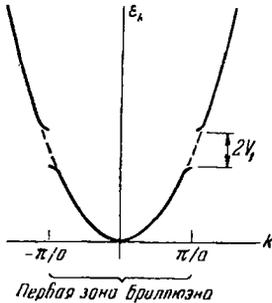


Рис. 13.3. Зонная структура одномерной решетки, рассчитанная в приближении почти свободных электронов.

1) Зависимость ε от k почти по всей зоне Бриллюэна имеет такой же вид, как и для свободного электрона с эффективной массой $m^* \approx m$.

2) Вблизи границ зоны энергия претерпевает возмущение; при этом эффективная масса $m^* = (\partial^2 \varepsilon / \partial k^2)^{-1}$ значительно отличается от массы свободного электрона m и может быть намного меньше последней.

3) Ширина запрещенной энергетической зоны связана простым соотношением с матричным элементом потенциала внутрикристаллического поля

$$V_1 = \left\langle \frac{\pi}{a} - G_1 \left| V \right| \frac{\pi}{a} \right\rangle.$$

4) Собственные функции вблизи запрещенной зоны либо четны по отношению к x , либо нечетны.

В трехмерном случае приближение с одной плоской волной, ортогонализованной должным образом по отношению к волно-

вым функциям электронов ионного остова, дает хорошие результаты всюду, за исключением граней зоны Бриллюэна, где требуются две волны, ребер зоны, где требуются три волны, и вершин зоны, где нужны четыре волны.

Построение поверхностей Ферми. В дву- и трехмерном случаях поверхность Ферми может оказаться весьма сложной, даже если энергия всюду пропорциональна k^2 . На рис. 13.4, *a* изображены первые три зоны Бриллюэна простой квадратной решетки (двумерный случай). Центр показанной на нем окружности находится в начале координат обратной решетки. Эта окружность является аналогом поверхности постоянной энергии для свободного электронного газа. Если это значение энергии совпадает с энергией Ферми, то отдельные части поверхности Ферми будут лежать во второй, третьей и четвертой зонах. Вся первая зона лежит внутри поверхности Ферми, и при абсолютном нуле она будет целиком заполнена электронами. Вообще говоря, в реальном кристалле около всех границ зон Бриллюэна находятся запрещенные энергетические зоны, и поэтому электрон, движущийся по поверхности постоянной энергии, будет оставаться в пределах одной зоны Бриллюэна.

Интересно рассмотреть показанные на рис. 13.4 отдельные участки поверхности Ферми, пользуясь схемой приведенных зон (рис. 13.5 и 13.6). Глядя на любую из показанных поверхностей, взятую в отдельности, мы не смогли бы догадаться, что она относится к свободным электронам. Эти поверхности оказываются сильно измененными из-за наличия кристаллической структуры.

Поверхности на рис. 13.5 и 13.6, отвечающие свободным электронам, построены путем переноса отдельных частей поверхности Ферми, показанной на рис. 13.4, на соответствующие векторы обратной решетки. Харрисон [19] предложил следующий простой способ построения поверхностей Ферми, исходя из модели почти свободных электронов [см. также [29]—*прим. перев.*]. Строится обратная решетка, и вокруг *каждого* ее узла описывается сфера, представляющая собой поверхность Ферми для свободных электронов (рис. 13.7). Каждая точка k -пространства, лежащая внутри хотя бы одной сферы, соответствует заполненному состоянию в первой зоне Бриллюэна; точки, принадлежащие одновременно хотя бы двум сферам, — заполненным состояниям во второй зоне и т. д.

На рис. 13.7 мы построили окружности, эквивалентные окружности, изображенной на рис. 13.4. В левом верхнем квадрате на рис. 13.7 мы ограничили жирной линией область, вне которой лежат точки, принадлежащие двум или более кругам; у правого верхнего квадрата аналогичным образом показана

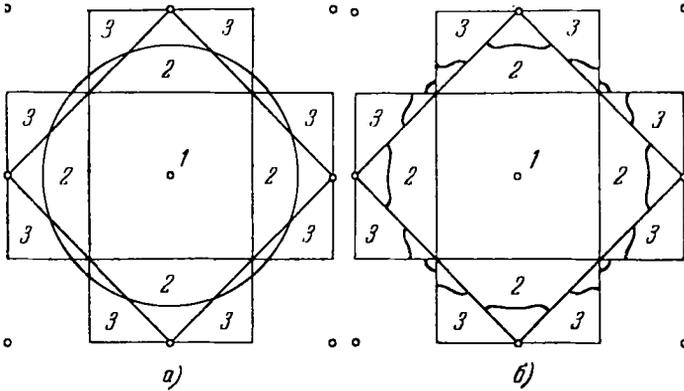


Рис. 13.4. Первые три зоны Бриллюэна для простой квадратной решетки.

а) Узлы обратной решетки показаны точками. Границы зон образуются прямыми, делящими пополам линии, соединяющие узлы обратной решетки; эти границы показаны на рисунке. Цифры на рисунке указывают номер зоны (в порядке возрастания энергии, пропорциональной k^2), к которой принадлежит данный сегмент; все сегменты могут быть сведены в первую зону путем переноса на вектор обратной решетки. Окружность на рисунке представляет поверхность Ферми, проходящую через зоны 2 и 3, а также через не показанную на рисунке зону 4.

б) Искажение поверхности Ферми слабым потенциалом внутрискристаллического поля. Поверхность Ферми пересекает границы зон Бриллюэна под прямыми углами.

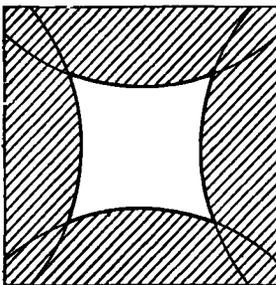


Рис. 13.5. Поверхность Ферми во второй (приведенной) зоне Бриллюэна (см. рис. 13.4). Дырочные орбиты.

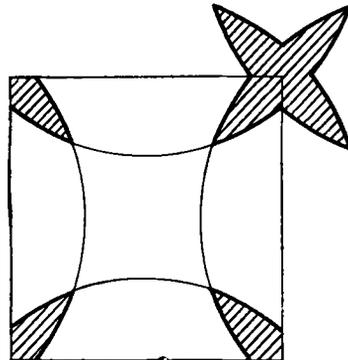


Рис. 13.6. Поверхность Ферми в третьей зоне.

Электронные орбиты. Если соединить несколько смежных третьих зон Бриллюэна, то электронные состояния образуют розетки.

область, внутри которой лежат точки, принадлежащие трем или более кругам; в правом верхнем углу нижнего квадрата ограни-

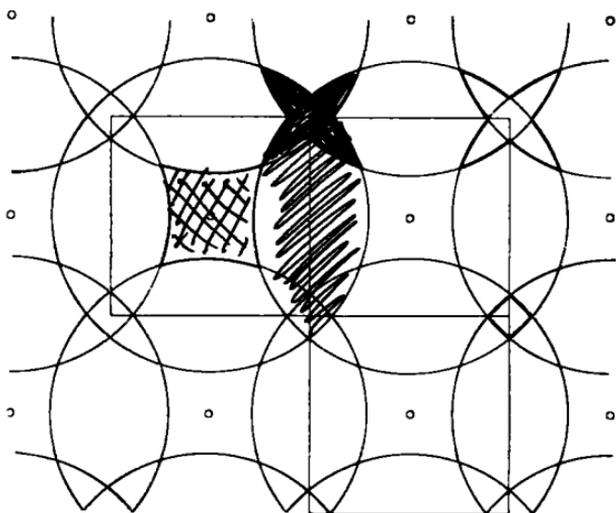


Рис. 13.7. Построение Харрисона для поверхностей Ферми во второй, третьей и четвертой зонах (см. рис. 13.4).

чена область, точки которой принадлежат одновременно четырём кругам. Границы этих областей представляют собой поверхности Ферми во второй, третьей и четвертой зонах Бриллюэна в приближении свободных электронов.

Сразу же становится очевидным, что наложение слабого периодического потенциала изменит эти поверхности вблизи границ зон (ср. рис. 13.4, а и 13.4, б). В квадратной решетке наличие плоскостей зеркальной симметрии m_x , m_y накладывает дополнительное условие: на границе каждой зоны должно выполняться условие

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial n} = 0, \quad (13.16a)$$

где \mathbf{n} — нормаль к границе. Следовательно, в случае реального кристалла линии постоянной энергии на рис. 13.4, 13.6 и 13.7 должны пересекаться с границей зоны под прямым углом. Возможный вид «угла» третьей зоны показан на рис. 13.8.

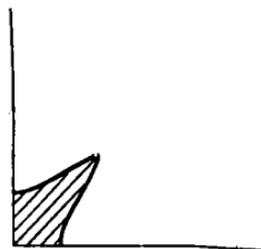


Рис. 13.8. Один из углов третьей зоны Бриллюэна (см. рис. 13.6), искаженный слабым потенциалом внутрикристаллического поля.

Линия постоянной энергии пересекает границу зоны под прямым углом.

Заметим, что возмущение поверхности Ферми, вызванное потенциалом решетки, приводит к уменьшению площади поверхности Ферми. Относительно слабое возмущение может вдвое

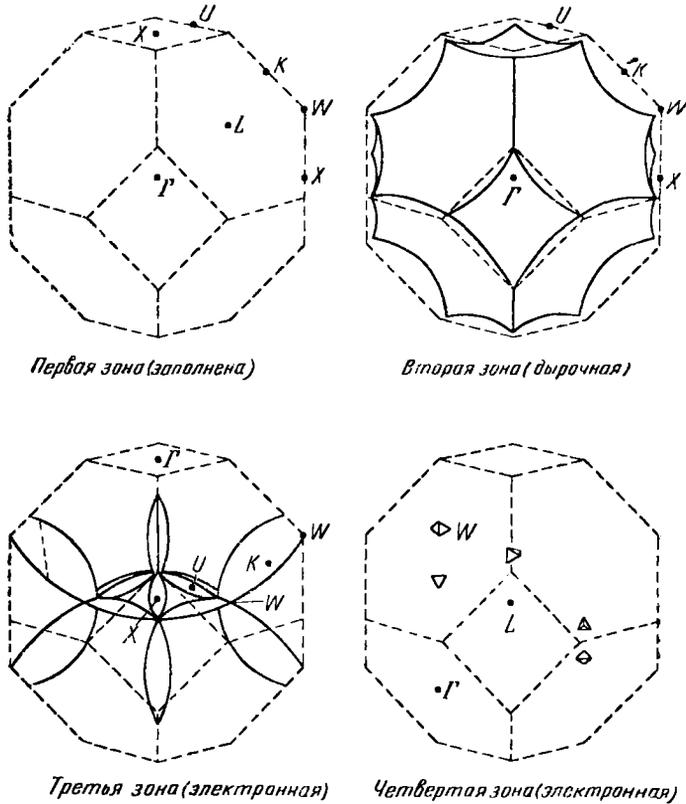


Рис. 13.9. Поверхность Ферми для алюминия в приближении свободных электронов (по Харрисону).

Используется схема приведенных зон Бриллюэна.

уменьшить эту площадь, но почти не повлияет на среднюю энергию на поверхности Ферми.

Строение поверхности Ферми для алюминия в приближении свободных электронов показано на рис. 13.9 [19]. Кристалл алюминия имеет гранецентрированную кубическую структуру. Число валентных электронов равно трем; радиус сферы Ферми выбирается так, чтобы на один атомный объем приходилось три электрона. Первая зона Бриллюэна заполнена целиком. Вторая зона содержит дырочные состояния и им соответствует большая

площадь поверхности Ферми. Часть поверхности Ферми, оказавшаяся в третьей зоне, называют «монстром»; этот «монстр» имеет восемь «щупалец». В той же зоне находятся еще два «монстра», симметричные показанному. Данные, полученные

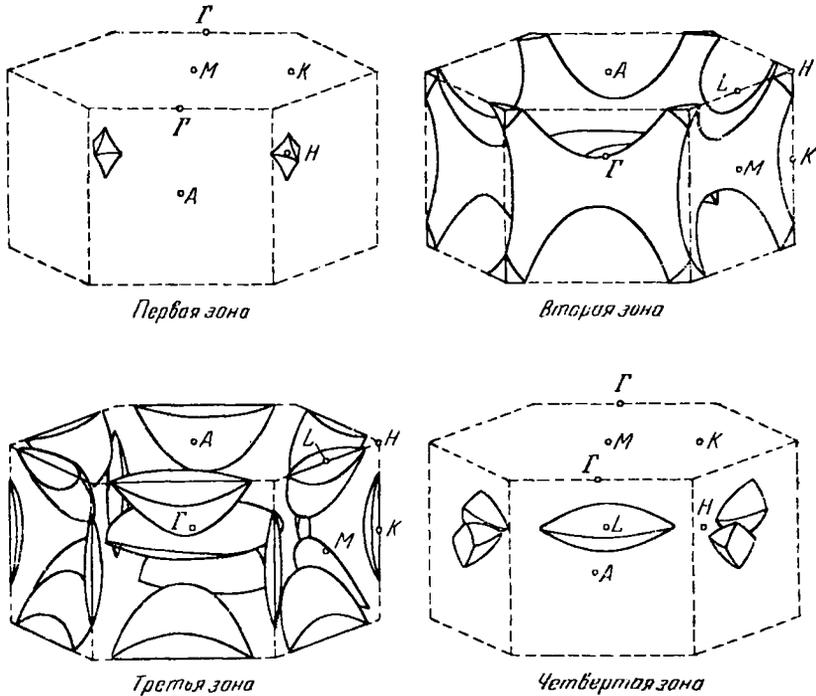


Рис. 13.10. Поверхность Ферми для двухвалентного металла с гексагональной плотной упаковкой и идеальным значением отношения c/a в приближении почти свободных электронов (по Харрисону).

Учитывается спин-орбитальное расщепление. Двойные зоны приведены к первой зоне Бриллюэна.

путем изучения эффекта де Гааза — Ван Альфена, согласуются с такой формой этой части поверхности Ферми. В четвертой зоне поверхность Ферми содержит электронные состояния и образует лишь маленькие «карманы». Если при расчете учесть периодический потенциал, то «карманы» оказываются пустыми, поскольку наличие потенциала приводит к значительному повышению энергии, соответствующей этим «карманам». Аналогичное построение для двухвалентного металла с гексагональной плотной упаковкой показано на рис. 13.10.

Т а б л и ц а 13.1
 Вычисленные значения энергии (для A1)
 в нескольких точках симметрий
 в различных зонах *)

Точки	Энергия, гу		
	приближе- ные свобод- ных элек- тронов	Расчеты Хейне	
Первая зона {	X	0,89	0,81
	W	1,09	1,01
Вторая зона {	L	0,69	0,72
	X	0,89	0,93
	W	1,09	1,01
Третья зона W		1,09	1,06
Четвертая зона W		1,09	1,18
Уровень Ферми		1,11	1,09

*) Энергия отсчитывается от дна энергетической зоны.

В табл. 13.1 приведены для сравнения энергии, полученные в приближении свободных электронов, и результаты проделанного Хейне расчета зонной структуры алюминия. Совпадение оказывается весьма хорошим.

Теоретическое обоснование модели почти свободных электронов. С первого взгляда не ясно, как можно теоретически обосновать модель почти свободных электронов. Среднее значение потенциальной энергии электрона проводимости в твердом теле обычно не мало по сравнению с энергией Ферми; если потенциал V_1 в (13.13) не мал, то становятся необоснованными предположения, при которых получена формула (13.16).

Заметим, однако, что внутри элементарной ячейки можно выделить две области: область вне ионного остова и область внутри него. Вне ионного остова потенциальная энергия мала, и волновая функция будет гладкой; внутри же ионного остова волновая функция быстро осциллирует, так что кинетическая энергия оказывается достаточной для приблизительной компенсации большой потенциальной энергии остова. Потенциал остова фактически слабо влияет на собственные значения энергии, однако его учет сильно затрудняет решение задачи.

Исследования Херринга [20], Филлипса и Клейнмана [17, 18], Козна и Хейне [21], а также других авторов [22, 23] показали, что гамильтониан можно преобразовать к такому виду, чтобы

соответствующие ему собственные функции изменялись плавно и имели сходство с плоскими волнами. Херринг пришел к выводу, что волновая функция электрона проводимости в твердом теле в области между ионными остовами весьма близка к плоской волне и что осцилляции волновой функции вблизи атомного ядра можно получить путем вычитания из волновых функций типа плоских волн волновых функций электронов остова. Такое вычитание обеспечивает ортогональность полученной волновой функции к волновым функциям электронов остова. Этот метод называется методом ортогонализированных плоских волн (ОПВ). Таким образом, состояние электрона проводимости в натрия, образующееся из атомного $3s$ -состояния, можно представить разностью между плоской волной и вкладом от $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -состояний. Подчеркнем, что истинные собственные функции не похожи на плоские волны, однако собственные значения энергии близки к собственным значениям энергии в модели свободных электронов.

Обозначим через φ_c волновые функции, соответствующие заполненным состояниям остова. Тогда

$$\psi_{\text{ОПВ}}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} - \sum_c \langle \varphi_c | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rangle \varphi_c(\mathbf{x}) \quad (13.17)$$

есть ортогонализованная плоская волна (суммирование ведется по всем состояниям остова φ_c).

Состояния остова обычно берутся в приближении сильной связи, так что $\varphi_c(\mathbf{x})$ есть сокращенная запись суммы

$$\sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j).$$

Заметим, что функция $\psi_{\text{ОПВ}}$ ортогональна к любому состоянию остова $\varphi_{c'}$, т. е.

$$\langle \varphi_{c'} | \psi_{\text{ОПВ}} \rangle = \langle \varphi_{c'} | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rangle - \langle \varphi_{c'} | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rangle \langle \varphi_{c'} | \varphi_{c'} \rangle = 0. \quad (13.18)$$

Решение $\psi_{\text{ОПВ}}(\mathbf{k})$, определяемое равенством (13.17), можно улучшить, добавляя члены с $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, где \mathbf{G} — вектор обратной решетки. Тогда

$$\psi_{\text{ОПВ}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} [\exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}] - \sum_c \langle \varphi_c | \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}] \rangle \varphi_c(\mathbf{x})], \quad (13.19)$$

где $C_{\mathbf{G}}$ — постоянная, которую нужно определить из решения секулярного уравнения.

Вводя обозначение $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}]$, получим

$$H\psi_{\text{ОПВ}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \left\{ \left[\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right] |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle - \sum_c \langle \varphi_c | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \varepsilon_c \varphi_c(\mathbf{x}) \right\}, \quad (13.20)$$

где $H\varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c$, и предполагается, что ε_c не зависит от \mathbf{k} , что соответствует очень узкой энергетической зоне электронов остова. Секулярное уравнение получается, если скалярно умножить это уравнение на какую-то волновую функцию типа плоской волны, скажем на $|\mathbf{k} + \mathbf{G}'\rangle$; при этом имеем

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \left[\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \langle \mathbf{G}' | V | \mathbf{G} \rangle - \sum_c \varepsilon_c \langle \varphi_c | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \varphi_c \rangle \right] = \\ = \lambda \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \left[\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \sum_c \langle \varphi_c | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \varphi_c \rangle \right]. \end{aligned} \quad (13.21)$$

Корни λ этой системы уравнений будут собственными значениями задачи.

Подытожим сказанное выше об этапах расчета зонной структуры методом ОПВ. Берем потенциал ионного остова для каждого узла решетки в виде потенциала Хартри или Хартри—Фока. Далее предполагаем, что точную волновую функцию можно разложить в ряд по ортогонализированным плоским волнам, как в (13.19), и составляем секулярное уравнение вида (13.21). Мы в силах решить лишь не слишком громоздкое секулярное уравнение, и поэтому для облегчения решения мы пишем уравнение для точки \mathbf{k} -пространства, обладающей определенной симметрией. Можно также записать секулярное уравнение в приближенной форме, ограничиваясь лишь двумя-тремя значениями \mathbf{G} в специально выбранной области \mathbf{k} -пространства. В уравнении (13.21) члены, соответствующие ионному остову, вычитаются из матричных элементов кристаллического потенциала с функциями типа плоских волн. Хейне [24, 25] произвел подробный расчет для алюминия и нашел, что при этом потенциал остова компенсируется с точностью до 5%.

Метод ОПВ можно изложить также иным путем, вводя эффективное волновое уравнение.

Пусть $\psi_{\mathbf{k}}$ — точная собственная функция уравнения $H_0\psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}$ в рассматриваемой энергетической зоне. Мы хотим представить $\psi_{\mathbf{k}}$ в виде суммы некоторой плавно меняющейся функции $\chi_{\mathbf{k}}$ и линейной комбинации волновых функций φ_c , соответ-

ствующих заполненным состояниям остова. Точное решение $\psi_{\mathbf{k}}$ нельзя записать в виде одной-единственной плоской волны. Пусть

$$\psi_{\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle; \quad (13.22)$$

такая запись автоматически обеспечивает ортогональность функции $\psi_{\mathbf{k}}$ к волновым функциям электронов ионного остова. Рассмотрим волновое уравнение для $\chi_{\mathbf{k}}$ в виде

$$\begin{aligned} H_0 \psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} = H_0 \chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \varepsilon_c \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle = \\ = \varepsilon_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \varepsilon_c \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle; \end{aligned} \quad (13.23)$$

здесь $H_0 \varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c$.

Введем теперь оператор V_R , определив его следующим образом:

$$V_R \chi_{\mathbf{k}} = \sum_c (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_c) \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (13.24)$$

Отсюда видно, что V_R является таким интегральным оператором, или нелокальным потенциалом, что

$$V_R f(\mathbf{x}) = \int d^3x' V_R(\mathbf{x}, \mathbf{x}') f(\mathbf{x}'), \quad (13.25)$$

где $f(\mathbf{x})$ — произвольная функция, а

$$V_R(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_c (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_c) \varphi_c^*(\mathbf{x}') \varphi_c(\mathbf{x}). \quad (13.26)$$

Поскольку $\varepsilon_{\mathbf{k}} > \varepsilon_c$, этот потенциал при значениях \mathbf{x}' , близких к \mathbf{x} , соответствует отталкиванию. Можно представить потенциал V_R в виде суммы членов, соответствующих вкладу s -функций, p -функций, d -функций и т. д.

Используя оператор V_R , определенный равенством (13.24), получим волновое уравнение для $\chi_{\mathbf{k}}$ в виде

$$(H_0 + V_R) \chi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}; \quad (13.27)$$

здесь потенциал V_R , соответствующий отталкиванию, компенсирует часть потенциала внутрикристаллического поля, соответствующего притяжению.

Можно прибавить к $\chi_{\mathbf{k}}$ любую линейную комбинацию волновых функций электронов ионного остова, и функция $\psi_{\mathbf{k}}$ при этом не изменится, поскольку то, что мы добавим, в точности скомпенсируется изменением суммы $\sum_c \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle$. Поэтому мы вправе наложить на $\chi_{\mathbf{k}}$ дополнительное условие. Можно, например, потребовать, чтобы функция $\chi_{\mathbf{k}}$ минимизировала среднее

значение кинетической энергии

$$\bar{T} = \frac{\langle \chi_{\mathbf{k}} | T | \chi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \chi_{\mathbf{k}} | \chi_{\mathbf{k}} \rangle}. \quad (13.28)$$

При таком условии функция $\chi_{\mathbf{k}}$ будет иметь наиболее гладкий вид. Уравнение для вариации имеет вид

$$\langle \delta\chi | T | \chi \rangle - \bar{T} \langle \delta\chi | \chi \rangle = 0. \quad (13.29)$$

Если записать вариацию функции χ в форме

$$\delta\chi = \sum c_c \varphi_c, \quad (13.30)$$

то

$$\langle \varphi_c | T | \chi \rangle - \bar{T} \langle \varphi_c | \chi \rangle = 0. \quad (13.31)$$

Из уравнения $(V + V_R)\chi = (\epsilon - T)\chi$ следует, что

$$\langle \varphi_c | V + V_R | \chi \rangle = (\epsilon - \bar{T}) \langle \varphi_c | \chi \rangle. \quad (13.32)$$

Используя (13.24), получим

$$(V + V_R)\chi_{\mathbf{k}} = \left[V\chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \langle \varphi_c | V | \chi_{\mathbf{k}} \rangle \varphi_c \right] + \\ + [(\epsilon_{\mathbf{k}} - \bar{T}) \sum_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle] \varphi_c. \quad (13.33)$$

Если скалярно умножить это уравнение на вектор $|\chi_{\mathbf{k}}\rangle$, то член во вторых квадратных скобках в правой части будет содержать величину $\sum |\langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle|^2$, равную по порядку величины 0,1. Тогда можно считать, что

$$(V + V_R)\chi_{\mathbf{k}} \approx V\chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \langle \varphi_c | V | \chi_{\mathbf{k}} \rangle \varphi_c. \quad (13.34)$$

Ниже мы покажем, что если функции φ_c образуют полную систему, то скалярное произведение любой из этих функций на правую часть последнего уравнения равно нулю; другими словами, потенциалы V и V_R полностью компенсируют друг друга. Но функции φ_c для одних лишь заполненных состояний ионного остова составляют набор, вполне пригодный для того, чтобы служить базисом для вычисления матричных элементов оператора V во всем объеме ионного остова. Следовательно, указанная компенсация одного потенциала V другим V_R будет достаточно полной. Эта компенсация и лежит в основе применимости приближения почти свободных электронов. Для расчетных целей Харрисон [26] предложил несколько иной вариант использования разложения (13.22).

Предположим теперь, что мы можем написать

$$V(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \sum_c f_{c\mathbf{k}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_l} \varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l), \quad (13.35)$$

где $\varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ — атомные функции остова. Тогда можно искать решение волнового уравнения в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \sum_c d_{c\mathbf{k}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} j \varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad (13.36)$$

причем $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2/2m$. Это следует из равенства

$$\begin{aligned} H\Psi_{\mathbf{k}} &= \varepsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \sum_c f_{c\mathbf{k}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} j \varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) + \\ &+ \sum_c \varepsilon_c d_{c\mathbf{k}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} j \varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) = \\ &= \varepsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \sum_c \varepsilon_c d_{c\mathbf{k}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} j \varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \end{aligned} \quad (13.37)$$

где

$$d_{c\mathbf{k}} = \frac{f_{c\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_c}. \quad (13.38)$$

Следовательно, если потенциал $V(\mathbf{x})$ можно представить в виде разложения (13.35), то запрещенные зоны отсутствуют!

В действительности функции φ_c , конечно, не образуют полного набора и при разложении по ним потенциала $V(\mathbf{x})$ всегда будет возникать некоторый остаток $\delta V(\mathbf{x})$. В задаче о рассеянии электрона или в задаче о зонной структуре этот остаток (определенный, вообще говоря, не однозначно) играет роль эффективного потенциала. Мы надеемся, что в большинстве случаев величину δV можно сделать малой по сравнению с V . Тогда сечение рассеяния на примеси в диэлектрике окажется значительно меньше геометрического сечения примесного атома. Даже если мы имеем дело с идеальным кристаллом или с жидкостью, всегда можно выбрать такие функции φ_c , которые подходят для данной локальной области в рассматриваемой среде. Известно, что при рассмотрении электронных явлений неупорядоченные конденсированные фазы часто проявляют гораздо меньшую разупорядоченность, чем можно было бы ожидать.

ЗАДАЧИ

13.1. Вычислить $u_0(r)$ и ε_0 для металлического натрия при $r_s = 4$ атомным единицам методом численного интегрирования (для этого целесообразно использовать счетную машину). При этом надлежит пользоваться выражением для потенциала, предложенным Прокофьевым и улучшенным Вигнером и Зейтцем [27].

13.2. Пусть решение в приближении ОПВ имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} - \sum_c \varphi_c \langle c | \mathbf{k} \rangle. \quad (13.39)$$

где $|\mathbf{k}\rangle$ означает функцию $\Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$, нормированную на объем ячейки Ω .

Предполагая, что все волновые функции электронов остова $\{c\}$ обращаются в нуль вне объема ионного остова Δ , показать, что

$$\sum_c |\langle c | \mathbf{k} \rangle|^2 \leq \frac{\Delta}{\Omega}. \quad (13.40)$$

Это неравенство указывает на то, что когда ион занимает лишь малую часть всего объема ячейки, вклад состояний остова мал.

13.3. Определим функцию $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ так, чтобы блоховскую функцию можно было представить в виде

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = u_0(\mathbf{x}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (13.41)$$

где $u_0(\mathbf{x})$ — собственная функция для $\mathbf{k}=0$.

а) Построить волновое уравнение, которому удовлетворяет функция $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$.

б) Рассмотреть s -состояние в точке N зоны Бриллюэна для объемно-центрированной кубической решетки (см. рис. 10.5) и показать, что в точке N функция $\Psi_N(\mathbf{x})$ удовлетворяет уравнению

$$u_0(\mathbf{x}) \left[\frac{1}{2m} p^2 + (\varepsilon_0 - \varepsilon_N) \right] \Psi_N(\mathbf{x}) = \frac{1}{m} (\mathbf{p} u_0) (\mathbf{p} \Psi_N). \quad (13.42)$$

Вектор $\mathbf{p} u_0(\mathbf{x})$ мал во внешней области ячейки. Почему?

в) Показать, что внутри ячейки вектор $\mathbf{p} \Psi_N$ приближенно равен нулю и, следовательно,

$$\varepsilon_N \approx \varepsilon_0 + \frac{1}{2m} k_N^2. \quad (13.43)$$

Этот результат был получен Козном и Хейне [28].

13.4. Пусть в точке ξ_0 выполняется граничное условие Вигнера — Зейтца. Показать, что точное уравнение для собственных значений энергии гармонического осциллятора имеет вид (П. Фарбер)

$$F\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4}\lambda \left| \frac{1}{2} \left| \xi_0^2 \right| \right.\right) - (1 - \lambda) F\left(\frac{5}{4} - \frac{1}{4}\lambda \left| \frac{3}{2} \left| \xi_0^2 \right| \right.\right) = 0, \quad (13.44)$$

где F есть гипергеометрическая функция вида

$$F(a | c | z) = 1 + \frac{a}{c} z + \frac{a(a+1)}{2! c(c+1)} z^2 + \frac{a(a+1)(a+2)}{3! c(c+1)(c+2)} z^3 + \dots$$

Литература

1. Ham F. S., в сб. «Solid State Physics», vol. 1, N. Y., 1955, p. 127.
2. Reitz J. R., в сб. «Solid State Physics», vol. 1, N. Y., 1955, p. 1.
3. Woodruff T. O., в сб. «Solid State Physics», vol. 4, N. Y., 1957, p. 357.
4. Callaway J., в сб. «Solid State Physics», vol. 7, N. Y., 1958, p. 100.
5. Brooks H., Nuovo Cimento Suppl. 7, 165 (1958).
6. Ham F. S., Phys. Rev. 128, 82 (1962).
7. Ham F. S., Phys. Rev. 128, 2524 (1962).
8. Harrison W. A., Phys. Rev. 118, 1190 (1960).
9. Pincherle L., Rep. Progr. Phys. 23, 355 (1959).
10. Seitz F., Phys. Rev. 47, 400 (1935).
11. Bardeen J., J. Chem. Phys., 6, 367 (1938).
12. Wigner E., Seitz F., Phys. Rev. 43, 804 (1933).

13. Wigner E., Seitz F., Phys. Rev. **46**, 509 (1934).
14. Wigner E., Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
15. Lage F. C., Bethe H. A., Phys. Rev. **71**, 612 (1947).
16. Gold A. V., Phil. Trans. Roy. Soc. **A251**, 85 (1958).
17. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
18. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev. **116**, 880 (1959).
19. Harrison W. A., Phys. Rev. **118**, 1190 (1960).
20. Herring C., Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
21. Cohen M. N., Heine V., Phys. Rev. **122**, 1821 (1961).
22. Brown E., Phys. Rev. **126**, 421 (1962).
23. Austin B. J., Heine V., Sham L. J., Phys. Rev. **127**, 276 (1962).
24. Heine V., Proc. Roy. Soc. **A240**, 354 (1957).
25. Heine V., Proc. Roy. Soc. **A240**, 361 (1957).
26. Harrison W. A., Phys. Rev. **126**, 497 (1962).
27. Wigner E., Seitz F., Phys. Rev. **43**, 807 (1933).
28. Cohen M. N., Heine V., Adv. Phys. **7**, 395 (1958).
29. Harrison W. A., Quasipotentials in Theory of Metals, N. Y., 1966 (готовится русский перевод в изд-ве «Мир»).

Полупроводниковые кристаллы.

I. Энергетические зоны, циклотронный резонанс и примесные состояния

В этой и следующей главах мы изучим зонную структуру нескольких важнейших полупроводников; затем мы рассмотрим явления, в которых существенна структура зоны вблизи ее края, а именно: циклотронный резонанс, спиновый резонанс, примесные состояния, оптические переходы, осцилляции поглощения в магнитном поле и экситоны.

Энергетические зоны

Наиболее важные полупроводниковые кристаллы имеют структуру алмаза или очень сходную с ней. Структура алмаза строится на основе гранецентрированной кубической решетки Браве [1] с базисом из двух атомов, расположенных в точках 000 и $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, как показано на рис. 14.1. Валентные зоны алмаза, кремния и германия имеют между собой много общего — у всех у них максимум энергии находится в точке $\mathbf{k}=0$. Этот максимум называют *краем зоны*. В отсутствие спина и спин-орбитального взаимодействия у названных кристаллов состояние, соответствующее краю валентной зоны, трехкратно вырождено (подобно атомным p -состояниям). Ниже будет показано, что при наличии спин-орбитального взаимодействия это шестикратно (3×2) вырожденное состояние расщепляется на четырехкратно и двукратно вырожденные состояния типа $p_{3/2}$ и $p_{1/2}$.

В основном состоянии свободного атома валентные электроны имеют конфигурацию ns^2np^2 , где $n=2, 3, 4$ для алмаза, кремния и германия соответственно. В кристалле основное состояние образуется из конфигурации $nsnp^3$. Пользуясь языком химии, можно сказать, что валентные электроны образуют направленные тетраэдрические связывающие sp^3 -орбиты вида

$$\begin{aligned} s + p_x + p_y + p_z, & \quad s + p_x - p_y - p_z, \\ s - p_x + p_y - p_z, & \quad s - p_x - p_y + p_z. \end{aligned}$$

В структуре алмаза каждый атом служит центром тетраэдра, в вершинах которого расположены ближайшие соседние атомы. Каждая из указанных орбит вытянута вдоль одной из осей тетраэдра. Соответствующие волновые функции образуют базис приводимого представления точечной группы тетраэдра $\bar{4}3m$;

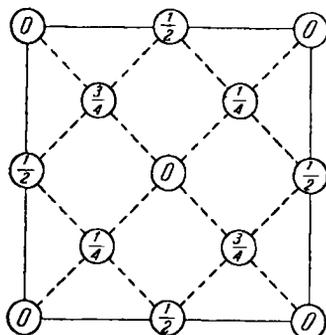


Рис. 14.1. Расположение атомов в элементарной ячейке структуры типа алмаза (проекция на грань куба).

Значения дробей указывают высоту атома над базисной плоскостью в единицах длины ребра куба. Точки типа 0 и $1/2$ образуют гранецентрированную решетку, точки $1/4$ и $3/4$ — такую же решетку, смещенную вдоль пространственной диагонали куба на четверть его длины.

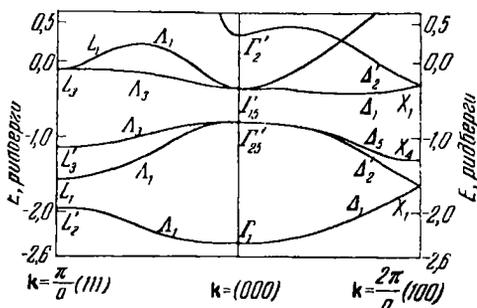


Рис. 14.2. Энергетические зоны алмаза вдоль осей [100] и [111] зоны Бриллюэна [6]. Край валентной зоны находится в точке $k=0$ и принадлежит представлению Γ'_{25} ; край зоны проводимости, видимо, лежит на оси Δ .

это представление можно разложить на единичное представление Γ_1 и векторное Γ_{15} . Принято считать, что представление Γ_1 осуществляется у дна валентной зоны (рис. 14.2) в центре зоны Бриллюэна. Состояние, соответствующее этому представлению, относится к s-типу и выражается в виде суммы перечисленных выше sp^3 -орбит. Каждый из двух атомов, расположенных в примитивной ячейке структуры алмаза, отдает один электрон в наинизшую энергетическую зону. В точках Γ , X и L (см. гл. 10) состояния в этой зоне принадлежат к s-типу.

Край валентной зоны лежит в центре зоны Бриллюэна. Соответствующие волновые функции принадлежат трехкратному представлению Γ'_{25} и преобразуются как произведения xu , uz и xz , причем координаты отсчитываются от середины прямой линии, соединяющей два атома в примитивной ячейке. Состояния, отвечающие данному представлению, можно изобразить в виде линейной комбинации p-орбит отдельных атомов, симмет-

ричной относительно инверсии с центром в середине линии, соединяющей два атома в ячейке; такая симметричная комбинация называется *связывающей*. *Антисвязывающая* комбинация волновых функций осуществляет представление Γ_{15} ; соответствующий уровень в алмазе лежит на 5,7 эв выше уровня Γ'_{25} .

Полезно рассмотреть вид волновых функций в точках Γ в приближении сильной связи (называемом также методом линейных комбинаций атомных орбит). Как уже было сказано, две взаимопроникающие гранецентрированные кубические решетки структуры алмаза смещены друг относительно друга на некоторый вектор; в координатной системе, образованной ребрами кубической элементарной ячейки (см. рис. 14.1), этот вектор смещения запишется в виде

$$\mathbf{t} = \frac{1}{4} \mathbf{a} (1, 1, 1). \quad (14.1)$$

При $\mathbf{k} = 0$ волновые функции в приближении сильной связи имеют вид

$$\Psi_j^\pm(\mathbf{x}) = (2N)^{-1/2} \sum_n [\varphi_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \pm \varphi_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{t})], \quad (14.2)$$

где \mathbf{x}_n пробегает все узлы одной из гранецентрированных кубических решеток; φ_j — атомные функции, или функции Ванье, $j = s, p_x, p_y, p_z$. Знак \pm указывает на существование двух независимых способов, которыми можно скомбинировать атомные функции двух решеток. Функции в приближении сильной связи нельзя считать хорошим приближением для действительных волновых функций, но они позволяют судить о свойствах симметрии точных решений. Исходя из этих свойств, легко показать, что функция Ψ_s^+ осуществляет представление Γ_1 , а функции Ψ_s^- , $\Psi_{x,y,z}^-$ и $\Psi_{x,y,z}^+$ — соответственно представления Γ'_2 , Γ'_{25} и Γ_{15} .

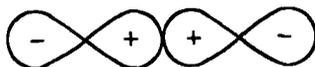
Можно качественно понять некоторые особенности зонной структуры алмаза, рассматривая энергетические зоны в модели свободных электронов в гранецентрированной кубической решетке Браве (см. рис. 10.8). Мы исключим из рассмотрения электроны оболочки $1s^2$, поскольку они находятся в узких низколежащих зонах Γ_1 и Γ'_2 . Чтобы получить волновую функцию состояния, соответствующего нижней точке Γ_1 на рис. 10.8, нужно в волновой функции (14.2) взять для каждой решетки $2s$ -функции и выбрать знак плюс; при этом имеем

$$\Psi(\Gamma_1) = (2N)^{-1/2} \sum_n [\varphi_s(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) + \varphi_s(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{t})]; \quad (14.3)$$

здесь x_n пробегает все узлы любой из гранецентрированных кубических решеток. Такая комбинация, как было сказано выше, называется связывающей. Пока нет другого удовлетворительного способа построения низколежащего состояния Γ_1 .

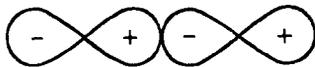
Если исходить из модели свободных электронов и располагать состояния, соответствующие точке Γ , по их энергии, то следующими после состояния Γ_1 будут восемь состояний, соответствующих одному и тому же значению энергии и разным значениям вектора обратной решетки: $\mathbf{G} = 2\pi/a (\pm 1; \pm 1; \pm 1)$. Эти состояния принадлежат четырем различным представлениям группы куба. В кристалле восьмикратное вырождение снимается, и получаются два трехкратно вырожденных уровня Γ'_{25} и Γ_{15} и два невырожденных уровня Γ_1 и Γ'_2 . Волновая функция состояния Γ_1 должна строиться из $3s$ -орбит и, следовательно, этому состоянию будет соответствовать весьма большая энергия.

Следует ожидать, что уровень Γ'_{25} лежит ниже уровня Γ_{15} . Для Γ'_{25} расположение p -орбит вдоль кратчайшей линии, соединяющей два атома в ячейке, схематически можно представить в виде



Связывающие p -орбиты

Эта конфигурация четна при инверсии относительно середины линии. Для Γ_{15} конфигурация орбит должна быть нечетной относительно инверсии, т. е. иметь вид



Антисвязывающие p -орбиты

Соответствующая волновая функция должна содержать фурье-компоненты с волновыми векторами, вдвое большими, чем в случае Γ'_{25} . Это качественное рассмотрение позволяет предположить, что уровень Γ'_{25} лежит ниже Γ_{15} ; так, по-видимому, и обстоит дело в действительности во всех кристаллах со структурой алмаза и цинковой обманки.

Руководствуясь теми же соображениями, нельзя определить положение антисвязывающего s -уровня для Γ'_2 . В алмазе и кремнии $\epsilon(\Gamma_{15}) < \epsilon(\Gamma'_2)$; в более тяжелых элементах порядок уровней оказывается обратным, видимо, из-за того, что большой

потенциал ионного остова понижает s-уровень относительно p-уровней.

Структура края валентной зоны. В кристаллах типа алмаза краю валентной зоны соответствует состояние с трехкратным орбитальным вырождением; если принять во внимание спин, то вырождение оказывается шестикратным. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает вырождение, расщепляя p-уровни на $p_{3/2}$ - и $p_{1/2}$ -уровни. В алмазе спин-орбитальное расщепление Δ оценивается в 0,006 эв (табл. 14.1), что значительно

Таблица 14.1

Характеристика энергетических зон некоторых полупроводниковых кристаллов *)

Характеристики зонной структуры	Алмаз	Si	Ge	InSb
Минимальная ширина запрещенной зоны E_g , эв	5,33	1,14	0,744	0,23
Расстояние между зонами по вертикали при $k = 0$, эв		(2,5)	0,898	$0,23 \cdot 10^{-4}$
Ширина валентной зоны, эв	(20)	17	7,0	
Спин-орбитальное расщепление валентной зоны Δ , эв	0,006	0,04	0,29	(0,9)
m_l/m на краю зоны проводимости . .		0,98	1,64	0,014
m_t/m на краю зоны проводимости . .		0,19	0,082	0,014
Параметры края валентной зоны				
		$\begin{cases} 2mA/\hbar^2 \\ 2m B /\hbar^2 \\ 2m C /\hbar^2 \end{cases}$	$\begin{cases} -4,0 \\ 1,1 \\ 4,1 \end{cases}$	$\begin{cases} -13,1 \\ 8,3 \\ 12,5 \end{cases}$

*) Все характеристики получены при гелиевой температуре, за исключением данных о минимальной ширине запрещенной зоны в алмазе, определенных при комнатной температуре.

меньше ширины запрещенной зоны, равной 5,3 эв. При переходе к элементам с большими атомными номерами спин-орбитальное взаимодействие значительно увеличивается, тогда как ширина запрещенной зоны может уменьшаться. Например, в InSb спин-орбитальное расщепление составляет 0,9 эв, а ширина запрещенной зоны равна 0,23 эв.

Таким образом, спин-орбитальное расщепление может превышать энергетическое расстояние между зонами; в тяжелых элементах это расщепление является одним из основных факторов, определяющих ширину запрещенной зоны. Даже в ал-

мазе расщепление играет существенную роль в экспериментах с дырками, если эффективная температура последних не превышает 50° К. Однако в математическом отношении удобнее сначала развить $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теорию возмущений для края валентной зоны, пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, а затем учесть и его.

Мы произвольно выберем базис представления Γ'_{25} при $\mathbf{k}=0$, предположив, что три вырожденных орбитальных состояния преобразуются следующим образом:

$$\varepsilon'_1 \sim yz, \quad \varepsilon'_2 \sim zx, \quad \varepsilon'_3 \sim xy. \quad (14.4)$$

Во втором порядке матричные элементы энергии возмущения имеют вид [2]

$$\langle \varepsilon'_r | H'' | \varepsilon'_s \rangle = \frac{1}{m^2} \sum_{\delta} \frac{\langle r | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | \delta \rangle \langle \delta | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | s \rangle}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\delta}}, \quad (14.5)$$

где r, s принимают значения 1, 2, 3, а суммирование ведется по всем состояниям с $\mathbf{k}=0$, за исключением рассматриваемых нами состояний на краю валентной зоны. Зависимость матричных элементов $\langle r | H'' | s \rangle$ от компонент вектора \mathbf{k} находят, положив все энергетические знаменатели в правой части (14.5) равными друг другу. Тогда из условия полноты следует, что

$$\langle r | H'' | s \rangle \sim \langle r | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})^2 | s \rangle. \quad (14.6)$$

Используя (14.4) и вычисляя производные, получим

$$\langle 1 | H'' | 2 \rangle = 2k_x k_y \langle 1 | p_y p_x | 2 \rangle \quad (14.7)$$

и аналогичные выражения для других матричных элементов.

Секулярное уравнение будет иметь вид

$$\begin{vmatrix} D_x - \lambda & Nk_x k_y & Nk_x k_z \\ Nk_x k_y & D_y - \lambda & Nk_y k_z \\ Nk_x k_z & Nk_y k_z & D_z - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (14.8)$$

где

$$D_x = Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2), \quad D_y = Lk_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2), \\ D_z = Lk_z^2 + M(k_x^2 + k_y^2).$$

Кубическая симметрия кристалла позволяет нам выразить все коэффициенты через три постоянные L, M, N . Собственные значения энергии определяются формулой $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(0) + k^2/2m + \lambda$. Выражения для L, M, N , упрощенные из соображений симметрии, приведены в работе Дрессельхауза, Кипа и Киттеля [3].

Чтобы учесть спин-орбитальные эффекты, возьмем в качестве базиса шесть функций $\epsilon'_1\alpha$, $\epsilon'_2\alpha$, $\epsilon'_3\alpha$, $\epsilon'_1\beta$, $\epsilon'_2\beta$, $\epsilon'_3\beta$, где α и β — спинные функции. Учтем в операторе возмущения спин-орбитальное взаимодействие в виде

$$H_{so} = \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V) \cdot \mathbf{p}, \quad (14.9)$$

и отбросим член, который получается при замене \mathbf{p} в (14.9) на \mathbf{k} . Предположим, что мы переходим от указанного базиса к такому, в котором величины J , m_J диагональны; здесь \mathbf{J} — оператор полного момента количества движения. Тогда в новом (6×6)-секулярном уравнении учет спин-орбитального взаимодействия приведет просто к вычитанию величины расщепления Δ из двух диагональных членов, соответствующих состояниям $|1/2; 1/2\rangle$ и $|1/2; -1/2\rangle$.

Если мы ограничимся такими энергиями, что $k^2/2m\Delta \ll 1$, то (6×6)-секулярное уравнение будет иметь приближенные собственные значения¹⁾

$$\epsilon(\mathbf{k}) = Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_x^2k_z^2)]^{1/2}, \quad (14.10)$$

$$\epsilon(\mathbf{k}) = -\Delta + Ak^2. \quad (14.11)$$

Имеются, таким образом, три корня, определяемые (14.10) и (14.11); каждый из корней является двойным, как этого требует инвариантность гамильтониана относительно обращения времени и пространственной инверсии. При $\mathbf{k}=0$ решения (14.10) отвечают четырехкратно вырожденному состоянию, которое принадлежит представлению Γ_8 группы куба; это представление может быть осуществлено атомными $p_{3/2}$ -функциями каждого атома. Решение (14.11) при $\mathbf{k}=0$ отвечает двукратно вырожденному состоянию, которое принадлежит представлению Γ_7 ; последнее может быть реализовано атомными $p_{1/2}$ -функциями. Зона Γ_7 называется отщепленной зоной и лежит энергетически ниже, чем зона Γ_8 . Наличие зоны Γ_7 впервые было установлено из анализа экспериментов по оптическому поглощению в германии p -типа. Значения величин A , B и C , определенными методом циклотронного резонанса, приведены в табл. 14.1. Запись (14.10) в явном виде будет приведена в конце этой главы.

Алмаз. Обстоятельный теоретический расчет зонной структуры алмаза приведен в работах [5, 6]. Найденные результаты показаны на рис. 14.2. Краю валентной зоны отвечает точка Γ'_{25} . Край зоны проводимости лежит, по-видимому, на оси Δ ; элек-

¹⁾ Решения, справедливые в более широкой области значений \mathbf{k} , были получены в работе [4].

тронные энергетические поверхности имеют вид шести эквивалентных сфероидов, по одному вдоль каждой оси типа [100]. Вычисленная ширина запрещенной зоны, равная 5,4 эв, хорошо согласуется с наблюдаемым значением 5,33 эв. Из эксперимента известно, что края зон не прямые, т. е. края валентной зоны и

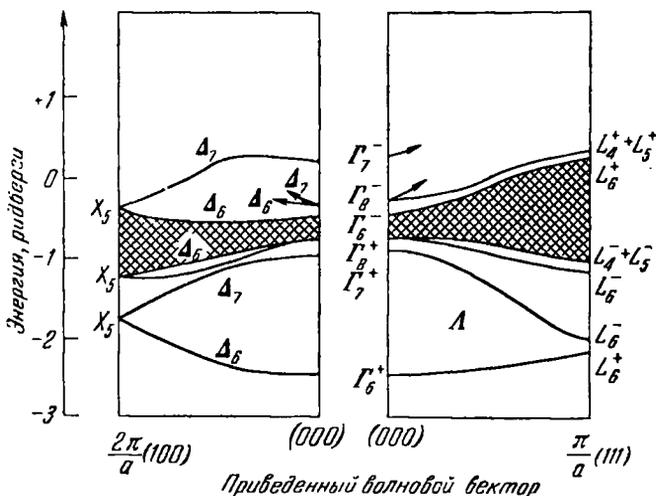


Рис. 14.3. Схематическое изображение энергетических зон алмаза с учетом спин-орбитальных эффектов [5].

зоны проводимости соединяются отличным от нуля вектором k . Опыты по циклотронному резонансу в алмазе p -типа дают $m^* \approx 0,7 m$ и $2,2 m$ соответственно для легких и тяжелых дырок на краю зоны и $m^* \approx 1,06 m$ для зоны, отщепленной в результате спин-орбитального взаимодействия. Расщепление, вызванное спин-орбитальным взаимодействием, показано на рис. 14.3.

Кремний. Энергетические зоны в кремнии без учета спин-орбитального взаимодействия изображены на рис. 14.4. Зонная структура кремния аналогична зонной структуре алмаза: край валентной зоны принадлежит представлению Γ'_{25} , а край зоны проводимости — представлению Δ_1 ; он находится в некоторой неособой точке на прямой, соединяющей точки Γ и X . Ряд данных указывает на то, что минимум зоны проводимости лежит в точке $2\pi/a(0,86; 0; 0)$; имеется шесть эквивалентных минимумов — по одному на каждое направление ребер куба. Поперечная и продольная эффективные массы имеют значения

$$m_t = 0,19 m, \quad m_l = 0,98 m.$$

Минимальная ширина запрещенной зоны составляет 1,14 эв; на диаграмме энергетических зон в k -пространстве соответствующий отрезок расположен не вертикально. В центре зоны Бриллюэна расстояние между точками Γ_{15} и Γ'_{25} составляет, по-видимому, около 2,5 эв. Значения констант валентной зоны A , B и C ,

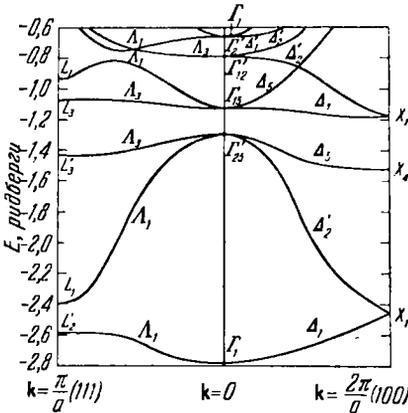


Рис. 14.4. Структура энергетических зон кремния [7, 8].

Спин-орбитальное взаимодействие здесь не учитывается.

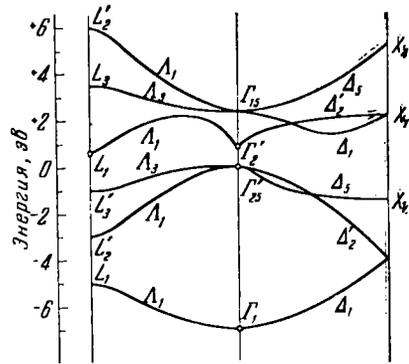


Рис. 14.5. Энергетические зоны германия вдоль осей [100] и [111] (согласно экспериментальным данным и расчетам Германа [5]).

Спин-орбитальное взаимодействие не учитывается. Уровни, полученные из эксперимента, обозначены кружками.

вычисленные Клейнманом и Филлипсом [7], находятся в прекрасном согласии со значениями, полученными из опытов по циклотронному резонансу.

Германий. Зонная структура без спин-орбитального взаимодействия показана на рис. 14.5. Край валентной зоны находится в точке Γ'_{25} ; спин-орбитальное расщепление составляет 0,29 эв. Минимумы зоны проводимости лежат в направлениях [111] на границе зоны Бриллюэна, т. е. край зоны проводимости находится в точке L и считается, что он соответствует представлению L_1 . Эффективная масса электронов на вытянутых сфероидальных энергетических поверхностях резко анизотропна: $m_l = 1,64 m$, $m_t = 0,082 m$. В состоянии Γ'_2 при $k=0$ эффективная масса изотропна и $m^* = 0,036 m$. Это состояние обычно не занято, но можно определить эффективную массу электронов по расщеплению линий поглощения в магнитном поле. Основное различие, появляющееся при переходе от кремния к германию, состоит

в том, что в кремнии низшим состоянием в зоне проводимости при $k=0$ является вырожденное состояние Γ_{15} , а в германии — невырожденное состояние Γ'_2 . В сером олове (олово расположено в периодической таблице после германия) состояние Γ'_2 , по-видимому, остается ниже Γ_{15} .

Антимонид индия. Кристаллы InSb и цинковой обманки имеют одинаковую структуру, которая существенно отличается от структуры алмаза. Можно считать, что кристаллическая решетка алмаза состоит из двух одинаковых взаимопроникающих гранцентрированных кубических решеток, тогда как в InSb одна из решеток содержит атомы индия, а другая — атомы сурьмы. Их валентности равны 3 и 5, так что InSb служит примером соединения типа $A^{III}B^V$. Симметрия кристалла остается той же, что и у алмаза, но центра симметрии уже нет. Поэтому теперь мы уже не можем говорить, что при заданном k энергетические уровни остаются неизменными, если подвергнуть волновые функции операции комплексного сопряжения. Оператор обращения времени K по-прежнему коммутирует с гамильтонианом, так что уровни $\epsilon_{k\lambda}$ и $\epsilon_{-k\lambda}$ совпадают. В зонной структуре возникает ряд изменений по сравнению с соответствующими кристаллами типа $A^{IV}B^{IV}$, так как среди элементов симметрии теперь уже нет центра симметрии. По этой причине появляется компонента потенциального поля кристалла, антисимметричная относительно точки, лежащей посередине между двумя атомами примитивной ячейки.

Можно ожидать, что в кристаллах $A^{III}B^V$, где низшее состояние в зоне проводимости при $k=0$ принадлежит представлению Γ_{15} , наличие антисимметричного потенциала вызовет «перемешивание» представления Γ_{15} и представления Γ'_{25} , которое в отсутствие антисимметричного потенциала соответствовало бы краю валентной зоны¹⁾. Если указанные представления вырождены (как в случае свободных электронов), то наличие антисимметричного потенциала приведет к расщеплению соответствующих уровней; если же уровни и так расщеплены, то антисимметричный потенциал вызовет увеличение этого расщепления. В VN вычисленное расстояние между зонами при $k=0$ оказалось равным примерно 10 эв [8], т. е. почти вдвое большей величине, чем у алмаза. Отметим, что в AlP измеренная ширина запрещенной зоны составляет 3,0 эв, а в кремнии она равна 1,1 эв. В InSb и сером олове зона проводимости при

¹⁾ Другими словами, волновые функции, осуществляющие одно из этих представлений, будут линейными комбинациями функций, осуществляющих другое представление. (Прим. перев.)

$k=0$ принадлежит представлению Γ'_2 ; наличие антисимметричного потенциала увеличивает ширину запрещенной зоны у InSb до 0,23 эв (у серого олова всего лишь 0,07 эв). В обоих этих кристаллах край зоны проводимости находится в точке $k=0$ ¹⁾.

Спин-орбитальное расщепление Δ края валентной зоны в InSb считается равным 0,9 эв, что примерно в четыре раза больше расстояния между зонами. В этой ситуации не имеет смысла рассматривать задачу, пренебрегая спином. Если учесть спин, то край валентной зоны будет принадлежать четырехкратному представлению Γ_8 группы куба, а отщепленная зона — представлению Γ_7 . Край зоны проводимости может принадлежать представлению Γ_6 или Γ_7 ; оба соответствуют двукратно вырожденным уровням.

Применяя $k \cdot p$ -теорию возмущений (в первом порядке по k), мы не получим вклада в энергию для любого из этих двукратных представлений. Это следует из того, что вектор p преобразуется так же, как векторное представление Γ_V , а в прямое произведение $\Gamma_V \times \Gamma_6$ не входит Γ_6 ; аналогично, в прямое произведение $\Gamma_V \times \Gamma_7$ не входит Γ_7 . Таким образом, в первом порядке матричные элементы тождественно равны нулю, т. е. $k \cdot \langle \Gamma_6 | p | \Gamma_6 \rangle = 0$, $k \cdot \langle \Gamma_7 | p | \Gamma_7 \rangle = 0$. Во втором порядке вклад в энергию не равен нулю, но вырождение в этом порядке не снимается. В третьем порядке теории возмущений мы получаем расщепление уровней Γ_6 и Γ_7 ; исключение составляет тот случай, когда вектор k имеет направление [100] или [111], т. е.

$$\varepsilon(k) = C_0 k^2 \pm C_1 [k^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2) - 9k_x^2 k_y^2 k_z^2]^{1/2}. \quad (14.12)$$

Из опытов по циклотронному резонансу известно, что

$$m^* = \frac{1}{2C_0} = 0,014m.$$

В первом порядке по k четырехкратное представление Γ_8 дает вклад в энергию, поскольку

$$\Gamma_V \times \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8,$$

т. е. прямое произведение $\Gamma_V \times \Gamma_8$ содержит Γ_8 . Поэтому в первом порядке будут существовать матричные элементы, отличные от нуля, т. е. $k \cdot \langle \Gamma_8 | p | \Gamma_8 \rangle \neq 0$.

В непосредственной близости от точки $k=0$ четыре зоны вблизи края в первом порядке по k можно описать следующим образом:

$$\varepsilon(k) = \pm C \{ k^2 \pm [3(k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)]^{1/2} \}^{1/2}. \quad (14.13)$$

¹⁾ Подробное теоретическое рассмотрение зонной структуры InSb см. в работах Дрессельхауза [9] и Кэйна [10].

Здесь знаки плюс и минус выбираются независимо, что и дает четыре зоны. Расщепление уровней показано на рис. 14.6. Постоянная C очень мала, и при увеличении вектора \mathbf{k} обычные квадратичные члены (как и в (14.10)) начинают вскоре преобладать над линейными. Члены с C слегка смещают край зоны из точки $\mathbf{k}=0$; есть основания полагать, что в случае InSb появляется «гнездо», образуемое краями зон и лежащее в направлении $[111]$ на расстоянии, равном 0,003 расстояния от центра зоны Бриллюэна до ее границы. При этом энергия в точке максимума на 10^{-4} эв превышает энергию при $\mathbf{k}=0$. Для дырок с энергиями, значительно большими 10^{-4} эв, валентная зона в InSb остается такой же, как в германии.

Циклотронный и спиновый резонансы в полупроводниках (с учетом спин-орбитального взаимодействия). Рассмотрим край зоны проводимости в кристалле ромбической системы и предположим, что зона имеет только двукратное вырождение, связанное с инвариантностью относительно обращения времени. Пусть также кристалл обладает центром симметрии. В отсутствие магнитного поля получим для энергии во втором порядке по \mathbf{k}

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum D_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \quad (14.14)$$

$(\alpha, \beta = x, y, z).$

При наличии магнитного поля двухкомпонентное эффективное волновое уравнение Ванье (см. гл. 9) можно записать, рассматривая $\mathbf{k} = \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$ как оператор, в виде

$$\left[\sum D_{\alpha\beta} \left(p_\alpha - \frac{e}{c} A_\alpha \right) \left(p_\beta - \frac{e}{c} A_\beta \right) - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H} \right] \psi(\mathbf{x}, s) = \varepsilon \psi(\mathbf{x}, s), \quad (14.15)$$

где s — спиновая координата; оператор спинового магнитного момента записан в виде $\mu_B \boldsymbol{\sigma}$.

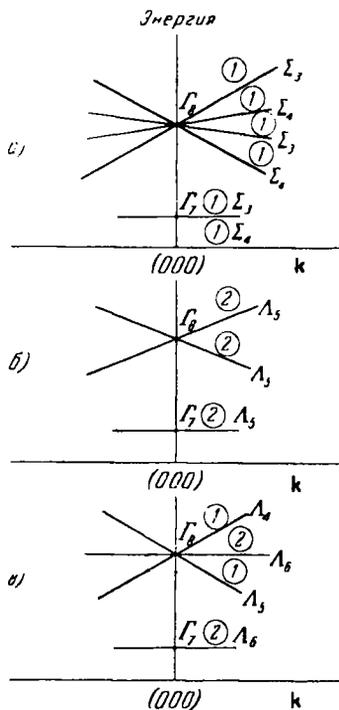


Рис. 14.6. Зависимость энергии от волнового вектора в антимониде индия.

Показано в первом приближении спин-орбитальное расщепление уровня Γ_{25}' в направлениях $[110]$ (а), $[100]$ (б) и $[111]$ (в). Цифры в кружках указывают кратность вырождения соответствующих состояний.

При использовании выражений вида (14.15) обычно неявно предполагают, что компоненты \mathbf{k} коммутируют. В отсутствие магнитного поля это действительно так, т. е.

$$[k_\alpha, k_\beta] = [p_\alpha, p_\beta] = 0, \quad (14.16)$$

но при наличии магнитного поля в коммутаторы для компонент \mathbf{k} войдут величины $[p_\alpha, A_\beta]$, вообще говоря, не равные нулю. При калибровке $\mathbf{A} = H(0, x, 0)$ имеем

$$[k_x, k_z] = 0, \quad [k_y, k_z] = 0, \quad (14.17)$$

$$[k_x, k_y] = \frac{eH}{c} [x, p_x] = i \frac{eH}{c}. \quad (14.18)$$

Поэтому нам нужно записать (14.14) в таком виде, который позволил бы учесть возможный вклад от антисимметричной формы $[k_x, k_y]$. Для этого возьмем (14.14) в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum (D_{\alpha\beta}^S \{k_\alpha, k_\beta\} + D_{\alpha\beta}^A [k_\alpha, k_\beta]), \quad (14.19)$$

где при суммировании каждая пара $\alpha\beta$ берется только один раз, т. е. если учтено $\alpha\beta$, то $\beta\alpha$ учитывать уже не нужно. Здесь

$$\{k_\alpha, k_\beta\} = k_\alpha k_\beta + k_\beta k_\alpha, \quad (14.20)$$

а $D_{\alpha\beta}^S$ и $D_{\alpha\beta}^A$ — соответственно симметричные и антисимметричные коэффициенты. В отсутствие магнитного поля вклад в (14.19) вносит только симметричный член, так как в этом случае $[k_\alpha, k_\beta] = 0$.

Коэффициенты $D_{\alpha\beta}$ получаются из $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теории возмущений в виде

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum'_\delta \frac{\langle \gamma | p_\alpha | \delta \rangle \langle \delta | p_\beta | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta} \equiv \bullet \\ &\equiv \frac{1}{2m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \langle \gamma | p_\alpha \frac{1}{\varepsilon_\gamma - H_0} p_\beta | \gamma \rangle, \end{aligned} \quad (14.21)$$

где γ означает рассматриваемое состояние при $\mathbf{k} = 0$. Тогда для $D_{\alpha\beta}^S$ и $D_{\alpha\beta}^A$ находим

$$D_{\alpha\beta}^S = \frac{1}{2} (D_{\alpha\beta} + D_{\beta\alpha}), \quad D_{\alpha\beta}^A = \frac{1}{2} (D_{\alpha\beta} - D_{\beta\alpha}), \quad (14.22)$$

$$D_{\alpha\beta}^A = \frac{1}{4m^2} \sum'_\delta \frac{\langle \gamma | p_\alpha | \delta \rangle \langle \delta | p_\beta | \gamma \rangle - \langle \gamma | p_\beta | \delta \rangle \langle \delta | p_\alpha | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta} = -D_{\beta\alpha}^A. \quad (14.23)$$

При нашей калибровке в системе координат с осями вдоль осей кристалла имеем

$$D_{\alpha\beta}^S = D_{\alpha\alpha} \delta_{\alpha\beta} \quad (14.24)$$

и, используя (14.18), для полного антисимметричного вклада в $\varepsilon(\mathbf{k})$, получим

$$D_{xy}^A [k_x, k_y] = D_{xy}^A \frac{ie}{c} H. \quad (14.25)$$

Таким образом,

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = D_{\alpha\alpha} k_\alpha k_\alpha + i D_{xy}^A \frac{e}{c} H - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}. \quad (14.26)$$

Теперь выразим D_{xy}^A через компоненту L_z орбитального момента количества движения.

В нулевом магнитном поле уравнение движения (x -компонента) имеет вид

$$i\dot{x} = [x, H] = i \left(\frac{1}{m} p_x + \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V)_x \right) \equiv i \frac{\Pi_x}{m}. \quad (14.27)$$

Член с $(\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V)_x$ возникает из-за спин-орбитального члена в гамильтониане

$$H_{so} = \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V) \cdot \mathbf{p}, \quad (14.28)$$

где $V(\mathbf{x})$ есть периодический потенциал внутрикристаллического поля; составив коммутатор $[x, H_{so}]$, получим

$$[x, H_{so}] = \frac{i}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V)_x. \quad (14.29)$$

Оператор Π определяется равенством (14.27), совпадающим с (9.29); в большинстве случаев член с $\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V$ является лишь малой поправкой к члену с \mathbf{p} . При наличии спин-орбитального взаимодействия вектор Π обладает в сущности теми же свойствами, что и \mathbf{p} в отсутствие этого взаимодействия.

Запишем теперь (14.27) для нулевого магнитного поля в представлении, в котором гамильтониан H диагонален

$$\frac{i}{m} \langle \gamma | \Pi_x | \delta \rangle = \langle \gamma | x | \delta \rangle \varepsilon_\delta - \varepsilon_\gamma \langle \gamma | x | \delta \rangle. \quad (14.30)$$

Если пренебречь различием между \mathbf{p} и Π , то

$$\begin{aligned} \sum'_\delta \frac{\langle \gamma | p_\alpha | \delta \rangle \langle \delta | p_\beta | \gamma \rangle - \langle \gamma | p_\beta | \delta \rangle \langle \delta | p_\alpha | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta} &= \\ &= im \sum'_\delta (\langle \gamma | x_\alpha | \delta \rangle \langle \delta | p_\beta | \gamma \rangle - \\ &- \langle \gamma | x_\beta | \delta \rangle \langle \delta | p_\alpha | \gamma \rangle) = im \langle \gamma | L_{\alpha\beta} | \gamma \rangle. \end{aligned} \quad (14.31)$$

Здесь мы воспользовались соотношением $\langle 0 | x | 0 \rangle = 0$, которое при $\mathbf{k} = 0$ следует из соображений четности, если кристалл

обладает центром симметрии. Если $\alpha \equiv x$, $\beta \equiv y$, то L_z в (14.31) есть компонента орбитального момента количества движения \mathbf{L} .

Из (14.23) и (14.31) имеем

$$iD_{xy}^A = -\frac{1}{2m} \langle \gamma | L_z | \gamma \rangle. \quad (14.32)$$

Если $|C\gamma\rangle$ есть состояние, сопряженное $|\gamma\rangle$ в смысле (9.44), то

$$\begin{aligned} \langle C\gamma | L_z | C\gamma \rangle &= \langle \gamma | C^{-1} L_z C | \gamma \rangle = \\ &= -\langle \gamma | L_z C^{-1} C | \gamma \rangle = -\langle \gamma | L_z | \gamma \rangle, \end{aligned} \quad (14.33)$$

так как, согласно (9.135), $CL_z = -L_z$, $C^{-1}L_z = -L_z$. Поэтому можно написать

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = D_{\alpha\alpha} k_\alpha k_\alpha - \frac{e}{2mc} \langle \gamma | L_z | \gamma \rangle \sigma_z H - \mu_B \sigma_z H, \quad (14.34)$$

поскольку в состояниях γ и $C\gamma$ спины противоположны. Таким образом,

$$\boxed{\varepsilon(\mathbf{k}) = D_{\alpha\alpha} k_\alpha k_\alpha - \mu^* \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}.} \quad (14.35)$$

Здесь аномальный магнитный момент μ^* определяется соотношением

$$\begin{aligned} \frac{\mu^*}{\mu_B} &= \langle \gamma | L_z | \gamma \rangle + 1 = 1 + \\ &+ \frac{1}{im} \sum'_\delta \frac{\langle \gamma | p_x | \delta \rangle \langle \delta | p_y | \gamma \rangle - \langle \gamma | p_y | \delta \rangle \langle \delta | p_x | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta}, \end{aligned} \quad (14.36)$$

$$\frac{\mu^*}{\mu_B} = 1 + \frac{1}{2im} \text{Im} \sum'_\delta \frac{\langle \gamma | p_x | \delta \rangle \langle \delta | p_y | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta}, \quad (14.37)$$

где символ Im означает мнимую часть соответствующего выражения; мы использовали здесь эрмитовость оператора \mathbf{p} . Члены $D_{\alpha\alpha} k_\alpha k_\alpha$ в (14.35) ответственны за расщепление, наблюдаемое в циклотронном резонансе; член $-\mu^* \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}$ — за расщепление, наблюдаемое в спиновом резонансе.

Рассмотрим теперь аномальный магнитный момент для частной модели, вполне типичной для многих полупроводников. В этой модели мы определим g -фактор и магнитный момент в состоянии $|0\gamma\rangle$, предполагая, что оно относится к состояниям s -типа, соответствует краю зоны проводимости и его спин направлен вдоль оси z . Энергия этого состояния выше края валентной зоны (уровень $p_{3/2}$) на E_g . Край валентной зоны тоже относится к точке $\mathbf{k}=0$; под этим состоянием на расстоянии Δ лежит уровень $p_{1/2}$, отщепленный в результате спин-орбитального

взаимодействия. Предположим, что взаимодействие существует только между этими зонами. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия энергия Δ равна нулю, и тогда матричный элемент $\langle 0|L_z|0\rangle$ тоже обращается в нуль, поскольку представление можно выбрать так, что для любого состояния δ в данном представлении либо $\langle \psi|p_x|\delta\rangle=0$, либо $\langle \psi|p_y|\delta\rangle=0$. Чтобы убедиться в этом, достаточно положить $\delta=x, y, z$.

Состояния $|J; m_J\rangle$ схематически можно представить в виде

$$\left. \begin{aligned} \left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle &= 2^{-1/2}(x + iy)\alpha, \\ \left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle &= 2^{-1/2}(x - iy)\beta, \\ \left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle &= 3^{-1/2}[z\alpha - (x + iy)\beta], \\ \left| \frac{3}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle &= 6^{-1/2}[2z\alpha + (x + iy)\beta], \\ \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= 6^{-1/2}[2z\beta - (x - iy)\alpha], \\ \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= 3^{-1/2}[z\beta + (x - iy)\alpha]. \end{aligned} \right\} \quad (14.38)$$

Фазы этих состояний удовлетворяют соотношению $K|J; m_J\rangle = |J; -m_J\rangle$, где $K = -i\sigma_y K_0$ — кramerсовский оператор обращения времени. Отметим, что они отличны от фаз, которые получаются при неоднократном применении оператора J . Далее,

$$\left. \begin{aligned} p_x \left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle &= -i2^{-1/2}\alpha, \\ p_x \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= -i6^{-1/2}\beta, \\ p_x \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= i6^{-1/2}\alpha, \\ p_x \left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle &= -i2^{-1/2}\beta, \\ p_y \left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle &= 2^{-1/2}\alpha, \\ p_y \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= 6^{-1/2}\beta, \\ p_y \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= 6^{-1/2}\alpha, \\ p_y \left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle &= -2^{-1/2}\beta. \end{aligned} \right\} \quad (14.39)$$

Рассматривая соответствующие матричные элементы с состояниями $\langle \gamma |$, мы видим, что вклад в $\langle \gamma | L_z | \gamma \rangle$, вносимый состоянием с $J=3/2$, равен $-2/3mE_g$. Вклад, вносимый состоянием с $J=1/2$, найдем, используя равенства

$$\left. \begin{aligned} p_x \left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle &= i3^{-1/2}\beta, & p_y \left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle &= -3^{-1/2}\beta, \\ p_x \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= -i3^{-1/2}\alpha, & p_y \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= -3^{-1/2}\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (14.40)$$

Отсюда вклад от состояний с $J=1/2$ равен $2/3m(E_g + \Delta)$. Таким образом,

$$\langle \gamma | L_z | \mu \rangle = \frac{2}{3m} \left(\frac{1}{E_g + \Delta} - \frac{1}{E_g} \right) |\langle 0 | p_x | X \rangle|^2, \quad (14.41)$$

где X символически обозначает состояние $\chi\alpha$ в $(x, y, z; \alpha, \beta)$ -представлении состояния, соответствующего краю валентной зоны.

При $m^* \ll m$ тензор эффективной массы для края зоны проводимости дается соотношением

$$\begin{aligned} \frac{m}{m^*} &\approx \frac{2}{m} \sum_{\delta} \frac{|\langle \gamma | p_x | \delta \rangle|^2}{\varepsilon_{\gamma} - \varepsilon_{\delta}} = \\ &= \frac{2}{m} \left[\frac{2}{3E_g} + \frac{1}{3(E_g + \Delta)} \right] |\langle 0 | p_x | X \rangle|^2; \end{aligned} \quad (14.42)$$

матричные элементы здесь те же, что и в (14.41). Таким образом, мы получаем для $m^* \ll m$ соотношение

$$\langle 0 | L_z | 0 \rangle \approx \frac{m}{m^*} \left(\frac{\Delta}{3E_g + 2\Delta} \right). \quad (14.43)$$

Для антимонида индия $m^* \approx (1/70)m$, $E_g \approx 0,2$ эв, $\Delta \approx 0,9$ эв, так что $\langle 0 | L_z | 0 \rangle \approx 25$. В германии и кремнии орбитальные моменты значительно меньше.

Для электронов проводимости g -фактор при спиновом резонансе определяется выражением

$$g = \frac{2\mu^*}{\mu_B} \approx -\frac{m}{m^*} \left(\frac{2\Delta}{3E_g + 2\Delta} \right) + 2. \quad (14.44)$$

В случае InSb эта формула приводит к численному значению $g \approx -50$, что хорошо согласуется с экспериментом. При вычислении g -фактора эффективный гамилтониан берется в виде

$$H = \frac{1}{2m^*} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \mu^* \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}. \quad (14.45)$$

Из известных в настоящее время кристаллов наиболее узкую запрещенную зону имеет $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [11]. У этого кристалла при

$x=0,136$ расстояние между валентной зоной и зоной проводимости, по-видимому, не превышает $0,006 \text{ \AA}$, эффективная масса $m^* \leq 0,0004m$ и $g \geq 2500$ (у дна зоны проводимости). Малая величина эффективной массы и большое значение g -фактора являются, согласно $k \cdot p$ -теории возмущений, прямым следствием малой ширины запрещенной зоны.

Тщательное и подробное изучение g -фактора электронов проводимости было проведено Яфетом [12]. Метод, который привел нас к формуле (14.35), был развит Латтинджером [13] для более сложной задачи, а именно для изучения поведения электронов, находящихся вблизи края зоны $p_{3/2}$, в магнитном поле (при этом рассматривались полупроводники типа алмаза). Он показал, что при наличии магнитного поля можно записать гамильтониан, ограничиваясь членами, квадратичными по k , в виде

$$H = \beta_1 k_\alpha k_\alpha + \beta_2 k_\alpha k_\alpha J_\alpha J_\alpha + 4\beta_3 (\{k_x, k_y\} \{J_x, J_y\} + \{k_y, k_z\} \{J_y, J_z\} + \{k_z, k_x\} \{J_z, J_x\}) + \beta_4 H_\alpha J_\alpha + \beta_5 H_\alpha J_\alpha J_\alpha J_\alpha, \quad (14.46)$$

где J_x, J_y, J_z — 4×4 -матрицы, удовлетворяющие соотношению $\mathbf{J} \times \mathbf{J} = i\mathbf{J}$. Скобки $\{ \}$ в (14.46), как обычно, означают антикоммутатор.

Край валентной зоны при наличии спин-орбитального взаимодействия. Мы хотим теперь установить явный вид выражения для энергии (14.10) вблизи края валентной зоны Γ_8 кристалла со структурой алмаза. В отсутствие магнитного поля гамильтониан во втором порядке по k имеет, согласно (14.46), вид 4×4 -матрицы, т. е.

$$H = \beta_1 k^2 + \beta_2 (k_x^2 J_x^2 + k_y^2 J_y^2 + k_z^2 J_z^2) + 4\beta_3 (\{k_x, k_y\} \{J_x, J_y\} + \{k_y, k_z\} \{J_y, J_z\} + \{k_z, k_x\} \{J_z, J_x\}). \quad (14.47)$$

Здесь \mathbf{J} есть 4×4 -матрица, удовлетворяющая перестановочным соотношениям для момента импульса $\mathbf{J} \times \mathbf{J} = i\mathbf{J}$. Выражение (14.47) содержит все формы, квадратичные по k и \mathbf{J} и инвариантные относительно точечных групп преобразований кубической системы. Порядок матрицы, представляющей \mathbf{J} , равен 4×4 , поскольку состояние Γ_8 четырехкратно вырождено.

Нам известно, что гамильтониан H инвариантен относительно операции сопряжения, и следовательно, каждый корень в задаче о собственных значениях будет двойным. Мы сейчас изложим предложенный Хопфилдом прием для сведения выражения (14.47) к 2×2 -матрице (поскольку независимых корней всего два).

При $J = \frac{3}{2}$ в базисе $|Jm_J\rangle$, определяемом соотношениями (14.38), оператор обращения времени имеет следующее матричное представление:

$$K = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} K_0, \quad (14.48)$$

где K_0 — оператор комплексного сопряжения. Равенство (14.48) легко проверить. Если

$$\varphi = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \quad (14.49)$$

есть собственный вектор гамильтониана H , то

$$K\varphi = K \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d^* \\ c^* \\ -b^* \\ -a^* \end{pmatrix} \quad (14.50)$$

есть собственный вектор, соответствующий той же энергии, поскольку K коммутирует с гамильтонианом. Однако состояния φ и $K\varphi$ взаимно независимы, поскольку

$$\overline{d \ c \ -b \ -a} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = 0. \quad (14.51)$$

Мы можем поэтому скомбинировать из φ и $K\varphi$ состояние с той же энергией, но с одним коэффициентом, скажем d , равным нулю:

$$\varphi' = (1 + \rho e^{i\alpha} K)\varphi, \quad (14.52)$$

где ρ и α — постоянные. Здесь введено обозначение

$$\varphi' = \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (14.53)$$

Таким образом, поскольку

$$H_{\mu\nu}\varphi_\nu = \lambda\varphi_\mu, \quad (14.54)$$

имеем

$$H_{41}a' + H_{42}b' + H_{43}c' = 0,$$

откуда

$$c' = -\frac{H_{41}}{H_{43}}a' - \frac{H_{42}}{H_{43}}b'. \quad (14.55)$$

Подставляя в (14.53) значение c' , можно переписать (14.54) в виде системы уравнений, в которой число уравнений превышает число неизвестных:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ -\frac{H_{41}}{H_{43}}a' - \frac{H_{42}}{H_{43}}b' \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}. \quad (14.56)$$

Нам достаточно первых двух компонент этого матричного уравнения. Их можно написать в виде

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \frac{H_{41}}{H_{43}}H_{13} & H_{12} - \frac{H_{42}}{H_{43}}H_{13} \\ H_{21} - \frac{H_{41}}{H_{43}}H_{23} & H_{22} - \frac{H_{42}}{H_{43}}H_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}. \quad (14.57)$$

В представлении (14.38)

$$H_{41} = H_{23} = 0, \quad H_{21} = -H_{43}, \quad H_{42} = -H_{13}^*, \quad (14.58)$$

так что уравнение (14.57) имеет решения

$$\lambda = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \left[\frac{1}{4}(H_{11} - H_{22})^2 + |H_{12}|^2 + |H_{13}|^2 \right]^{1/2}, \quad (14.59)$$

эквивалентные стандартной форме (14.10).

Примесные состояния и уровни Ландау в полупроводниках

Теперь займемся теорией мелких донорных и акцепторных уровней, связанных с примесями в полупроводниках, в частности, с трех- и пятивалентными примесями в германии и кремнии. Энергии ионизации этих примесей примерно равны 0,04 эв в кремнии и 0,01 эв в германии. Такие энергии значительно меньше ширины запрещенной зоны; поэтому естественно ожидать, что примесные состояния будут формироваться из одночастичных состояний соответствующей зоны — зоны проводимости или валентной зоны. Примесные состояния будут в некотором смысле водородоподобными, но более слабо связанными, в основном вследствие высокой диэлектрической проницаемости ϵ среды.

В константу Ридберга входит $1/\epsilon^2$; при $\epsilon = 15$ энергия связи, соответствующая такому состоянию, в 225 раз меньше, чем у водорода. При $m^* < m$ энергия связи оказывается еще меньше.

Теорема Ванье дает нам эффективный гамильтониан для нашей задачи. Рассмотрим сначала упрощенную модель пятивалентной примеси в кремнии; в качестве зоны проводимости возьмем одну сфероидальную энергетическую поверхность в виде

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m_l} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{1}{2m_l} k_z^2. \quad (14.60)$$

Для реального кристалла существует шесть эквивалентных сфероидов, каждый из которых расположен вдоль осей типа $[100]$. В отсутствие магнитного поля связанное с (14.60) уравнение Ванье имеет вид

$$\left[\frac{1}{2m_l} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2m_l} p_z^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] F(\mathbf{x}) = EF(\mathbf{x}). \quad (14.61)$$

Проверим справедливость уравнения (14.61). Прежде всего, встает вопрос о диэлектрической проницаемости. Вполне очевидно, что мы должны пользоваться диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega)$ или, еще лучше, $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$, взятой при частоте ω , которая соответствует энергии E примесного уровня, отсчитанной от края зоны. В интересующей нас ситуации эта энергия меньше ширины запрещенной зоны, так что электронная поляризуемость будет полностью вносить свой вклад в $\epsilon(\omega)$. Ионная поляризуемость будет давать вклад лишь в том случае, когда энергия связи примесного уровня мала по сравнению с частотой оптического фона вблизи $\mathbf{k} = 0$.

Рассмотрим теперь применимость самого приближения эффективной массы. Уравнение Шредингера для одного электрона в возмущенной периодической решетке имеет вид

$$(H_0 + V)\Psi = E\Psi, \quad (14.62)$$

где H_0 относится к идеальной решетке, а V — к примеси; Ψ — одноэлектронная волновая функция. Рассмотрим решение невозмущенной задачи

$$H_0\varphi_{\mathbf{k}l} = \epsilon_l(\mathbf{k})\varphi_{\mathbf{k}l}, \quad (14.63)$$

где

$$\varphi_{\mathbf{k}l} \equiv |\mathbf{k}l\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x}) \quad (14.64)$$

есть блоховская функция с волновым вектором \mathbf{k} и зонным индексом l . Предположим, что зона не вырождена. Решение $\Psi(\mathbf{x})$ возмущенной задачи можно записать в виде

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}'l'} |\mathbf{k}'l'\rangle \langle l'\mathbf{k}'|. \quad (14.65)$$

Подставим (14.65) в уравнение Шредингера (14.62) и умножим его скалярно на $\langle l\mathbf{k} |$; тогда мы сразу получим секулярное уравнение

$$\varepsilon_l(\mathbf{k})\langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum \langle l\mathbf{k} | V | \mathbf{k}'l' \rangle \langle l'\mathbf{k}' | \rangle = E \langle l\mathbf{k} | \rangle. \quad (14.66)$$

Разложив возмущение V в ряд Фурье, получим

$$V = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}; \quad (14.67)$$

отсюда

$$\langle l\mathbf{k} | V | \mathbf{k}'l' \rangle = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} \int d^3x \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{x}] u_{\mathbf{k}l}^* u_{\mathbf{k}'l'}. \quad (14.68)$$

Поскольку $u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x})$ имеет период прямой решетки, интеграл равен нулю, если

$$\mathbf{k} \neq \mathbf{k}' + \mathbf{K} + \mathbf{G}. \quad (14.69)$$

Мы рассматриваем только малые \mathbf{k} , \mathbf{k}' и \mathbf{K} , и, следовательно, для представляющих интерес матричных элементов $\mathbf{G} = 0$. Заметим, что для кулоновского потенциала $V_{\mathbf{K}} \sim 1/K^2$. Секулярное уравнение можно написать в виде

$$\varepsilon_l(\mathbf{k})\langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{K}} \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}, \mathbf{k}}^{ll'} \langle l', \mathbf{k} + \mathbf{K} | \rangle = E \langle l\mathbf{k} | \rangle, \quad (14.70)$$

где

$$\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}, \mathbf{k}}^{ll'} = \int d^3x u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}, l}^*(\mathbf{x}) u_{\mathbf{k}l'}(\mathbf{x}). \quad (14.71)$$

При $|\mathbf{K}| \rightarrow 0$ находим

$$\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}, \mathbf{k}}^{ll'} \rightarrow \delta_{ll'}. \quad (14.72)$$

В этом предельном случае наше секулярное уравнение сводится к

$$\varepsilon_l(\mathbf{k})\langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} \langle l, \mathbf{k} + \mathbf{K} | \rangle = E \langle l\mathbf{k} | \rangle. \quad (14.73)$$

Наша основная аппроксимация состоит в использовании (14.72). В этой аппроксимации различные зоны полностью независимы. Секулярное уравнение (14.73) совпадает с уравнением Шредингера в импульсном представлении, соответствующим следующей задаче Ванье в координатном представлении:

$$[\varepsilon_l(\mathbf{p}) + V(\mathbf{x})] F_l(\mathbf{x}) = E F_l(\mathbf{x}), \quad (14.74)$$

где

$$F_l(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \langle l\mathbf{k} | \rangle. \quad (14.75)$$

Предположим, что мы решили уравнение (14.74) относительно $F_l(\mathbf{x})$. В образце единичного объема

$$\langle l\mathbf{k} | \rangle = \int d^3x F_l(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}; \quad (14.76)$$

тогда решения $\Psi_l(\mathbf{x})$ нашей исходной задачи имеют вид

$$\Psi_l(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x}) \int d^3\xi F_l(\xi) e^{i\mathbf{k} \cdot \xi}, \quad (14.77)$$

где F_l — собственные функции задачи Ванье (14.74).

При медленно меняющемся возмущении в решение для низколежащих состояний данной зоны будет вносить вклад лишь малая область значений \mathbf{k} . Если мы предположим, что в (14.77) $u_{\mathbf{k}l}$ (входящие в $\varphi_{\mathbf{k}l}$) можно заменить на $u_{0l}(\mathbf{x})$, то

$$\Psi_l(\mathbf{x}) \approx u_{0l}(\mathbf{x}) \int d^3\xi F_l(\xi) \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \xi)] = u_{0l}(\mathbf{x}) F_l(\mathbf{x}),$$

(14.78)

поскольку

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \xi)] \approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \xi)] = \delta(\mathbf{x} - \xi). \quad (14.79)$$

Здесь становится ясным смысл величины $F_l(\mathbf{x})$ — функции, характеризующей медленную модуляцию $u_0(\mathbf{x})$. Замену $u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x})$ на $u_{0l}(\mathbf{x})$ нельзя считать существенной аппроксимацией по сравнению с той, которую мы уже сделали, когда пренебрегли в (14.72) смешанными междузонными членами.

Уравнение Ванье (14.74) справедливо во вполне определенном приближении, а именно в случае, когда выполняется (14.73). Киттель и Митчелл [14] показали, что при $l' \neq l$

$$\Delta^{l'l} \approx \left(\frac{\text{энергия ионизации примеси}}{\text{ширина запрещенной зоны}} \right)^{1/2}; \quad (14.80)$$

эта величина может быть порядка 0,1 для кремния и, возможно, несколько меньше для германия.

Изложенный метод легко обобщить на случай вырожденных зон; при этом мы будем иметь дело с системой уравнений Ванье для нескольких вырожденных компонент $F_l(\mathbf{x})$. Рассмотрение акцепторных уровней в кремнии и германии, а также эффектов ближнего порядка внутри оболочки примесного атома можно найти в обзоре Кона [15].

Обратимся к решению уравнения (14.61). Для сферической энергетической поверхности $m_l = m_t = m^*$, и мы имеем в точности задачу об атоме водорода с e^2/ϵ вместо e^2 и m^* вместо m . Анизотропный гамильтониан (14.61) не допускает точного решения в замкнутой форме. Пользуясь вариационным принципом, можно определить верхний предел для энергии основного состояния, отсчитанной от края зоны. Введем обозначения $m_l = \alpha_1 m$, $m_t = \alpha_2 m$ и $r_0 = \epsilon/m_e^2$ и возьмем пробную функцию в виде

$$F(x) = \left(\frac{ab^2}{\pi r_0^3}\right)^{1/2} \exp\left\{\frac{-[a^2 z^2 + b^2(x^2 + y^2)]^{1/2}}{r_0}\right\}. \quad (14.81)$$

Применение вариационного принципа приводит к следующим результатам. Для германия n -типа при $\alpha_1 = 1,58$, $\alpha_2 = 0,082$, $\epsilon = 16$

$$E_0 = -0,00905 \text{ эв}, \quad a^2 = 0,135, \quad b^2 = 0,0174; \quad (14.82)$$

для кремния n -типа при $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 0,2$, $\epsilon = 12$

$$E_0 = -0,0298 \text{ эв}, \quad a^2 = 0,216, \quad b^2 = 0,0729. \quad (14.83)$$

Изложенную теорию можно непосредственно обобщить на случай вырожденного края зоны. Уравнение Ванье становится при этом уравнением для многокомпонентной волновой функции \overline{F} , т. е.

$$(\overline{H}(p) + V)\overline{F}(x) = E\overline{F}(x), \quad (14.84)$$

где $\overline{H}(p)$ — квадратная матрица, получающаяся во втором порядке k - p -теории возмущений, $\overline{F}(x)$ — матрица-столбец.

Уровни Ландау

Под уровнями Ландау мы понимаем уровни, соответствующие квантованным орбитам свободной частицы в кристалле, помещенном в магнитное поле. В главе о динамике электрона в магнитном поле мы привели решение Ландау для свободной частицы в вакууме, находящейся в магнитном поле, и рассмотрели полуклассическую теорию магнитных орбит на поверхностях Ферми. Здесь же мы рассмотрим только квантование бесспинового электрона вблизи невырожденного края зоны проводимости в полупроводнике, обладающем в отсутствие магнитного поля сферическими энергетическими поверхностями вида

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m_t}(k_x^2 + k_y^2) + \frac{1}{2m_l}k_z^2. \quad (14.84a)$$

При наличии магнитного поля гамильтониан запишется следующим образом:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{x}). \quad (14.85)$$

В калибровке Ландау векторный потенциал однородного магнитного поля \mathcal{H} , направленного вдоль оси z , имеет вид

$$\mathbf{A} = (0, \mathcal{H}x, 0). \quad (14.86)$$

Если ввести обозначение

$$s = \frac{e\mathcal{H}}{c}, \quad (14.87)$$

то наш гамильтониан примет вид

$$H = H_0 - \frac{s}{m} x p_y + \frac{s^2}{2m} x^2. \quad (14.88)$$

Собственными функциями H_0 являются блоховские функции $|\mathbf{k}, l\rangle$, собственными значениями — энергии $\varepsilon_l(\mathbf{k})$.

Из-за наличия членов с x и x^2 анализ применимости приближения эффективной массы в случае однородного магнитного поля становится трудной задачей, связанной с громоздкими выкладками. Чтобы избежать опасных особенностей в поведении матричных элементов, рассмотрим статический векторный потенциал вида

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = i\mathbf{A}_q (e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}). \quad (14.89)$$

В пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ магнитное поле в рассматриваемой области будет постоянным. Члены в гамильтониане, соответствующие возмущению, имеют вид

$$U = U_1 + U_2 = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\mathbf{x}). \quad (14.90)$$

Как и ранее (см. (14.65)), запишем одноэлектронное решение $\Psi(\mathbf{x})$ возмущенной задачи следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum |\mathbf{k}'l'\rangle \langle l'\mathbf{k}'| \rangle; \quad (14.91)$$

секулярное уравнение (14.66) имеет вид

$$[\varepsilon_l(\mathbf{k}) - E] \langle l\mathbf{k}| \rangle + \sum_{l''\mathbf{k}'} \langle l\mathbf{k}| U |l''\mathbf{k}'\rangle \langle l''\mathbf{k}'| \rangle = 0. \quad (14.92)$$

Предположим, что $\langle l'\mathbf{k}'| \rangle \ll \langle l\mathbf{k}| \rangle$ для всех $l' \neq l$; тогда в первом порядке по \mathbf{A} для энергии E , соответствующей зоне l , приближенное решение секулярного уравнения (14.92) при $l' \neq l$ равно

$$\langle l'\mathbf{k}'| \rangle = \frac{1}{\varepsilon_l(\mathbf{k}') - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k}')} \sum_{\mathbf{k}''} \langle l'\mathbf{k}'| U_1 |l''\mathbf{k}''\rangle \langle l''\mathbf{k}''| \rangle. \quad (14.93)$$

Подставляя это решение в (14.92), получим во втором приближении по \mathbf{A} для $\langle l\mathbf{k} | \rangle$

$$[\varepsilon_l(\mathbf{k}) - E] \langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum_{\substack{l' \neq l \\ \mathbf{k}', \mathbf{k}''}} \frac{\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}'l' \rangle \langle l'\mathbf{k}' | U_1 | \mathbf{k}''l \rangle}{\varepsilon_l(\mathbf{k}') - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k}'')} \langle l\mathbf{k}'' | \rangle + \\ + \sum_{\mathbf{k}''} \langle l\mathbf{k} | U | \mathbf{k}''l \rangle \langle l\mathbf{k}'' | \rangle = 0. \quad (14.94)$$

Меняя местами \mathbf{k}' и \mathbf{k}'' , можно переписать это уравнение в виде

$$[\varepsilon_l(\mathbf{k}) - E] \langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} \langle l\mathbf{k} | \mathcal{P} | \mathbf{k}'l \rangle \langle l\mathbf{k}' | \rangle = 0, \quad (14.95)$$

где

$$\langle l\mathbf{k} | \mathcal{P} | \mathbf{k}'l \rangle = \sum_{\substack{l' \neq l \\ \mathbf{k}''}} \frac{\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}''l' \rangle \langle l'\mathbf{k}'' | U_1 | \mathbf{k}'l \rangle}{\varepsilon_l(\mathbf{k}'') - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k}'')} + \langle l\mathbf{k} | U | \mathbf{k}'l \rangle.$$

Далее,

$$\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}'l \rangle \approx -i \frac{e}{mc} \mathbf{A}_q \cdot (\langle l\mathbf{k} | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{p} | \mathbf{k}'l \rangle \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \\ - \langle l\mathbf{k} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{p} | \mathbf{k}'l \rangle \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-\mathbf{q}}). \quad (14.96)$$

В пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ имеем

$$\langle l\mathbf{k} | e^{\mp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{p} | \mathbf{k} \pm \mathbf{q}; l \rangle \rightarrow \langle l\mathbf{k} | \mathbf{p} | \mathbf{k}l \rangle. \quad (14.97)$$

Однако в гл. 9 мы видели, что в первом порядке по \mathbf{k} можно написать

$$\langle l\mathbf{k} | \mathbf{p}_\mu | \mathbf{k}l \rangle \approx \hbar \alpha \left(\frac{m}{m^*} \right)_{\alpha\mu}.$$

Следовательно, для сферической энергетической поверхности получим

$$\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}'l \rangle \approx - \frac{ie}{m^*c} \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_q (\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-\mathbf{q}}). \quad (14.98)$$

Нам нужно еще определить

$$\langle l\mathbf{k} | U_2 | \mathbf{k}'l \rangle = - \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}_q|^2 \langle l\mathbf{k} | e^{2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} + e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} - 2 | \mathbf{k}'l \rangle. \quad (14.99)$$

В пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ находим

$$\langle l\mathbf{k} | U_2 | \mathbf{k}'l \rangle \approx - \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}_q|^2 (\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+2\mathbf{q}} + \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-2\mathbf{q}} - 2\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}}). \quad (14.100)$$

Аналогично, используя правило f -сумм, получим,

$$\begin{aligned} \sum' \frac{\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}'l' \rangle \langle l'\mathbf{k}' | U_1 | \mathbf{k}''l \rangle}{\varepsilon_l(\mathbf{k}') - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k}'')} &= \\ &= -\frac{e^2}{m^*c^2} \sum' \frac{|\mathbf{A}_q \cdot \langle l\mathbf{k} | \mathbf{p} | \mathbf{k}'l' \rangle|^2}{\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k})} (\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+2\mathbf{q}} + \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-2\mathbf{q}} - 2\delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}) = \\ &= -\frac{e^2}{2m^*c^2} \left(\frac{m}{m^*} - 1 \right) |\mathbf{A}_q|^2 (\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+2\mathbf{q}} + \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-2\mathbf{q}} - 2\delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (14.101)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \langle l\mathbf{k} | \mathcal{P} | \mathbf{k}'l \rangle &= -\frac{ie}{m^*c} \mathbf{A}_q \cdot \mathbf{k} (\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-\mathbf{q}}) + \\ &+ \frac{e^2}{2m^*c^2} |\mathbf{A}_q|^2 (2\delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} - \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-2\mathbf{q}} - \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+2\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (14.102)$$

и (14.95) совпадает с волновым уравнением в приближении эффективной массы, написанным в представлении плоских волн. Функция

$$F_l(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \langle l\mathbf{k} | \rangle \quad (14.103)$$

будет удовлетворять уравнению Ванье

$$\frac{1}{2m^*} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 F_l(\mathbf{x}) = EF_l(\mathbf{x}). \quad (14.104)$$

Приведенный здесь вывод принадлежит Аргиресу (не опубликовано); в выводе Латтинжера и Кона [16] рассматриваются сингулярные матричные элементы, и поэтому необходимость в предельном переходе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ исчезает.

ЗАДАЧИ

14.1. Для гамильтониана гармонического осциллятора

$$H = p^2 + x^2$$

решить задачу на собственные значения в представлении плоских волн

$$\Psi = \int dx e^{ikx} \langle k | \rangle,$$

где

$$\langle k' | x^2 | k \rangle = -\frac{\partial^2}{\partial k^2} \delta(k - k'),$$

и показать, что получаются правильные собственные значения энергии. Это может служить упражнением в вычислении матричных элементов координат.

14.2. Показать, что уровни, волновые функции которых преобразуются как состояния с $J=3/2$, расщепляются в аксиальном внутрикристаллическом поле на два двукратно вырожденных уровня. Вычислить расщепление, обусловленное потенциалом внутрикристаллического поля

$$V = a(x^2 + y^2 - z^2),$$

и спин-орбитальное расщепление λ , обусловленное взаимодействием между состояниями с $J=3/2$ и $J=1/2$, в отсутствие внутрикристаллического поля.

14.3. а) Используя определения (14.21) и (14.22), показать, что в кубическом кристалле при $k=0$

$$D_{xy}^S = 0, \quad D_{xy}^A \neq 0$$

(оси координат направлены вдоль ребер куба).

Указание. Рассмотреть влияние на величину D_{xy}^S поворота на угол $\pi/2$ вокруг оси z .

б) Показать, что в отсутствие спин-орбитального взаимодействия $D_{xy}^A = 0$.

14.4. С точностью до $O(k^2)$ край зоны проводимости в CdS можно представить в виде

$$\epsilon_k = [A(k_x^2 + k_y^2) + Bk_z^2] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + C(k_x\sigma_y - k_y\sigma_x),$$

где z — направление, параллельное оси симметрии кристалла, σ_x, σ_y — матрицы Паули. Начертить сечение поверхности постоянной энергии плоскостью $k_y=0$ для зоны со спином, ориентированным вдоль положительной полуоси y . Будет ли эта зона, заполненная при 0°K до уровня ϵ_F , давать вклад в ток, если рассматривать только это направление спина?

14.5. Проверить сделанное для кристаллов $A^{III}BV$ утверждение, что антисимметричная компонента потенциала внутрикристаллического поля приводит к увеличению расщепления между уровнями Γ_{25}' и Γ_{15} .

Литература

1. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
2. Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1959.
3. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., Phys. Rev. **98**, 368 (1955).
4. Kane E. O., Phys. Chem. Solids **1**, 82 (1956).
5. Herman F., Phys. Rev. **93**, 1214 (1954).
6. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
7. Kleinman L., Phillips J. C., Phys. Rev. **118**, 1153 (1960).
8. Kleinman L., Phillips J. C., Phys. Rev. **117**, 460 (1960).
9. Dresselhaus G., Phys. Rev. **100**, 580 (1955).
10. Kane E. O., Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1956).
11. Harman T. C. a. o., Bull. Am. Phys. Soc. **7**, 203 (1962).
12. Yafet Y., в сб. «Solid State Physics», vol. 14, N. Y., 1963, p. 1.
13. Luttinger J. M., Phys. Rev. **102**, 1030 (1956).
14. Киттель Ч., Митчелл А., в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957.
15. Kohn W., в сб. «Solid State Physics», vol. 5, N. Y., 1957, p. 258.
16. Латтинджер Дж., Кон У., в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957.

Полупроводниковые кристаллы. III. Оптическое поглощение и экситоны

Прямые оптические переходы. В процессе прямого оптического поглощения фотон с энергией ω и волновым вектором \mathbf{K} поглощается кристаллом, и при этом рождается электрон с волновым вектором \mathbf{k}_e в зоне проводимости и дырка с волновым вектором \mathbf{k}_h в валентной зоне. Волновые векторы оптических фотонов имеют порядок 10^4 см^{-1} , и поэтому их величиной почти всегда можно пренебречь по сравнению с волновыми векторами в зоне Бриллюэна, равными по порядку величин 10^8 см^{-1} . Условие сохранения волнового вектора в процессе поглощения требует, чтобы

$$\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h \approx \mathbf{G}, \quad (15.1)$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки. В схеме приведенных зон $\mathbf{G} = 0$, так что $\mathbf{k}_e \approx -\mathbf{k}_h$. Это просто интерпретировать: когда валентная зона заполнена, ее полный волновой вектор равен нулю; поэтому, если мы удалим из валентной зоны один электрон, то полный волновой вектор $N-1$ электронов, оставшихся в валентной зоне, будет равен по величине и противоположен по направлению волновому вектору удаленного электрона. Переход, при котором

$$\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h \approx 0, \quad (15.2)$$

принято называть *вертикальным*, или *прямым*, переходом, потому

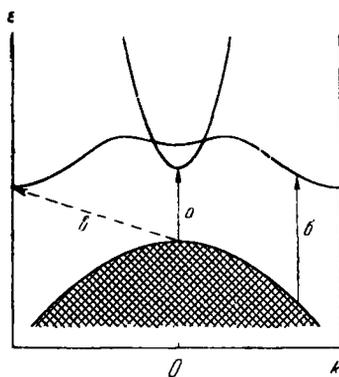


Рис. 15.1. Схематическое изображение процессов поглощения.

Стрелки *а* и *б* показывают прямые процессы поглощения; стрелка *в* — не прямой процесс, происходящий с испусканием или поглощением фонона.

что на диаграмме энергетических зон электрон при этом перемещается вертикально (переходы *а* и *б* на рис. 15.1). В некоторых случаях, например для экситонов, оказывается весьма важным тот факт, что волновой вектор фотона отличен от нуля.

Матричный элемент для разрешенных электрических дипольных переходов имеет вид

$$\langle \delta \mathbf{k}' | \frac{1}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k} \gamma \rangle; \quad (15.3)$$

для фурье-компонент поля излучения \mathbf{A} с малыми волновыми векторами можно заменить \mathbf{k}' на \mathbf{k} . Следовательно, квадрат $|\langle \delta \mathbf{k} | \mathbf{p} | \mathbf{k} \gamma \rangle|^2$ определяет вероятность перехода; та же величина определяет влияние взаимодействия зон γ и δ на тензор обратной эффективной массы. Таким образом, зоны, которые сильно воздействуют друг на друга, всегда оказываются связанными между собой разрешенными оптическими переходами, сопровождающимися прямым поглощением или испусканием фотона.

Непрямые оптические переходы. В некоторых случаях, например в кремнии и германии, минимальной разности энергии между валентной зоной и зоной проводимости не соответствует значение $\Delta k=0$, а минимумы зон лежат при различных значениях \mathbf{k} и не могут быть связаны разрешенным оптическим переходом. Если это так, то порог сильного оптического поглощения будет соответствовать энергии, большей ширины запрещенной зоны. Однако при энергиях, слегка превышающих ширину запрещенной зоны, возникает слабое поглощение, сопровождающееся испусканием или поглощением *фонона* с волновым вектором \mathbf{q} , т. е.

$$\mathbf{k}_c + \mathbf{k}_n \pm \mathbf{q} \approx 0. \quad (15.4)$$

Если края зоны проводимости и валентной зоны не лежат в одной и той же точке \mathbf{k} -пространства, то в некоторой области энергий в оптическом поглощении будут преобладать не прямые, или не вертикальные, переходы. Баланс энергии при не прямом переходе вблизи порога поглощения имеет вид

$$\omega = \varepsilon(\mathbf{k}_c) - \varepsilon(\mathbf{k}_v) \pm \omega_q. \quad (15.5)$$

При абсолютном нуле нет фононов, которые могли бы поглощаться, так что в этом случае нужно взять в правой части знак плюс. При более высокой температуре появляются тепловые фононы, способные поглощаться, и поглощение фотона становится возможным при энергии, меньшей $2\omega_q$, причем величина волнового вектора фонона близка к расстоянию между краями зон $|\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v|$.

Вероятность непрямого перехода определяется матричными элементами второго порядка для электрон-фононного и электрон-фотонного взаимодействия (см. [1]). Эти матричные

элементы, описывающие поглощение фонона, имеют вид

$$\langle \delta \mathbf{k} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \mathbf{k} \gamma \rangle \langle \gamma; \mathbf{k}; n_{\mathbf{q}} - 1 | c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} | n_{\mathbf{q}}; \mathbf{k} - \mathbf{q}; \gamma \rangle$$

и

$$\langle \delta; \mathbf{k}; n_{\mathbf{q}} - 1 | c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} | n_{\mathbf{q}}; \mathbf{k} - \mathbf{q}; \delta \rangle \langle \delta; \mathbf{k} - \mathbf{q} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \mathbf{k} - \mathbf{q}; \gamma \rangle.$$

Здесь c — электронные операторы, a — фононные операторы. Выражение для электрон-фононного взаимодействия рассматривалось в гл. 7. В описываемом процессе волновой вектор электрона в начальном состоянии равен $\mathbf{k}-\mathbf{q}$, а сам он находится в валентной зоне γ ; число заполнения фононов с волновым вектором \mathbf{q} равно $n_{\mathbf{q}}$. В конечном состоянии электрон находится в зоне проводимости δ и его волновой вектор равен \mathbf{k} ; число заполнения фононов при этом равно $n_{\mathbf{q}}-1$. Соответствующие матричные элементы для испускания фонона получаются, если взять в гамильтониане электрон-фононного взаимодействия члены, содержащие

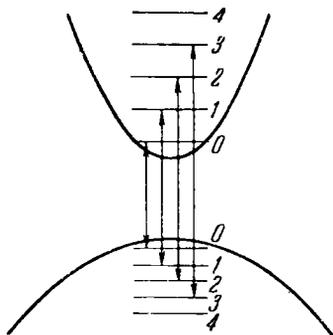


Рис. 15.2. Схематическая диаграмма, изображающая магнитные уровни при $k_z = 0$ и различных n для двух простых зон.

Показаны возможные переходы для случая, когда правила отбора по четности разрешают прямые переходы.

$c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}}^+$.

В действительности будет существовать целый ряд пороговых энергий, потому что, в принципе, в разных ветвях фононного спектра одному и тому же волновому вектору будут соответствовать различные энергии. Оптические измерения позволяют непосредственно определять разность волновых векторов, соответствующих краям зоны проводимости и валентной зоны, при условии, что известен фононный спектр (например, из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов).

Осцилляции поглощения в магнитном поле. Переходы Ландау. В присутствии сильного статического магнитного поля оптическое поглощение в полупроводниках вблизи порога прямого перехода обнаруживает осцилляции. Другими словами, при заданном магнитном поле \mathbf{H} коэффициент поглощения оказывается периодической функцией энергии фотона. В магнитном поле происходят междзональные переходы между магнитными уровнями Ландау в валентной зоне и соответствующими уровнями в зоне проводимости (рис. 15.2). Такие переходы называют *переходами Ландау*. В присутствии магнитного поля, парал-

лельного оси z , энергии электронов в этих двух зонах (если последние не вырождены) равны

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(n, k_z) &= E_g + \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega_c + \frac{1}{2m_c} k_z^2 \pm \mu_c H, \\ \varepsilon_v(n, k_z) &= -\left(n + \frac{1}{2}\right) \omega_v - \frac{1}{2m_v} k_z^2 \pm \mu_v H, \end{aligned} \quad (15.6)$$

где ω_c и ω_v — циклотронные частоты, μ_c и μ_v — аномальные магнитные моменты. Пространственная часть волновых функций в каждой зоне имеет вид

$$\psi(\mathbf{x}) = u_0(\mathbf{x}) F(\mathbf{x}),$$

где $u_0(\mathbf{x})$ — блоховская функция в соответствующей зоне при $\mathbf{k}=0$; согласно (11.13) мы можем написать в калибровке Ландау

$$F_n(\mathbf{x}) = \exp[i(k_y y + k_z z)] \varphi_n\left(x - \frac{ck_y}{eH}\right). \quad (15.7)$$

Здесь функция F_n является решением соответствующего уравнения Ванье, а φ_n — волновой функцией гармонического осциллятора в n -м возбужденном состоянии.

Матричный элемент для оптического поглощения пропорционален

$$\begin{aligned} \langle n_c k_y^c k_z^c | \mathbf{p} | n_v k_y^v k_z^v \rangle &\approx \\ &\approx \int_{\text{по ячейке}} d^3x u_{0c}^*(\mathbf{x}) \mathbf{p} u_{0v}(\mathbf{x}) \int_{\text{по кристаллу}} d^3x F_{nc}^*(\mathbf{x}) F_{nv}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (15.8)$$

При разбиении этого интеграла мы предположили, что функции F почти постоянны в пределах одной ячейки. Интеграл с функциями F обращается в нуль, если не выполняются равенства $k_y^c = k_y^v$, $k_z^c = k_z^v$ и $n_c = n_v$. Это аналогично правилам отбора, обеспечивающим сохранение волнового вектора \mathbf{k} в отсутствие магнитного поля. Равенство величин n следует из свойства ортогональности волновых функций гармонического осциллятора; заметим, что последние не зависят от эффективной массы. Разрешенным переходам соответствует $\Delta n = 0$, как показано на рис. 15.2.

Интегрируя выражение для вероятности перехода по k_y и k_z , находим, что коэффициент поглощения пропорционален сумме

$$\sum_n \frac{1}{(\omega - \omega_n)^{1/2}},$$

где

$$\omega_n = E_g + \left(n + \frac{1}{2}\right) (\omega_c + \omega_v) \pm (\mu_c - \mu_v) H. \quad (15.9)$$

Теория осцилляций поглощения в магнитном поле в случае вырожденных энергетических зон, а также в случае непрямых переходов была развита Рот, Лэксом и Цвердлингом [2]. Заметим, что эксперименты по поглощению в магнитном поле особенно ценны для определения параметров энергетических поверхностей внутри зоны проводимости, которая слабо заселена всюду, кроме самого ее края, и поэтому использование методов циклотронного резонанса неэффективно. Указанные эксперименты позволяют также определить аномальные магнитные моменты или g -факторы.

Экситоны

Экситон определяется как незаряженное возбужденное электронное состояние в идеальном диэлектрике (обычно немагнитном). Принято различать два типа экситонов: сильно связанные экситоны Френкеля и слабо связанные экситоны Мотта. Экситоны обоих типов можно рассматривать как связанные состояния электрона и дырки; резкой границы между экситонами обоих типов нет. В случае экситона Френкеля велика вероятность обнаружить электрон и дырку у одного и того же атома кристалла; в случае экситона Мотта волновая функция, описывающая относительное движение электрона и дырки, «размазана» по многим атомам. С экситонами Френкеля мы имеем дело в щелочно-галондных кристаллах и в ряде кристаллов ароматических веществ; экситоны Мотта обнаружены в полупроводниковых кристаллах с узкими запрещенными зонами и большими величинами диэлектрической проницаемости.

Можно непосредственно применить технику, развитую нами для описания примесных состояний, к изучению слабо связанных экситонов, радиус которых велик по сравнению с постоянной решетки. По этой причине, а также ввиду обилия экспериментальных данных, мы ограничимся рассмотрением слабо связанных экситонов.

Если края зоны проводимости и валентной зоны не вырождены, находятся в точке $\mathbf{k}=0$ и им соответствуют сферические энергетические поверхности, то спектр и волновые функции экситона получаются путем простого обобщения результатов, найденных выше для электронов, связанных в примесных состояниях. Введем относительные координаты и координаты центра масс:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h, \quad \mathbf{X} = \frac{m_e \mathbf{x}_e + m_h \mathbf{x}_h}{m_e + m_h}, \quad (15.10)$$

где как m_e , так и m_h выбраны положительными. В случае

кубического кристалла эффективный гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{x}|} = \frac{p^2}{2(m_e + m_h)} + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{x}|}. \quad (15.11)$$

Часть волновой функции, соответствующая координатам \mathbf{X} , должна содержать множитель $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{X})$, а часть, соответствующая относительным координатам, — множитель $F_n(\mathbf{x})$, причем

$$\left(\frac{1}{2\mu} p^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{x}|} \right) F_n(\mathbf{x}) = E_n F_n(\mathbf{x}) \quad (15.12)$$

есть волновое уравнение для атома водорода с приведенной массой μ , определяемой обычным соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (15.13)$$

и диэлектрической проницаемостью ϵ . По непосредственной аналогии со случаем примесных состояний, рассмотренным в гл. 14, полная волновая функция экситона имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{K}n}(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{X}} F_n(\mathbf{x}) \varphi_c(\mathbf{x}_e) \varphi_v(\mathbf{x}_h), \quad (15.14)$$

где $\varphi_c(\mathbf{x}_e)$ — блоховская функция при $\mathbf{k}=0$ в зоне проводимости, $\varphi_v(\mathbf{x}_h)$ — блоховская функция при $\mathbf{k}=0$ в валентной зоне. Возбуждение распространяется в кристалле, как волна с волновым вектором \mathbf{K} .

Энергия состояния (15.14) имеет вид

$$E_{\mathbf{K}n} = E_n + \frac{1}{2(m_e + m_h)} K^2, \quad (15.15)$$

отсчет производится от края зоны проводимости. Для связанных состояний энергия E_n отрицательна, и полная энергия экситона при малых \mathbf{K} тоже будет отрицательной по отношению к энергии несвязанной пары электрон — дырка. Гамильтониан в (15.12) имеет точно такой же вид, как и гамильтониан для атома водорода, но в выражение для потенциала входит ϵ ; поэтому собственная энергия (если ввести в явном виде \hbar) равна

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (15.16)$$

При $\epsilon=5$ и $\mu=0,5m$ энергия ионизации экситона (соответствующая $n=1$) составляет около 0,25 эв. Отметим, что для кристалла в основном состоянии минимальная энергия,

необходимая для образования экситона, равна

$$E = E_g - \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2}, \quad (15.17)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны.

У экситонов, которые образуются при поглощении фотона кристаллом, находящимся в основном состоянии, волновые векторы \mathbf{K} близки к нулю. Следовательно, спектр прямого экситонного поглощения представляет собой последовательность резких линий, расположенных ниже края оптического поглощения кристалла. Представляется маловероятным существование кристалла, у которого при $\mathbf{k}=0$ имеется два края зон со сферическими энергетическими поверхностями; однако, по-видимому, именно с такой ситуацией мы встречаемся в закиси меди Cu_2O , экситонный спектр которой весьма похож на спектр атома водорода.

При произвольной форме энергетических поверхностей задачу об экситонном спектре лучше всего формулировать, пользуясь вместо (15.10) преобразованием координат

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_e + \mathbf{x}_h), \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h. \quad (15.18)$$

Полезно снова обратиться к задаче, которую мы только что решили. Преобразуем гамильтониан (15.11), воспользовавшись равенствами

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_e^2} &= \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho} \partial \mathbf{x}} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_h^2} &= \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}^2} - \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho} \partial \mathbf{x}} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2}. \end{aligned} \quad (15.19)$$

Если $\mathbf{\Pi}$ и \mathbf{p} — импульсы, канонически сопряженные координатам $\boldsymbol{\rho}$ и \mathbf{x} , то в частном случае сферических энергетических поверхностей получим

$$H = \frac{1}{8\mu} \mathbf{\Pi}^2 + \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{p} - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{x}|}. \quad (15.20)$$

Если взять волновую функцию в виде

$$\psi_n(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{x}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}} F_n(\mathbf{x}), \quad (15.21)$$

то для $F_n(\mathbf{x})$ получится следующее уравнение:

$$\left[\frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \mathbf{p} \cdot \mathbf{K} - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{x}|} \right] F_n(\mathbf{x}) = \left(E_{\mathbf{K}n} - \frac{K^2}{8\mu} \right) F_n(\mathbf{x}). \quad (15.22)$$

При $\mathbf{K}=0$ наш гамильтониан имеет собственные значения, равные

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\epsilon^2} \frac{1}{n^2}. \quad (15.23)$$

Собственные значения уравнения (15.12) во втором порядке по \mathbf{K} можно определить с помощью $\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}$ -теории возмущений; они будут иметь вид

$$E_{Kn} \approx E_n + \frac{1}{8\mu} K^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right)^2 \sum_l' \frac{\langle n | \mathbf{K} \cdot \mathbf{p} | l \rangle \langle l | \mathbf{K} \cdot \mathbf{p} | n \rangle}{E_n - E_l}. \quad (15.24)$$

Если воспользоваться правилом атомных f -сумм для водородоподобных состояний l, n

$$\frac{2}{\mu} \sum_l' \frac{\langle n | p_\mu | l \rangle \langle l | p_\nu | n \rangle}{E_n - E_l} = -\delta_{\mu\nu}, \quad (15.25)$$

то (15.24) примет вид

$$E_{Kn} = E_n + \frac{1}{2(m_e + m_h)} K^2, \quad (15.26)$$

что совпадает с формулой (15.15).

Обобщение этих расчетов в системе координат (15.18) на случай эллипсоидальных краев зон получается непосредственно, если в (15.19) и (15.20) взять соответствующие компоненты тензора обратной эффективной массы. Дальнейшее обобщение — на случай вырожденных зон — практически затруднительно; оно получается, если для края каждой зоны взять матричные элементы с многокомпонентными функциями состояния (см. [3]). На практике, чтобы избежать сложностей, связанных с многокомпонентными уравнениями, часто применяют различные уловки.

Вычислим теперь вероятность оптического поглощения, рассматривая разрешенный электрический дипольный переход, сопровождающийся созданием экситона в результате перехода электрона из заполненной валентной зоны. Предположим, что вблизи точки $\mathbf{k}=0$ зоны имеют сферическую форму и не вырождены. Из (15.14) следует, что волновая функция экситона при $\mathbf{K}=0$ имеет вид

$$\psi_{0n}(\mathbf{x}) = F_n(\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h) \varphi_c(\mathbf{x}_e) \varphi_v(\mathbf{x}_h), \quad (15.27)$$

и в этой схеме волновая функция начального состояния равна просто единице.

Это не самый хороший способ рассмотрения многоэлектронной задачи; лучше воспользоваться формализмом вторичного

квантования, развитым в гл. 5. Обозначим волновую функцию, соответствующую заполненной валентной зоне, через Φ_0 ; тогда функция

$$\Phi_{\mathbf{k}} \equiv \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \Phi_0$$

описывает то состояние, которое получится, если электрон займет состояние с волновым вектором \mathbf{k} в зоне проводимости, оставив в валентной зоне дырку с волновым вектором $-\mathbf{k}$. Волновую функцию n -го состояния экситона при $\mathbf{K}=0$ можно записать в виде

$$\Phi_n = \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | n \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \Phi_0 \langle \mathbf{k} | n \rangle. \quad (15.28)$$

Электрическое дипольное поглощение определяется матричным элементом $\langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle$ импульса \mathbf{p} между состояниями с волновым вектором \mathbf{k} в валентной зоне и в зоне проводимости. В представлении вторичного квантования оператор импульса имеет вид

$$\mathbf{p} = \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ l'l'}} c_{\mathbf{k}l'}^+ c_{\mathbf{k}l} \int d^3x \varphi_{\mathbf{k}l'}^*(\mathbf{x}) \mathbf{p} \varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x}), \quad (15.29)$$

или, если l означает валентную зону v , а l' — зону проводимости c ,

$$\mathbf{p} \approx \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle. \quad (15.30)$$

Матричный элемент импульса \mathbf{p} , взятый между вакуумным состоянием и n -м экситонным состоянием, равен

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \mathbf{p} | \Phi_0 \rangle &= \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k}' \rangle \langle \Phi_0 | \beta_{-\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ | \Phi_0 \rangle \times \\ &\times \langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle \langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle. \end{aligned} \quad (15.31)$$

Вероятность перехода пропорциональна

$$|\langle \Phi_n | \mathbf{p} | \Phi_0 \rangle|^2 \approx |c| \langle \mathbf{p} | v \rangle|^2 \left(\sum_{\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle \right) \left(\sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k}' | n \rangle \right), \quad (15.32)$$

если во всей рассматриваемой области значений \mathbf{k} справедливо соотношение

$$\langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle \approx \langle c | \mathbf{p} | v \rangle.$$

Но величины $\langle \mathbf{k} | n \rangle$ в (15.32) таковы, что

$$F_n(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \langle \mathbf{k} | n \rangle; \quad (15.33)$$

отсюда

$$F_n(0) = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | n \rangle, \quad (15.34)$$

и, таким образом, для вероятности перехода имеем

$$|\langle \Phi_n | \mathbf{p} | \Phi_0 \rangle|^2 \approx |\langle c | \mathbf{p} | v \rangle|^2 |F_n(0)|^2. \quad (15.35)$$

В случае сферических энергетических поверхностей величина $F_n(0)$ отлична от нуля только для s -состояний; в частности, для водородоподобных s -состояний $|F_n(0)|^2 \sim n^{-3}$, где n — главное квантовое число.

«Первые запрещенные» электрические дипольные переходы возникают, когда вероятность перехода пропорциональна

$$\left| \frac{\partial F_n(0)}{\partial x} \right|^2;$$

эта величина отлична от нуля только для p -состояний. Следовательно, при $F_n(0) = 0$, когда электрические дипольные переходы запрещены, мы все же можем наблюдать экситоны, так как $\langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle \neq 0$; но при $n=1$ экситонов не будет, поскольку при этом значении n нет p -состояний. Именно так, по-видимому, обстоит дело в записи меди. Линия, соответствующая $n=1$, оказывается очень слабой; Эллиот [4, 5] считает, что она обусловлена электрическим квадрупольным излучением.

Продольные и поперечные экситоны. В гл. 3 мы видели, что поле диэлектрической поляризации в кубическом кристалле имеет продольную и поперечную составляющие, причем сдвиг между ними по частоте определяется поляризуемостью. В ковалентных кристаллах поляризуемость определяется возбужденными электронными состояниями кристалла, т. е. зависит от происхождения экситонных состояний. Фактически экситон — это квант поля поляризации. Поляризационное расщепление продольных и поперечных экситонов было рассмотрено в гл. 3 в предположении, что волновой вектор экситонных возбуждений мал, так что в отсутствие взаимодействия между экситонами можно пренебречь дисперсией. Вместе с тем мы предполагали, что длина волны экситона мала по сравнению с размерами кристалла, и, следовательно, мы имеем право пренебречь влиянием поверхности кристалла. Мы будем продолжать пользоваться этим приближением; хотя волновой вектор поглощаемого фотона очень мал по сравнению с размерами первой зоны Бриллюэна, предполагается, что весь кристалл велик по сравнению с длиной волны света.

Фотоны, как известно, поперечны и в кубическом кристалле связаны только с поперечными экситонами. Иными словами,

фотон с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$ в кристалле, у которого краю зоны проводимости соответствует волновая функция s -типа, а вырожденным вблизи края валентным зонам — функции, преобразующиеся как x , y , z , будет взаимодействовать с экситонными зонами, «построенными» из дырочных волновых функций x - и y -зон и из электронных волновых функций s -зоны; члена $A_z p_z$ в гамильтониане взаимодействия не будет. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим в калибровке $\text{div } \mathbf{A} = 0$ электромагнитную волну

$$\mathbf{A} = \hat{\mathbf{y}} \exp[-i(\omega t - kz)]. \quad (15.36)$$

Такая волна поляризована в направлении $\hat{\mathbf{y}}$, т. е.

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \text{rot } \mathbf{A} = -ik\hat{\mathbf{x}} \exp[-i(\omega t - kz)], \\ \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{y}} \exp[-i(\omega t - kz)], \end{aligned} \quad (15.37)$$

так что произведение $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ отлично от нуля только для sy -экситонов (соответственно можно говорить и об sx - и sz -экситонах). При $\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$ поляризация, связанная с этими экситонами, будет чисто поперечной. Продольной поляризацией при таком направлении вектора \mathbf{k} будут обладать sz -экситоны.

В одноосных кристаллах диэлектрическая поляризуемость анизотропна, и чисто продольные экситоны могут существовать только при определенных направлениях \mathbf{k} относительно осей симметрии. Мы должны рассмотреть влияние деполяризации на экситонный спектр. Пусть P_{\perp} , P_{\parallel} означают компоненты поляризации, соответственно перпендикулярную и параллельную оси c в одноосном кристалле; через β_{\perp} , β_{\parallel} обозначим статические поляризуемости, через ω_{\perp} , ω_{\parallel} — резонансные частоты для поперечных волн. Нас особенно интересует частный случай $\beta_{\parallel} \ll \beta_{\perp}$; иными словами, мы рассмотрим экситон с частотой, близкой к ω_{\perp} , и пренебрежем вкладом, вносимым в поляризуемость осцилляторами с частотой ω_{\parallel} . Тогда

$$\frac{1}{\omega_{\perp}^2} \frac{\partial^2 P_{\perp}}{\partial t^2} + P_{\perp} = \beta_{\perp} E_{\perp}, \quad (15.38)$$

где E_{\perp} — перпендикулярная компонента деполяризующего поля. Определим E_{\perp} из уравнения $\text{div } \mathbf{D} = 0$ точно так же, как в гл. 4 мы находили размагничивающее поле магнона. Обозначим через $\hat{\mathbf{k}}$ единичный вектор в направлении \mathbf{k} . Проекция вектора \mathbf{P}_{\perp} на нормаль к фронту волны есть $\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp}$, и деполяризующее поле имеет вид

$$E = -4\pi \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp}, \quad E_{\perp} = -4\pi (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp}) \sin \theta_k, \quad (15.39)$$

где θ_k — угол между вектором \mathbf{k} и осью c . Тогда

$$\frac{1}{\omega_{\perp}^2} \frac{\partial^2 P_{\perp}}{\partial t^2} + P_{\perp} = -4\pi\beta_{\perp} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp}) \sin \theta_k. \quad (15.40)$$

Это уравнение имеет следующие два решения:

$$\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp} = 0, \quad \omega^2 = \omega_{\perp}^2 \quad (\text{поперечные экситоны}), \quad (15.41)$$

$$\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp} = P_{\perp} \sin \theta_k, \quad \omega^2 = \omega_{\perp}^2 (1 + 4\pi\beta_{\perp} \sin^2 \theta_k) \\ (\text{«смешанные» экситоны}). \quad (15.42)$$

Мы пренебрегли здесь вкладом ϵ , вносимым в диэлектрические свойства колебаниями с другими волновыми векторами (в противном случае следовало бы заменить 4π на $4\pi/\epsilon$). Изложенные здесь результаты были получены в работе [6].

Смешанные экситоны становятся чисто продольными при $\theta_k = \pi/2$ и асимптотически поперечными при $\theta_k = 0$ (при нашем предположении $\beta_{\parallel} = 0$). Следовательно, взаимодействие фотона с продольными или смешанными экситонами исчезает при $\theta_k = \pi/2$; если же θ_k отклоняется от этого значения, то интенсивность их взаимодействия резко возрастает. Этот эффект наблюдался в ZnO. Обнаружение различия в энергиях поперечных и продольных экситонов указывает на то, что экситон подвижен в том смысле, что с ним связан некоторый волновой вектор \mathbf{k} .

Обсудим теперь результаты наблюдений над экситонами в различных кристаллах.

Германий [7]. В германии изучались экситоны, образующиеся как при прямых, так и при непрямых переходах (часто называемые соответственно *прямыми* и *непрямыми экситонами*). Прямые экситоны образуются при $\mathbf{k} = 0$ в результате поглощения одного фотона. При прямых переходах запрещенная зона находится между краем валентной зоны Γ_8 и зоной Γ'_2 ; ширина этой запрещенной зоны составляет 0,898 эв. Изотропная эффективная масса m^* на краю зоны Γ'_2 определялась из экспериментов с переходами Ландау и оказалась равной $0,037m$. Эффективную массу дырки можно приближенно определить как массу, которая соответствует правильному значению энергии связи низшего акцепторного состояния, вычисленному с помощью водородной модели; эта масса равна $0,20m$. Таким образом, эффективная масса экситона μ определяется соотношением

$$\frac{m}{\mu} \approx \frac{1}{0,037} + \frac{1}{0,20} = \frac{1}{0,031}. \quad (15.43)$$

Сульфид кадмия. Экситонный спектр этого кристалла, а также тонкая структура и магнетооптические эффекты были

исследованы довольно подробно (см., например, [8]). Кристалл сульфида кадмия является гексагональным и имеет структуру вюрцита; энергетическая зонная структура кристаллов типа вюрцита была рассмотрена в работах [9, 10]. Край зон в CdS, CdSe и ZnO, по-видимому, одинаковы и находятся близ точки $\mathbf{k}=0$. Ширина запрещенной зоны в CdS составляет 2,53 эв. В точке $\mathbf{k}=0$ валентная зона расщепляется на три двукратно вырожденных уровня, преобразующихся (в порядке возрастания энергии) по представлениям Γ_7 , Γ_7 , Γ_9 и отстоящих друг от друга соответственно на 0,57 и 0,016 эв. Край зоны проводимости преобразуется по представлению Γ_7 . Соответствующая энергия (см. задачу 14.4) имеет вид

$$\epsilon(\mathbf{k}) = A(k_x^2 + k_y^2) + Bk_z^2 \pm C(k_x^2 + k_y^2)^{1/2}. \quad (15.44)$$

Заметим, что третий член линеен по \mathbf{k} ; в эксперименте этот член никогда не удавалось обнаружить. Край зоны проводимости в CdS почти изотропен, эффективная масса $m^* = 0,20 m$. Массы дырок у вершины валентной зоны равны $m_{\perp} = 0,7m$ и $m_{\parallel} \approx 5m$; край зоны имеет эллипсоидальную форму. Электронный g -фактор почти изотропен и равен $-1,8$. Для дырочных состояний, преобразующихся по представлению Γ_9 , находим $g_{\parallel} = -1,15$ и $g_{\perp} = 0$. Имеется три серии экситонных линий; каждая серия связана с одной из трех валентных зон в точке $\mathbf{k}=0$. Вычисленная энергия основного состояния экситона (отсчитываемая от края зоны Γ_2') равна

$$E_1 = -\frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = -0,0017 \text{ эв} \quad (15.45)$$

(мы считали здесь $\epsilon = 16$). Наблюдаемое значение равно $-0,0025$ эв. Образование экситонов, возбуждающихся при не-прямых переходах, сопровождается испусканием фонона с энергией 0,0276 эв. Наблюдаемое значение энергии связи для таких экситонов равно 0,002 (5) эв.

По-видимому, самой интересной особенностью экситонного спектра в CdS является его зависимость от знака магнитного поля, перпендикулярного к оси c , когда волновой вектор фотона перпендикулярен к \mathbf{H} и к оси c . Оказалось, что интенсивность экситонных линий заметно меняется, если при прочих равных условиях изменить знак магнитного поля \mathbf{H} ; иными словами, этот эффект зависит от знака $\mathbf{q} \times \mathbf{H}$, где \mathbf{q} — волновой вектор фотона. Такой эффект невозможен в модели свободных электронов, но он оказывается разрешенным в кристалле, не обладающем центром симметрии. В системе отсчета, связанной с экситонным волновым пакетом, магнитное поле проявляется как

электрическое поле. Анализ проведенных экспериментов изложен в работе [8]. Этот эффект может происходить только с движущимися экситонами. Для линий примесного поглощения такой эффект невозможен.

Запись меди. В спектре этого кубического кристалла обнаруживаются четкие водородоподобные экситонные линии. Они были подробно изучены Гроссом и его сотрудниками [11—13]. К сожалению, структуру краев зон в этом случае нельзя определить из данных по циклотронному резонансу или из других независимых опытов, однако важные выводы можно сделать и из экспериментов с экситонами. Замечательная особенность экситонного спектра состоит в том, что, как отмечалось выше, линии, соответствующие оптическим переходам из основного состояния кристалла в экситонное состояние $1s$, очень слабы.

Свойства экситонов в ионных кристаллах обсуждаются в работе Декстера [14].

ЗАДАЧИ

15.1. В случае прямых оптических переходов рассмотреть зависимость коэффициента поглощения от разности энергии фотона и пороговой энергии.

15.2. Показать, что в одноосном кристалле, в котором в точке $k=0$ края зон не вырождены, волновое уравнение для экситона можно записать в виде

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu_0} \nabla^2 - \frac{1}{2\mu_0} \frac{2\gamma}{3} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\epsilon_0^2 r} \right\} \psi = \\ = \left\{ E - \frac{1}{2} \left(\frac{k_x^2}{M_{\perp}} + \frac{k_y^2}{M_{\perp}} + \frac{k_z^2}{M_{\parallel}} \right) \right\} \psi,$$

где

$$x = x_e - x_h, \quad y = y_e - y_h, \quad z = \left(\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} \right)^{1/2} (z_e - z_h),$$

$$\epsilon_0 = (\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp})^{1/2}, \quad \frac{1}{\mu_0} = \frac{2}{3} \frac{1}{\mu_{\perp}} + \frac{1}{3} \frac{1}{\mu_{\parallel}} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}},$$

$$\frac{1}{\mu_{\perp}} = \frac{1}{m_{e\perp}} + \frac{1}{m_{h\perp}}, \quad \frac{1}{\mu_{\parallel}} = \frac{1}{m_{e\parallel}} + \frac{1}{m_{h\parallel}},$$

$$\gamma = \frac{1}{\mu_{\perp}} - \frac{1}{\mu_{\parallel}} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}, \quad M_{\perp} = m_{e\perp} + m_{h\perp}, \quad M_{\parallel} = m_{e\parallel} + m_{h\parallel}.$$

15.3. Рассматривая в задаче 15.2 член с γ как малое возмущение, показать, что в первом порядке по γ энергии состояний с $n=1$ и $n=2$ имеют

следующий вид (E_1 — эффективный ридберг¹⁾):

$$\begin{aligned} 1s: & E_g - E_1, \\ 2s: & E_g - \frac{1}{4} E_1, \\ 2p_0: & E_g - \frac{1}{4} E_1 \left(1 + \frac{4}{15} \gamma\right), \\ 2p_{\pm 1}: & E_g - \frac{1}{4} E_1 \left(1 + \frac{2}{15} \gamma\right). \end{aligned}$$

15.4. Для рассмотренного выше магнитного эффекта Штарка для CdS найти величину квазиэлектрического поля, соответствующего магнитному полю в 30 кэ.

15.5. Показать, что вероятность «первого запрещенного» электрического дипольного перехода, в результате которого создается экситон, пропорциональна

$$\left| \left(\frac{\partial F_n}{\partial x} \right)_{\substack{x=0 \\ r=0}} \right|^2.$$

Литература

1. Bardeen J., Blatt J., Hall G. G., Proceedings of Conference on Photoconductivity (Atlantic City, 1954), N. Y., p. 146.
2. Roth L. M., Lax B., Zwerdling S., Phys. Rev. 114, 90 (1959).
3. Dresselhaus G., Phys. Chem. Solids 1, 14 (1956).
4. Elliott R. J., Phys. Rev. 124, 340 (1961).
5. Elliott R. J., Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
6. Hopfield J. J., Thomas D. G., Phys. Chem. Solids 12, 276 (1960).
7. Zwerdling S., Lax B., Roth L., Button K. J., Phys. Rev. 114, 80 (1959).
8. Hopfield J. J., Thomas D. G., Phys. Rev. 122, 35 (1961).
9. Casella R. C., Phys. Rev. 114, 1514 (1959).
10. Casella R. C., Phys. Rev. Letts 5, 371 (1960).
11. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Физика твердого тела 2, 379 (1960).
12. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Физика твердого тела 2, 1676 (1960).
13. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Физика твердого тела 2, 2963 (1960).
14. Dexter D. L., Nuovo Cimento Suppl. 7, 245 (1958).

¹⁾ Под эффективным ридбергом автор, по-видимому, понимает величину $\mu_0 e^4 / 2h^2 \epsilon_0^2$. (Прим. перев.)

Электродинамика металлов

При взаимодействии металла с электромагнитным полем наблюдается ряд разнообразных и тонких явлений. Их изучение часто позволяет получить важные и подробные сведения относительно поверхности Ферми. В настоящей главе будет рассмотрен аномальный скин-эффект, циклотронный резонанс, диэлектрические аномалии, магнитный резонанс в плазме и спиновая диффузия.

Аномальный скин-эффект

Рассмотрим сначала нормальный скин-эффект. Током смещения $\dot{\mathbf{D}}$ в металле обычно пренебрегают, когда частоты $\omega \ll \sigma$, где σ — проводимость в электростатических единицах. У хороших проводников при комнатной температуре $\sigma \approx 10^{18} \text{ сек}^{-1}$. Заметим, что $4\pi\sigma \equiv \omega_p^2 \tau$, где ω_p — плазменная частота, а τ — время релаксации носителей тока. Уравнения Максвелла в данном случае имеют следующий вид:

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \sigma \mathbf{E}, \quad \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \mu \dot{\mathbf{H}} \quad (16.1)$$

или

$$\text{rot rot } \mathbf{H} = -\nabla^2 \mathbf{H} = -\frac{4\pi\sigma\mu}{c^2} \dot{\mathbf{H}}, \quad (16.2)$$

откуда получаем уравнение для вихревого тока

$$k^2 \mathbf{H} = \frac{i4\pi\sigma\mu\omega}{c^2} \mathbf{H}, \quad (16.3)$$

если магнитное поле изменяется по закону $H \sim \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)$. Вещественная и мнимая части волнового вектора равны между собой; если σ — вещественно и равно σ_0 , то

$$k = (1 + i)(2\pi\mu\sigma_0\omega/c^2)^{1/2} = \frac{1 + i}{\delta_0}. \quad (16.4)$$

Мнимая часть k есть величина, обратная толщине классического скин-слоя, т. е.

$$\delta_0 = (c^2/2\pi\mu\sigma_0\omega)^{1/2}. \quad (16.5)$$

Для хорошего проводника при комнатной температуре и частоте, равной $3 \cdot 10^{10}$ гц, имеем $\delta_0 \approx 10^{-4}$ см. В случае очень чистых образцов при гелиевых температурах $\delta_0 \approx 10^{-6}$ см. Формулы (16.4) и (16.5) выведены в предположении, что σ — вещественная величина, что соответствует выполнению условия $\omega\tau \ll 1$. Из элементарной теории проводимости в переменных полях имеем

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m(1-i\omega\tau)} = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}; \quad (16.6)$$

при $\omega\tau \ll 1$ формула (16.6) дает для σ_0 обычное статическое значение $\sigma_0 = ne^2\tau/m$. Результат (16.6) есть прямое следствие уравнения переноса или выражения для дрейфовой скорости. В чистых образцах при гелиевых температурах в случае микроволновых частот может иметь место условие $\omega\tau \gg 1$. В этом предельном случае

$$k^2 \approx \frac{4\pi\omega\sigma_0}{c^2} \frac{i-\omega\tau}{(\omega\tau)^2}, \quad \text{Im}\{k\} \approx \frac{1}{\delta_0\omega\tau}. \quad (16.7)$$

Тогда, если для оценки δ исходить из формул (16.5) или (16.7), возникает серьезное сомнение в справедливости расчетов в случае низких температур, так как Λ — средняя длина свободного пробега носителей, скажем, при гелиевых температурах, может оказаться больше толщины скин-слоя. Поскольку типичные значения τ могут быть порядка 10^{-10} сек, то для электрона на поверхности Ферми средняя длина свободного пробега равна

$$\Lambda = v_F\tau \approx 10^8 \cdot 10^{-10} \approx 10^{-2} \text{ см}, \quad (16.8)$$

т. е. много больше толщины скин-слоя $\delta_0 \approx 10^{-6}$ см, согласно формуле (16.5) или $\delta \approx 10^{-5}$ см, согласно (16.7). Если $\Lambda/\delta \geq 1$, то уже нельзя считать, что плотность электрического тока $\mathbf{j}(\mathbf{x})$ определяется только локальным значением напряженности электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{x})$, и использование в уравнениях Максвелла величины $\sigma\mathbf{E}$, как это было сделано выше, становится необоснованным. Область значений $\Lambda > \delta$ называют областью *аномального скин-эффекта*. Большие значения средней длины свободного пробега оказывают сильное влияние на те свойства среды, которые определяют процессы распространения в ней волн.

Поверхностный импеданс. Наблюдаемые электродинамические свойства металлической поверхности полностью описываются функцией $Z(\omega)$, определяемой соотношением

$$Z = R - iX = \frac{4\pi}{c} \frac{E_t}{H_t}, \quad (16.9)$$

где E_t , H_t — тангенциальные составляющие \mathbf{E} и \mathbf{H} в поверхностном слое. Величина Z называется поверхностным импедансом. Величина R , являющаяся вещественной частью Z , называется поверхностным сопротивлением и определяет величину поглощаемой металлом мощности. Мнимую часть Z , т. е. X , называют поверхностным реактансом (или поверхностным реактивным сопротивлением). Величина X определяет сдвиг частоты резонансной полости внутри исследуемого металла. Из уравнения для $\operatorname{rot} \mathbf{E}$ получим для проницаемости μ

$$\frac{i\omega\mu H_t}{c} = \frac{\partial E_t}{\partial z}. \quad (16.10)$$

Тогда

$$Z = \frac{4\pi i\omega\mu}{c^2} \left(\frac{E_t}{\partial E_t / \partial z} \right)_{+0} = \frac{4\pi\omega\mu}{kc^2}; \quad (16.11)$$

здесь нормаль к поверхности направлена внутрь полости.

В случае нормального скин-эффекта $k = (1+i)/\delta_0$, и поэтому

$$Z = \frac{4\pi\omega\mu}{kc^2} = (1-i) \frac{2\pi\omega\delta_0\mu}{c^2} = (1-i) \frac{2\pi\mu}{c} \frac{\delta_0}{\lambda}, \quad (16.12)$$

где $\lambda = c/\omega$. Таким образом, величина Z определяется отношением толщины скин-слоя к длине волны.

Быстрота, с которой теряется энергия в направлении оси z в расчете на единицу поверхности, определяется средним по времени от вещественной части вектора Пойнтинга \mathbf{S} , величина которого равна

$$S = \frac{c}{4\pi} |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| = \frac{c}{4\pi} E_x H_y = \left(\frac{c}{4\pi} \right)^2 Z H_y^2, \quad (16.13)$$

причем значения полей берутся при $z = +0$. Для среднего по времени от вещественной части имеем

$$\langle \operatorname{Re} \{S\} \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{c}{4\pi} \right)^2 H^2 \operatorname{Re} \{Z\}, \quad (16.14)$$

где H — амплитудное значение поля H_y на поверхности.

Теперь рассмотрим вклад поверхностного слоя образца в индуктанс намагничивающей цепи, а именно, рассмотрим плоский соленоид, внутри которого помещена пластинка из проводящего материала толщиной $2d$. Пусть \mathcal{I} — ток на единицу длины соленоида. Тогда индуктанс на единицу длины запишется в виде

$$L = \operatorname{Re} \left\{ \frac{\text{поток}}{\mathcal{I}} \right\} = \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{\mathcal{I}} \int_{-d}^d dz H_y(z) \mu \right\}. \quad (16.15)$$

Поскольку $\partial E_x / \partial z = i\omega \mu H_y / c$, имеем

$$2E_x(d) = \frac{i\omega}{c} \int_{-d}^d dz H_y(z) \mu, \quad (16.16)$$

где $H(d) = 4\pi \mathcal{J} / c$. Тогда, согласно определению (16.9),

$$L = \operatorname{Re} \left\{ \frac{(2c/i\omega)}{(c/4\pi)} \frac{E_x(d)}{H_y(d)} \right\} = \frac{2c}{\omega} \operatorname{Re} \{-iZ\} = \frac{2c}{\omega} \operatorname{Im} \{Z\}. \quad (16.17)$$

Для плоского образца, служащего одной из концевых поверхностей прямоугольной резонансной полости с основным колебанием типа ТЕ, можно показать, что эффективное изменение длины полости равно

$$\delta l = -\frac{c}{4\pi} \lambda \operatorname{Im} \{Z\}. \quad (16.18)$$

Экстремальное значение аномального скин-эффекта (когда $\Lambda/\delta \gg 1$) можно качественно интерпретировать на основе «концепции неэффективности» Пиппарда. Среди электронов, движущихся в проводнике, только те, которые перемещаются почти параллельно поверхности, остаются в электрическом поле достаточно долго, чтобы поглотить из него значительное количество энергии. Предположим, что «эффективные» электроны — это те, которые перемещаются внутри угла $\sim \delta/\Lambda$. Следовательно, концентрация эффективных электронов $n_{\text{эфф}} = \gamma n \delta/\Lambda$, где γ — константа порядка единицы. Тогда эффективная проводимость равна

$$\sigma_{\text{эфф}} = \frac{n_{\text{эфф}} e^2 \tau}{m^*} = \gamma \frac{\delta}{\Lambda} \sigma_0. \quad (16.19)$$

Если в выражении (16.5) мы σ_0 заменим на $\sigma_{\text{эфф}}$ и решим его относительно δ , то найдем для эффективной толщины скин-слоя величину

$$\delta_{\text{эфф}}^3 = \frac{c^2 \Lambda}{2\pi \gamma \sigma_0 \omega} \quad (16.20)$$

и для удельного поверхностного сопротивления $\operatorname{Re}\{Z\}$ —

$$R = \frac{2\pi\omega}{c^2} \left(\frac{c^2 \Lambda}{2\pi \gamma \sigma_0 \omega} \right)^{1/3}. \quad (16.21)$$

Эта формула имеет тот же вид, что и полученный ниже (и более строго) правильный результат, соответствующий $\gamma \approx 10$.

Наиболее важное следствие выражения (16.21) состоит в том, что поверхностное сопротивление оказывается не завися-

щим от средней длины свободного пробега Λ , поскольку $\sigma_0 \sim \Lambda$. Поэтому измерения R дают возможность определить импульс электронов на поверхности Ферми в направлении электрического поля; действительно

$$\frac{\sigma_{xx}}{\Lambda} = \frac{ne^2}{m_{xx}^* v_F} = \frac{ne^2}{k_F}. \quad (16.22)$$

В общем случае произвольной поверхности Ферми ее форма влияет на величину компоненты тензора поверхностного сопротивления R_{xx} , что учитывается интегралом $\int |\rho(k_y)| dk_y$, где

$\rho(k_y)$ — радиус кривизны «ломтика» поверхности Ферми, соответствующего постоянному k_y . Это следует непосредственно из рис. 16.1. Эффективный ток обусловлен только теми электронами, значения k которых находятся в секторах, показанных на рис. 16.1 (угол раствора соответствует углу $\gamma\delta/\Lambda$). За время релаксации электроны внутри секторов изменяют свои импульсы на величину $\Delta k_x = e\mathcal{E}_x\tau$. Таким образом, объем k -пространства, вносящего вклад в величину тока, составляет

$$\Omega_{эфф} = \int dk_y e\mathcal{E}_x\tau |\rho(k_y)| (\gamma\delta/\Lambda),$$

и поэтому

$$J_x = ev_F \frac{1}{4\pi^3} \Omega_{эфф} = \frac{e^2 g_x}{4\pi^3} \gamma\delta \int dk_y |\rho(k_y)|. \quad (16.23)$$

Это выражение дает эффективную проводимость для поверхности Ферми в общем случае. Тогда для диффузного рассеяния имеем

$$R_{xx} = \left(\frac{3^{3/2} \omega^2}{64\pi^2 c^4 e^2 \int dk_y |\rho(k_y)|} \right)^{1/3}. \quad (16.24)$$

В работе Диппарда [1] для случая меди показано, сколь мощ-

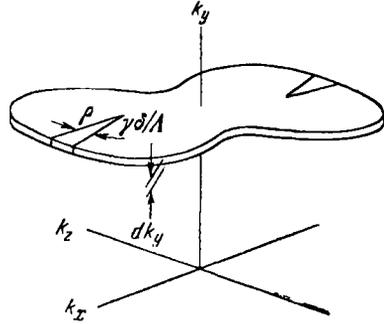


Рис. 16.1. «Ломтик» поверхности Ферми при фиксированном значении k_y , показывающий области значений k для так называемых эффективных электронов, скорости которых лежат внутри изображенного на рисунке угла, равного $\gamma\delta/\Lambda$.

поликристаллического образца, где кристаллиты ориентированы случайным образом, то данные об аномальном скин-эффекте позволяют определить полную площадь поверхности Ферми.

Математическая теория аномального скин-эффекта. Рассмотрим поверхность полубесконечного металла, расположенную в плоскости xy , причем пусть ось \hat{z} направлена наружу. Поля описываются выражениями

$$E(z) = E_{x0}(z) e^{i\omega t}, \quad H(z) = H_{y0}(z) e^{-i\omega t}. \quad (16.25)$$

Тогда уравнения Максвелла запишутся в виде

$$-\frac{dH}{dz} = -\frac{i\omega}{c} E + \frac{4\pi}{c} j, \quad \frac{dE}{dz} = \frac{i\omega}{c} H, \quad (16.26)$$

где теперь $j(z)$ — плотность тока. Исключив H , получим

$$\frac{d^2 E}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E = -\frac{4\pi i\omega}{c^2} j. \quad (16.27)$$

Электроны мы считаем изотропными с массой m . Функция распределения имеет вид $f = f_0 + f_1(\mathbf{v}, z)$, где f — невозмущенное распределение. Если время релаксации есть τ , то в наименьшем порядке по f_1 уравнение переноса Больцмана имеет вид

$$v_z \frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{1 - i\omega\tau}{\tau} f_1 = -\frac{e}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} E(z) = -e \frac{\partial f_0}{\partial v_x} v_x E(z). \quad (16.28)$$

Удобнее работать с фурье-образами, определенными соотношениями

$$\mathcal{E}(q) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz E e^{iqz}, \quad J(q) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz j e^{iqz}. \quad (16.29)$$

Предположим, что электроны зеркально отражаются от поверхности. Если считать, что оставшаяся половина пространства ($z < 0$) заполнена другим куском того же металла, то электроны в каждой половине пространства будут вести себя так, как если бы отражение было зеркальным. Мы должны только обеспечить надлежащее электрическое поле в плоскости $z=0$. Градиент этого поля будет иметь особенность (cusp) при $z=0$, поскольку поле затухает в обоих направлениях оси z , т. е.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial z}\right)_{+0} = -\left(\frac{\partial E}{\partial z}\right)_{-0}. \quad (16.30)$$

Это условие можно ввести в уравнение (16.27), добавив в него член с дельта-функцией:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E = -\frac{4\pi i\omega}{c^2} j + 2 \left(\frac{dE}{dz}\right)_{+0} \delta(z). \quad (16.31)$$

Записав в этом уравнении все члены в виде интегралов Фурье, получим

$$-q^2 \mathcal{E}(q) + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \mathcal{E}(q) = -\frac{4\pi i \omega}{c^2} J(q) + \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{dE}{dz}\right)_{z=0}. \quad (16.32)$$

Уравнение переноса дает нам другую связь между \mathcal{E} и J . Введем фурье-образ

$$\Phi_1(q) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz f_1 e^{iqz}. \quad (16.33)$$

Тогда из (16.28) для ферми-газа при $k_B T \ll \epsilon_F$ получим

$$(1 - i\omega\tau + iqv_z\tau) \Phi_1(q) = -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \tau e v_x \mathcal{E}(q) \approx \delta(\epsilon - \epsilon_F) \tau e v_x \mathcal{E}(q). \quad (16.34)$$

Решение для $\Phi_1(q)$ имеет вид

$$\Phi_1(q) = \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_F) e v_x \tau}{1 - i\omega\tau + iqv_z\tau} \mathcal{E}(q). \quad (16.35)$$

Плотность электрического тока

$$j(z) = \frac{e}{4\pi^3} \int d^3k v_x f_1 \quad (16.36)$$

имеет фурье-компоненты, равные

$$J(q) = \frac{e}{4\pi^3} \int d^3k v_x \Phi_1(q) = \mathcal{E}(q) \frac{e^2 m^3 \tau}{4\pi^3} \int d^3v \frac{v_x^2 \delta(\epsilon - \epsilon_F)}{1 - i\omega\tau + iq\tau v_z}. \quad (16.37)$$

Определим компоненту $\sigma_{xx}(q)$ тензора проводимости соотношением $J(q) = \sigma_{xx}(q) \mathcal{E}(q)$; тогда

$$\sigma_{xx}(q) = \frac{e^2 m^3 \tau}{4\pi^2} \int d v v^4 \delta(\epsilon - \epsilon_F) \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) \frac{\sin^2 \theta}{1 - i\omega\tau + iq\tau v \cos \theta}. \quad (16.38)$$

Теперь решение всей задачи сводится к оценке интеграла по $d(\cos \theta)$. Общее решение со всеми деталями было дано Рейтером и Зондхеймером [3]. Читатель может самостоятельно убедиться в том, что при $q \rightarrow 0$ результат (16.38) принимает вид

$$\sigma_{xx}(0) \rightarrow \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \equiv \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (16.39)$$

в полном согласии с полученным ранее результатом.

Оценим (16.38) в предельной аномальной области $\Lambda q \gg |1 - i\omega\tau|$. Пусть

$$\Lambda' = \frac{\Lambda}{1 - i\omega\tau} = \frac{v_F\tau}{1 - i\omega\tau}; \quad (16.40)$$

тогда интеграл по $d(\cos\theta)$ запишется в виде

$$\frac{1}{1 - i\omega\tau} \int_{-1}^1 dx \frac{1 - x^2}{1 + i\Lambda'qx} \approx \frac{2 \operatorname{arctg} \Lambda'q}{\Lambda q} \approx \frac{\pi}{\Lambda |q|}, \quad (16.41)$$

где мы пренебрегли членами более высокого порядка по $(\Lambda'q)^{-1}$. Итак, используя соотношение $2m\varepsilon_F = (3\pi^2n)^{2/3}$, получим

$$\sigma_{xx}(q) \approx \frac{ne^2\tau}{m} \frac{3\pi}{4\Lambda |q|} = \sigma_0 \frac{3\pi}{4\Lambda |q|}. \quad (16.42)$$

Заметим, что это — поперечная проводимость ($\hat{\mathbf{x}} \perp \mathbf{q}$) и, следовательно, она не идентична продольной проводимости, связанной с продольной диэлектрической проницаемостью электронного газа, о которой шла речь в гл. 6.

Объединяя полученный результат с (16.32) и пренебрегая членом порядка $(\omega/c)^2$, соответствующим току смещения, получим

$$\mathcal{E}(q) \left(-q^2 + \frac{4\pi i}{c^2} \sigma_{xx}\omega \right) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{dE}{dz} \right)_{+0}, \quad (16.43)$$

так что

$$E(z) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{dE}{dz} \right)_{+0} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \frac{e^{-iqz}}{-q^2 + (2i\sigma_{xx}/\delta^2\sigma_0)}, \quad (16.44)$$

где $\delta^2 = c^2/2\pi\omega\sigma_0$. Используя (16.42) и полагая $\xi = q(2\Lambda\delta^2/3\pi)^{1/2}$, вычислим интеграл в (16.44) при $z=0$; он равен

$$-2i \left(\frac{2\Lambda\delta^2}{3\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{1 + i\xi^3} = -\frac{2}{3} \left(\frac{2\pi^2\Lambda\delta^2}{3} \right)^{1/2} (1 + i3^{-1/2}). \quad (16.45)$$

Здесь мы воспользовались формулой (856.6) из таблиц Двайта [4].

Поверхностный импеданс Z_∞ в предельном случае, соответствующем краю области аномального скин-эффекта, можно определить из (16.11), (16.44) и (16.45); он запишется в виде

$$Z_\infty = \frac{4\pi i\omega}{c^2} \left(\frac{E}{\partial E/\partial z} \right)_{+0} = \frac{8}{9} \left(\frac{3^{1/2}\pi\omega^2\Lambda}{c^4\sigma_0} \right)^{1/2} (1 - i3^{1/2}). \quad (16.46)$$

Этот результат согласуется с результатом работы [3], но в данном случае мы не делали предположения о том, что $\omega\tau \ll 1$. Поскольку $\sigma_0 \sim \Lambda$, мы видим, что Z_∞ не зависит от средней длины свободного пробега. Если отражение от поверхности носит диффузный характер, то в выражении (16.46) для Z_∞ множитель $8/9$ отсутствует. Считают, что отражение, по-видимому, всегда носит диффузный характер, за исключением некоторых случаев, когда имеют место особые условия на поверхности.

Квантовая теория аномального скин-эффекта в обычных и сверхпроводящих металлах изложена в работе Маттиса и Бардина [5].

Циклотронный резонанс в металлах

Для наблюдения циклотронного резонанса в металлах необходимо, естественно, чтобы поверхностный импеданс как функция статического магнитного поля обнаруживал резонансные свойства. Наиболее удобная для обсуждения схема рассмотрения этого эффекта описана в работе Азбеля и Канера [6]. Статическое поле H_0 лежит в плоскости образца; переменное электрическое поле тоже лежит в этой плоскости и может быть либо параллельно полю H_0 , либо перпендикулярно к нему. Если время релаксации достаточно велико, то можно считать, что носители тока перемещаются по спиральным траекториям вокруг H_0 , проходя при каждом обороте через переменное поле, локализованное в скин-слое. Резонансное поглощение энергии будет происходить в том случае, если носитель при каждом попадании в скин-слой будет оказываться в электрическом поле в той же фазе. Итак, при резонансе

$$\frac{2\pi}{\omega_c} = p \frac{2\pi}{\omega}, \quad (16.47)$$

где p — целое число, или

$$\omega_c = \frac{\omega}{p},$$

где p — индекс гармоник. Напомним, что в полупроводниках циклотронный резонанс возможен только для $p=1$, так как проникающее в образец переменное поле можно считать однородным.

Приводимые ниже качественные соображения позволяют показать, что в присутствии магнитного поля справедливо соотношение

$$Z_\infty(H) \approx Z_\infty(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi}{\omega_c\tau} - i \frac{2\pi\omega}{\omega_c}\right) \right]^{1/2}. \quad (16.48)$$

Иными словами, $Z_\infty(H)$ — периодическая функция от ω/ω_c . Чтобы выяснить физический смысл формулы (16.48), рассмотрим вклад в ток и, следовательно, в проводимость, вносимый одним носителем, радиус орбиты которого велик по сравнению с толщиной скин-слоя. Изменение фазы переменного поля за период $2\pi/\omega_c$ равно $2\pi\omega/\omega_c$; если мы хотим учесть столкновения, то вместо ω надо взять $\omega - (i/\tau)$. Следовательно, при прохождении каждого витка спирали ток умножается на фазовый множитель

$$e^{-w} \equiv \exp\left(-\frac{2\pi}{\omega_c\tau} - i\frac{2\pi\omega}{\omega_c}\right). \quad (16.49)$$

Фазовый множитель полного тока, обусловленный прохождением всех витков, равен

$$1 + e^{-w} + e^{-2w} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-w}}. \quad (16.50)$$

Эта величина и входит в выражение для эффективной проводимости, в чем легко убедиться из уравнения переноса, записанного в виде, предложенном Чамберсом (см. гл. 12). Из выражений (16.21) или (16.46) легко видеть, что $Z_\infty \sim (1/\sigma_{\text{эфф}})^{1/2}$, откуда сразу вытекает (16.48).

Результат, очень близкий (16.48), получается также из решения уравнения переноса в предельном случае, соответствующем краю области аномального скин-эффекта, при наличии статического магнитного поля, параллельного поверхности образца. Мы увидим, что рассмотрение будет носить тот же характер, что и в отсутствие поля, но теперь в левую часть уравнения переноса (16.28) добавится член $\omega_c \partial f_1 / \partial \varphi$, где $\omega_c = eH/mc$ — циклотронная частота, а φ — азимутальный угол относительно направления \mathbf{H}_0 , принятого за полярную ось.

В случае статического магнитного поля \mathbf{H}_0 линеаризованное уравнение переноса имеет следующий вид:

$$-i\omega f_1 + v_z \frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{eE}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} + \frac{e}{mc} \mathbf{v} \times \mathbf{H}_0 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{f_1}{\tau}. \quad (16.51)$$

Рассмотрим специальный случай относительного расположения полей $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{E} \parallel \hat{\mathbf{x}}$. Введем в пространстве скоростей сферическую полярную систему координат, так что $\mathbf{v} \equiv (v, \theta, \varphi)$; здесь ось $\hat{\mathbf{x}}$ считается полярной осью. Тогда

$$\frac{eH_0}{mc} \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} \times \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}} = \omega_c \hat{\mathbf{x}} \cdot \text{rot } \mathbf{v} f_1 = \omega_c \frac{\partial f_1}{\partial \varphi}, \quad (16.52)$$

и уравнение переноса примет вид

$$(1 - i\omega\tau) f_1 + v\tau \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial f_1}{\partial z} + \omega_c\tau \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} = -e\tau v \cos\theta \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (16.53)$$

Если произвести фурье-преобразование, то

$$(1 + i\nu\bar{\tau}q \sin \theta \sin \varphi + \omega_c \bar{\tau} \frac{\partial}{\partial \varphi}) \Phi_1(q) = \\ = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) e\bar{\tau}v \cos \theta \mathcal{E}(q), \quad (16.54)$$

где $\bar{\tau} \equiv \tau/(1 - i\omega\tau)$. Это простое линейное дифференциальное уравнение имеет решение

$$\Phi_1(q) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) ev \cos \theta \mathcal{E}(q) \omega_c^{-1} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi' \exp \left\{ \frac{(\varphi' - \varphi) - i\nu\bar{\tau}q \sin \theta (\cos \varphi' - \cos \varphi)}{\omega_c \bar{\tau}} \right\}. \quad (16.55)$$

В том, что (16.55) действительно является решением, можно убедиться непосредственным дифференцированием. Компонента q плотности тока имеет вид

$$J(q) = \frac{em^3}{4\pi^3} \int v^3 dv \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi \Phi_1(q). \quad (16.56)$$

Интегрирование здесь не тривиально; за всеми подробностями мы отсылаем читателя к работе [7]. В предельном случае $v_F q / \omega_c \gg 1$, который эквивалентен условию $r_c \gg \delta$, где r_c — циклотронный радиус, оказывается, что

$$J(q) = \frac{3\pi}{4} \frac{ne^2 \mathcal{E}(q)}{m\nu_F q} \operatorname{cth} \left(\frac{1 - i\omega\tau}{\omega_c \bar{\tau}} \pi \right). \quad (16.57)$$

Отсюда следует, что $J(q)$ испытывает периодические осцилляции, если $\omega_c \bar{\tau} \gg 1$ и $\omega\tau \gg 1$. В том же предельном случае поверхностный импеданс для края области аномального скин-эффекта (при зеркальном отражении) описывается выражением

$$Z_\infty(H) = Z_\infty(0) \operatorname{th}^{1/3} [\pi(1 - i\omega\tau)/\omega_c \bar{\tau}]. \quad (16.58)$$

Этот результат был получен в работах [8,9]. Периодичность (16.58) та же, что и у приближенного выражения (16.48), поскольку

$$\operatorname{th}(x - iy) = \frac{\operatorname{sh} 2x - i \sin 2y}{\operatorname{ch} 2x + \cos 2y}. \quad (16.59)$$

В случае, соответствующем краю области аномального скин-эффекта, результат (16.58) применим как для продольного, так и для поперечного расположений поля. При наличии магнитного поля граничные условия становятся сложнее использованных в работах [8, 9] (см. по этому вопросу статью Азбеля и Канера [10]).

Экспериментальные кривые циклотронного резонанса для меди и кривые, построенные на основе теоретических расчетов при подходящих значениях m_c и τ , приведены на рис. 16.2.

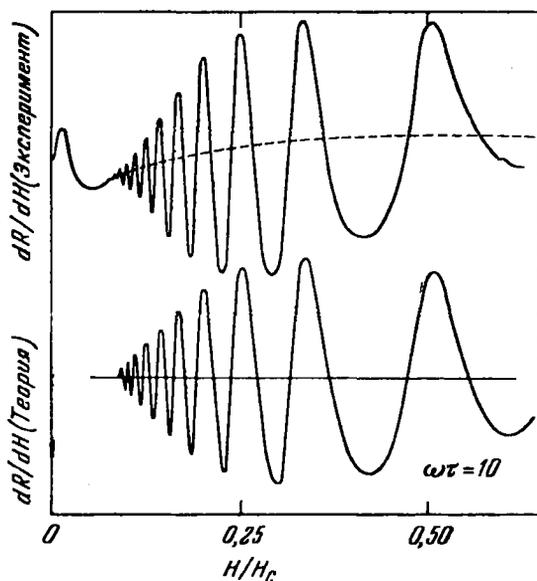


Рис. 16.2. Кривые циклотронного резонанса в меди.

Эти кривые позволяют сопоставить результаты расчетов зависимости производной поверхностного сопротивления от магнитного поля с экспериментальными данными, полученными на частоте $24 \cdot 10^9$ гц.

Значение массы m_c выражено через площадь поверхности Ферми S согласно соотношению

$$m_c = \frac{1}{2\pi} \frac{dS}{d\varepsilon} \quad (16.60)$$

(см. (11.54)). Стационарные значения производной $dS/d\varepsilon$, соответствующие k_H , определяют сечения поверхности Ферми, которые дают вклад в центральную и периферийные части циклотронных линий.

В экспериментах по циклотронному резонансу в металлах мы наблюдаем резонанс, обусловленный лишь некоторыми избранными электронами, орбиты которых проходят через скин-слой. Вклад этих электронов в величину их эффективной массы, обусловленный электрон-электронным взаимодействием, не обя-

зательно такой же, как и при эффекте де Гааза — Ван Альфена, когда вклад каждого электрона одинаков. Не следует ожидать, что эксперименты по циклотронному резонансу дадут те же значения эффективных масс, которые получаются из измерений эффекта де Гааза — Ван Альфена, даже если поверхность Ферми такова, что производную $dS/d\epsilon$ в формуле (16.60) можно однозначно сопоставить с величиной S , входящей в выражение для эффекта де Гааза — Ван Альфена.

Эффективная масса может изменяться также за счет электрон-фононного взаимодействия, как это было при рассмотрении полярона, но мы полагаем, что при циклотронном резонансе данный эффект будет сказываться так же, как и в других экспериментах, где играет роль эффективная масса на поверхности Ферми. Однако из оптических экспериментов можно установить, что эффективная масса электрона не связана с фононами; в оптических переходах могут принимать участие и те электроны, которые не лежат на поверхности Ферми.

Теория циклотронного резонанса в металлах для случая магнитного поля, перпендикулярного к поверхности образца, рассмотрена в работе [11]; при такой геометрии в условия резонанса входит доплеровское смещение.

Диэлектрическая аномалия

Рассмотрим теперь диэлектрические свойства свободного электронного газа с n носителями на единицу объема; эффективная масса носителя равна m^* , а его заряд равен e . В предположении $\omega\tau \gg 1$ уравнение движения имеет вид

$$m^*\ddot{x} = eE, \quad -\omega^2 m^* x = eE. \quad (16.61)$$

Следовательно, вклад свободных носителей в величину диэлектрической поляризации составляет

$$P = nex = -\frac{ne^2}{m^*\omega^2} E. \quad (16.62)$$

Отсюда для диэлектрической проницаемости имеем

$$\epsilon = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m^*\omega^2} + 4\pi\chi_a, \quad (16.63)$$

где χ_a — диэлектрическая восприимчивость единицы объема самого вещества (независимо от присутствия других веществ). Вклад носителей в величину ϵ можно считать равным $-\omega_p^2/\omega^2$, где ω_p — плазменная частота.

Далее, при низких частотах, величина $-\omega_p^2/\omega^2$ приобретет для ϵ доминирующее значение и сделает ее отрицательной.

Дисперсионный закон для электромагнитных волн (при $\mu=1$) имеет вид

$$\omega^2 = \frac{c^2 k^2}{\epsilon}. \quad (16.64)$$

Если $\epsilon \approx -\omega_p^2/\omega^2$, то $-\omega_p^2 = c^2 k^2$, или

$$k = i \frac{\omega_p}{c}. \quad (16.65)$$

Следовательно, электромагнитные волны в металлах затухают на расстоянии порядка дебаевской длины, т. е. длины порядка 10^{-6} см, независимо от частоты, если выполняются условия $\omega\tau \gg 1$ и $\omega_p \gg \omega$. При получении этого результата аномальным скин-эффектом мы пренебрегали.

Для значений ω , больших любого корня ω_0 уравнения

$$\epsilon(\omega_0) = 0, \quad (16.66)$$

диэлектрическая проницаемость становится положительной, волновой вектор — вещественным и электромагнитные волны могут распространяться в среде. Эта теория объясняет явление прохождения через щелочные металлы электромагнитных волн в ультрафиолетовой области спектра. Изменение отражательной способности кристаллов, когда частота ω падающего излучения проходит значение ω_0 , называется *диэлектрической аномалией*. Если концентрация n носителей известна, то экспериментальное определение значения ω_0 дает нам величину m^* . Эффективность такого определения зависит, естественно, от того, насколько проста структура краев энергетических зон.

Выше все время предполагалось, что мы находимся вне области аномального скин-эффекта. Вполне возможно, что в видимой области спектра $\omega\tau \gg 1$, но Λ не больше δ . Частотная область, соответствующая видимой области спектра, рассмотрена в упомянутой выше работе [3], а также в работе [12].

Приняв вычисленные Бруксом значения эффективной массы электрона в щелочных металлах, найдем длины волн, соответствующие границе прозрачности. Эти найденные расчетом значения вместе с наблюдаемыми на опыте приведены ниже.

Металл	Li	Na	K	Rb	
$\lambda, \text{ \AA}$ {	выч.	1840	2070	2720	3000
	набл.	1550	2100	3150	3400

При расчетах не были сделаны поправки на поляризацию ионных остовов, хотя этот эффект существен и его можно наблюдать в опыте. Из выражения (16.49) видно, что предел прозрачности при $\chi_a \neq 0$ можно определять по формуле

$$\omega_0^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + 4\pi\chi_a}. \quad (16.67)$$

Согласно данным экспериментов по отражению величина $(1 + 4\pi\chi_a)^{1/2}$ для металлического серебра равна примерно 2. Это согласуется с оценками величины χ_a , полученными из сравнения значений показателей преломления галогенидов серебра и галогенидов щелочных металлов.

Распространение электромагнитных волн в магнитной плазме

Бауэрс и др. [13] наблюдали удивительные эффекты, связанные с распространением электромагнитных волн в натрии высокой чистоты при 4°K , помещенном в статическое магнитное поле порядка 10^4 э. Было установлено, что в металле могут распространяться электромагнитные волны с частотой порядка 10 гц и с длиной волны порядка 1 см. Иначе говоря, фазовая скорость этих волн составляла всего лишь ~ 10 см/сек, что соответствует показателю преломления $\sim 3 \cdot 10^9$ и диэлектрической проницаемости порядка 10^{19} . Электромагнитные колебания при этих условиях называют *спиральными* (helicon). Их существование было предсказано Эгреном.

Рассмотрим уравнение движения свободного электрона с массой m^* в статическом магнитном поле H , направленном вдоль оси z при наличии переменного электрического поля с компонентами E_x, E_y ; оно имеет вид

$$m^* \ddot{x} = eE_x + \frac{e}{c} \dot{y}H, \quad m^* \ddot{y} = eE_y - \frac{e}{c} \dot{x}H \quad (16.68)$$

или, вводя $\omega_c = eH/m^*c$,

$$-\omega^2 x = \frac{e}{m^*} E_x - i\omega\omega_c y, \quad -\omega^2 y = \frac{e}{m^*} E_y + i\omega\omega_c x. \quad (16.69)$$

В условиях описанного выше эксперимента $\omega \ll \omega_c$; поэтому, помня, что $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m^*$, получим для тензора диэлектрической восприимчивости

$$4\pi\bar{\chi} = \begin{pmatrix} 0 & -i\omega_p^2/\omega\omega_c & 0 \\ i\omega_p^2/\omega\omega_c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_p^2/\omega^2 \end{pmatrix} \approx \bar{\epsilon}, \quad (16.70)$$

поскольку $\omega_p^2/\omega_c \gg 1$. Для распространяющейся вдоль оси z электромагнитной волны с волновым вектором k уравнения Максвелла примут вид

$$\left. \begin{aligned} kH_y &= \frac{\omega}{c}(\epsilon_{xx}E_x + \epsilon_{xy}E_y), & kH_x &= -\frac{\omega}{c}(\epsilon_{yx}E_x + \epsilon_{yy}E_y), \\ kE_y &= -\frac{\omega}{c}H_x, & kE_x &= \frac{\omega}{c}H_y. \end{aligned} \right\} \quad (16.71)$$

Тогда, составив уравнение для $E_x + iE_y$ и пренебрегая ϵ_{xx} и ϵ_{yy} , получим

$$k^2 = \frac{\omega\omega_p^2}{c^2\omega_c} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{k^2 H c}{4\pi n e}. \quad (16.72)$$

Эти результаты оказались не зависящими от массы частиц. Поэтому такого рода эксперименты позволяют определять эффективный заряд носителей в металле, хотя теоретически, казалось бы, твердо установлено, что электрон-электронное взаимодействие не может привести к какому-либо отличию эффективного заряда носителей от величины e . Если подставить в формулу (16.72) значения $k=10 \text{ см}^{-1}$, $H=10^4 \text{ э}$, $n=10^{23} \text{ см}^{-3}$, то получим $\omega \sim 60 \text{ сек}^{-1}$.

Для энергетической поверхности в общем случае можно рассмотреть эту задачу для $\omega_c \tau \gg 1$ при $\omega \tau \ll 1$. Пиппард дал общий вид предельной формы тензора статической проводимости в магнитном поле. Если поле $\mathbf{H} \parallel \hat{z}$ и незамкнутые (открытые) орбиты отсутствуют, то

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} AH^{-2} & GH^{-1} & CH^{-1} \\ -GH^{-1} & DH^{-2} & EH^{-1} \\ -CH^{-1} & -EH^{-1} & F \end{pmatrix}, \quad (16.73)$$

где A, C, D, E, F, G — величины, не зависящие от H . В общем случае, считая, как и выше, $\omega \ll \omega_c \ll \omega_p$, имеем

$$\epsilon_{\mu\nu} = -i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu}; \quad (16.74)$$

тогда приближенное секулярное уравнение (при $G \neq 0$) примет вид

$$\begin{vmatrix} c^2 k^2 & -i4\pi G \omega H^{-1} \\ i4\pi G \omega H^{-1} & c^2 k^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (16.75)$$

Его решение

$$\omega = \pm \frac{k^2 c^2 H}{4\pi G} \quad (16.76)$$

имеет ту же форму, что и (16.72). Подчеркнем, что в уравнении (16.75) содержатся все гальваномангнитные эффекты.

Если для произвольного направления в кристалле существуют открытые орбиты, то тензор статической ($\omega\tau \ll 1$) проводимости в магнитном поле для плоскости xy имеет вид

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} A_1 & GH^{-1} \\ -GH^{-1} & A_2 \end{pmatrix}, \quad (16.77)$$

где A_1, A_2 не зависят от H . Если $cA_1 \gg \omega$ и $cA_2 \gg \omega$, то

$$\bar{\epsilon} \approx \frac{i4\pi\bar{\sigma}}{\omega}. \quad (16.78)$$

Секулярное уравнение общего вида, вытекающее из (16.71), запишется следующим образом:

$$\begin{vmatrix} \frac{c^2k^2}{\omega^2} - \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} \\ -\epsilon_{xy} & \frac{c^2k^2}{\omega^2} - \epsilon_{yy} \end{vmatrix} = 0. \quad (16.79)$$

Если $A_1 = A_2 = A$, то при $\omega\tau \ll 1$ получим

$$\omega = \pm \frac{k^2c^2H}{4\pi(G + iAH)}. \quad (16.80)$$

Величина A представляет собой часть статической проводимости (в нулевом магнитном поле), которая обусловлена незамкнутыми орбитами, а величина G/H — некоторое среднее от $\sigma_0/\omega_c\tau$. Таким образом, в магнитных полях, достаточно сильных, чтобы выполнялось условие $\omega_c\tau \gg 1/\eta$, где η — доля открытых орбит, низкочастотный резонанс невозможен. Если поле H не столь велико, то резонанс будет просто ослаблен из-за проводимости, связанной с открытыми орбитами.

Спиновый резонанс при обычном скин-эффекте

В выражение для поверхностного импеданса при обычном скин-эффекте входит магнитная проницаемость; согласно (16.12)

$$Z = (1 - i) \left(\frac{2\pi\omega\mu}{c^2\sigma} \right)^{1/2} \sim (1 - i)\mu^{1/2}. \quad (16.81)$$

Далее,

$$\mu = 1 + 4\pi(\chi_1 + i\chi_2), \quad (16.82)$$

где $\chi_1 = \text{Re}\{\chi\}$, $\chi_2 = \text{Im}\{\chi\}$.

Если, как и при ядерном резонансе, $|\chi| \ll 1$, то $\mu^{1/2}$ можно разложить в ряд, и мы получим

$$Z \sim (1 - i)(1 + 2\pi\chi_1 + 2\pi i\chi_2), \quad (16.83)$$

откуда

$$\operatorname{Re}\{Z\} \sim 1 + 2\pi(\chi_1 + \chi_2). \quad (16.84)$$

Из этого результата следует, что истинное поглощение мощности при частотах, близких к частотам ядерного резонанса в металлическом образце, толщина которого достаточно велика по сравнению со скин-слоем, определяется величиной $\chi_1 + \chi_2$, а не только одной компонентой χ_2 , обычно характеризующей поглощение. Сама толщина скин-слоя при переходе через резонанс изменяется, и поэтому поглощение определяется как величиной χ_1 , так и величиной χ_2 .

При ферромагнитном резонансе в этих условиях нельзя считать $|\chi|$ малой величиной. Введем вещественные величины μ_R и μ_L , определив их соотношением

$$Z \sim (1 - i)\mu^{1/2} = \mu_R^{1/2} - i\mu_L^{1/2}. \quad (16.85)$$

Если

$$\mu = \mu_1 + i\mu_2, \quad (16.86)$$

то

$$\mu_R = (\mu_1^2 + \mu_2^2)^{1/2} + \mu_2, \quad \mu_L = (\mu_1^2 + \mu_2^2)^{1/2} - \mu_2. \quad (16.87)$$

Из измерений потерь определяется μ_R ; из измерений индуктивного сопротивления вторая компонента — μ_L .

Дайсоновская форма линии. Интересный результат был получен при изучении электронного спинового резонанса в парамагнитных металлах, когда диффузия спинов внутрь скин-слоя и из него была такова, что за время спиновой релаксации происходило множество актов такого перехода. Эта ситуация, вообще говоря, не аналогична аномальному скин-эффекту, так как время релаксации электронов в щелочных металлах при трансляционном движении, т. е. для процесса проводимости, гораздо меньше, чем время электронной спиновой релаксации. Мы будем предполагать, что для электрической проводимости соблюдаются условия, характерные для обычного скин-эффекта.

Уравнение Блоха для поперечных компонент вектора намагниченности с учетом диффузии и с единственным временем релаксации имеет вид

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} - \frac{\mathbf{M}}{T_1} + D \nabla^2 \mathbf{M}. \quad (16.88)$$

Будем решать это уравнение совместно с уравнением для вихревого тока

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \frac{4\pi\sigma}{c^2} (\dot{\mathbf{H}} + 4\pi \dot{\mathbf{M}}). \quad (16.89)$$

Эти два уравнения приводят к (2×2) -секюлярному уравнению, составляемому из коэффициентов при $M^\pm = M_x \pm iM_y$; при этом вводятся также компоненты H вида $H^\pm = H_x \pm iH_y$. Корни секюлярного уравнения дадут дисперсионный закон $k(\omega)$; получаются два различных корня. Эти два решения при данном ω следует объединить, чтобы удовлетворить «поверхностным» граничным условиям для «диффузии» намагниченности. Если мы предположим, что на самой поверхности спиновая релаксация не происходит, то на поверхности должно выполняться условие

$$k \cdot \text{grad } M = 0,$$

где k — нормаль к ней. При этих условиях форма линии магнитного поглощения имеет сходство с формой дисперсионной кривой. Это решение было подробно рассмотрено Дайсоном [14].

ЗАДАЧИ

16.1. Пусть векторы H_0 и k параллельны оси \hat{z} и имеются «незатухающие» периодические открытые орбиты, параллельные оси k_x . Показать, что дисперсионный закон для электромагнитных волн в металле имеет вид

$$\omega \approx \frac{k c \omega_c \omega^*}{\omega_p^2},$$

где $\omega^{*2} = 4\pi l_{\text{откр}} e^2 / m$ — эффективная плазменная частота для открытых орбит.

16.2. Рассмотрим пленку толщиной D . Показать, что условие $D > c/\sigma_0$ (в большей мере, чем условие $D > \delta_0$) может служить критерием способности пленки отражать большую часть нормально падающего на нее излучения. Предполагается, что $c/\sigma_0 \ll \delta_0$. Эта задача может служить хорошим упражнением в применении уравнений Максвелла, хотя проще ее решить непосредственно из физических соображений. Этот результат означает, что вопрос об отражательной способности очень тонких пленок связан прежде всего с величиной импеданса, а не с величиной мощности, поглощаемой пленкой.

16.3. Методами, развитыми в гл. 6, показать, что в предельном случае $\omega t \gg 1$ и $(kq/m) \gg \omega$ поперечная диэлектрическая проницаемость электронного газа при абсолютном нуле имеет вид

$$\epsilon(\omega, q) = \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_q \approx \frac{4\pi i}{\omega} \frac{3\pi l e^2}{4m v_F q},$$

что согласуется с формулой (16.42).

Указание. Вычислить с точностью до членов $O(A)$ величину

$$(J_q)_x = \text{Sp } e^{-iq \cdot x} p v_x = \frac{e}{m} \sum_k k_x \langle k | \delta_p | k + q \rangle - \frac{ne^2}{mc} A_q,$$

где флуктуации плотности $\delta\rho$ обусловлены возмущением вида

$$H' = -\frac{e}{mc} A_x p_x, \quad A_x = A_q e^{iq \cdot z} e^{-i\omega t} + \text{компл. сопр.}$$

Отметим, что величина σ_q вещественна даже при полном отсутствии столкновений ($\tau \rightarrow \infty$).

Литература

1. Pippard A. B., Trans. Roy. Soc. **A250**, 325 (1957).
2. Сб. «Low temperature physics», ed. by C. de Witt, a. o., N. Y., 1962.
3. Reuter G. E. H., Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc. **A195**, 336 (1948).
4. Двайт Г. Б., Таблицы интегралов и другие математические формулы, «Наука», 1966.
5. Mattis D. C., Vardean J., Phys. Rev. **111**, 412 (1958).
6. Азбель М. И., Канер Э. А., ЖЭТФ **30**, 811 (1956).
7. Rodriguez S., Phys. Rev. **112**, 80 (1958).
8. Mattis D. C., Dresselhaus G., Phys. Rev. **111**, 403 (1958).
9. Rodriguez S., Phys. Rev. **112**, 1016 (1958).
10. Азбель М. И., Канер Э. А., ЖЭТФ **39**, 80 (1960).
11. Miller P. B., Haering R. R., Phys. Rev. **128**, 126 (1962).
12. Holstein T., Phys. Rev. **88**, 1427 (1952).
13. Bowers R., Legendy C., Rose F., Phys. Rev. Letts **7**, 339 (1961).
14. Dyson F. J., Phys. Rev. **98**, 349 (1955).

Акустическое затухание в металлах

Изучение затухания (поглощения) ультразвуковых фононов в металлах в статических магнитных полях является мощным средством получения информации о поверхности Ферми этих металлов. В равной же мере справедливо и то, что теоретическая формулировка общей задачи о затухании в металлах требует исключительной тщательности и на этом пути возможны коварные ловушки. Важное экспериментальное преимущество ультразвукового метода исследования поверхности Ферми состоит в том, что при данном значении напряженности магнитного поля частота, требуемая для резонанса, значительно меньше частоты циклотронного резонанса, хотя к следующим гармоникам последнего это относится в значительно меньшей степени. Мы не будем особенно углубляться в анализ экспериментальных данных. Хорошей иллюстрацией использования ультразвуковых измерений для определения размеров поверхности Ферми может служить статья Бома и Истерлинга [1] (см. также работы, цитированные в их статье).

Продольные фононы в газе свободных электронов. Рассмотрим сначала затухание продольных фононов в газе свободных электронов в отсутствие статического магнитного поля. При обычном способе расчета вероятностей перехода молчаливо предполагается, что средняя длина свободного пробега электрона Λ во всех случаях велика по сравнению с длиной волны фонона λ . В противном случае электронные состояния уже нельзя трактовать как плоские волны или описывать их блоховскими функциями. В гл. 7, где рассматривалось электрон-фононное взаимодействие, было установлено, что

$$\varepsilon(k_F, x) = \varepsilon_0(k_F) - \frac{2}{3} \varepsilon_0(k_F) \Delta(x), \quad (17.1)$$

где Δ — удлинение, а $\varepsilon_0(k_F)$ — энергия Ферми ε_F . Согласно (7.14) член гамильтониана, описывающий возмущение, имеет вид

$$H' = -\frac{2}{3} i\varepsilon_F \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2} \rho\omega_{\mathbf{q}}\right)^{1/2} |\mathbf{q}| (a_{\mathbf{q}}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}), \quad (17.2)$$

где ρ — плотность кристалла. Вероятность того, что в единицу времени фотон в состоянии \mathbf{q} будет поглощен при рассеянии на электроне, который при этом перейдет из состояния \mathbf{k} в состояние $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, равна

$$\omega_{(-)} = 2\pi |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}; n_{\mathbf{q}} - 1 | \mathbf{H}' | \mathbf{k}; n_{\mathbf{q}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}). \quad (17.3)$$

После усреднения по ансамблю всех электронов в тепловом равновесии получим

$$\omega_{(-)} = \frac{4\pi\epsilon_F^2 q}{9\rho c_s} n_{\mathbf{q}} f_0(\mathbf{k}) [1 - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}), \quad (17.4)$$

где f_0 — функция распределения Ферми, c_s — скорость звука. Аналогично для вероятности испускания фотона можем написать

$$\omega_{(+)} = \frac{4\pi\epsilon_F^2 q}{9\rho c_s} (n_{\mathbf{q}} + 1) f_0(\mathbf{k}) [1 - f_0(\mathbf{k} - \mathbf{q})] \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}). \quad (17.5)$$

Используя (17.4) и (17.5), получим уравнение

$$\frac{d(n_{\mathbf{q}} - \bar{n}_{\mathbf{q}})}{dt} = -\frac{1}{T_{\mathbf{q}}} (n_{\mathbf{q}} - \bar{n}_{\mathbf{q}}), \quad (17.6)$$

где время релаксации фононов $T_{\mathbf{q}}$, согласно (17.4) и (17.5), определяется выражением

$$\frac{1}{T_{\mathbf{q}}} \approx \frac{16\pi\epsilon_F^2 q}{9\rho c_s} \sum_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) [\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k})] \delta\left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m} - \omega_{\mathbf{q}}\right); \quad (17.7)$$

здесь предполагается, что для спина допускаются две ориентации. Членом порядка q^2 в дельта-функции мы пренебрегли, поскольку $(q/m) \ll c_s$. Сумму по \mathbf{k} можно переписать в интегральной форме

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} &= (2\pi)^{-3} \int dk 2\pi k^2 \int_0^1 d\mu f_0 \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \frac{q k_{\mu}}{m} \delta\left(\frac{q k_{\mu}}{m} - \omega_{\mathbf{q}}\right) = \\ &= -(2\pi)^{-2} m c_s \int dk k f_0 \delta(\epsilon - \epsilon_F) = -\frac{m^2 c_s}{8\pi^2}. \end{aligned} \quad (17.8)$$

Таким образом, для коэффициента $\alpha_{\mathbf{q}}$, характеризующего затухание, имеем

$$\alpha_{\mathbf{q}} \equiv \frac{1}{T_{\mathbf{q}} c_s} = \frac{2}{9\pi} \frac{\epsilon_F^2 m^2}{\rho c_s^2} \omega_{\mathbf{q}} \quad (\Lambda q \gg 1). \quad (17.9)$$

Это — обычный правильный результат для рассматриваемой модели. Здесь Λ — средняя длина свободного пробега электро-

нов проводимости с учетом всех процессов, имеющих отношение к рассматриваемому явлению.

Электроны, ответственные за процессы поглощения энергии, передаваемой фононами, это главным образом те электроны, компонента скорости которых вдоль направления распространения фононов равна скорости фононов. Закон сохранения энергии в этом случае имеет вид

$$\frac{k^2}{2m} + \omega_q = \frac{(k+q)^2}{2m},$$

откуда, пренебрегая, как обычно, членом с q^2 , получим

$$\omega_q = c_s q \approx \frac{1}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} = v_q q,$$

где v_q — компонента скорости электрона в направлении \mathbf{q} .

В другом предельном случае, когда длина свободного пробега мала, т. е. когда $\Lambda q = 2\pi\Lambda/\lambda \ll 1$, задача сводится к расчету затухания фононов, обусловленного вязкостью электронного газа. Из акустики известно (см., например, [2]), что коэффициент поглощения энергии в газе в этом предельном случае

$$\alpha_q = \frac{4}{3} \frac{\eta}{\rho c_s^3} \omega_q^2, \quad (17.10)$$

где коэффициент вязкости газа Ферми η выражается формулой [3]

$$\eta = \frac{2}{5} \tau_c n e_F^2; \quad (17.11)$$

здесь предполагается постоянство времени электронной релаксации. Итак, имеем

$$\alpha_q = \frac{8}{15} \frac{n e_F^2 \tau_c}{\rho c_s^3} \omega_q^2 \quad (\Lambda q \ll 1). \quad (17.12)$$

Этот результат равен по порядку величины произведению (17.9) на Λq . Напомним, что в той же модели электропроводность равна

$$\sigma_0 = \frac{n e^2 \tau_c}{m}, \quad (17.13)$$

и поэтому $\alpha_q \sim \sigma_0$. Пропорциональность $\alpha_q \sim \sigma_0$ подтверждается экспериментально.

Продольные фононы. Трактовка, основанная на уравнении переноса. Уравнение Больцмана позволяет с единой точки зрения рассмотреть поставленную выше задачу для произвольных значений Λq . В отсутствие магнитных полей в приближении,

в котором допускается существование только одного времени релаксации, уравнение переноса имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{e\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{f - \bar{f}_0}{\tau}. \quad (17.14)$$

Предположим, что рассеяние электронов происходит на примесях; тогда представляется целесообразным считать \bar{f}_0 функцией равновесного распределения электронов в *локальной* системе координат, перемещающейся вместе с локальной решеткой. Это существенное обстоятельство было детально рассмотрено Холстейном [4].

Если $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ — скорость локальной решетки, то

$$\bar{f}_0(\mathbf{x}; \mathbf{v}; t) = f_0(\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{x}, t); \varepsilon_F(\mathbf{x}, t)); \quad (17.15)$$

энергия Ферми, оказывается измененной фононами, поскольку локальная концентрация электронов изменяется за счет растяжений, сопровождающих распространение продольных фононов. Электроны проводимости стремятся экранировать флуктуации плотности положительных ионов; это означает, что электронная плотность будет точно следовать растяжениям решетки. Запишем концентрацию электронов в виде $n = n_0 + n_1(\mathbf{x}, t)$. Тогда

$$\bar{f}_0 \approx f_0(\mathbf{v}, n_0) - \mathbf{u} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} + n_1 \frac{\partial f_0}{\partial n} = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(m\mathbf{v} \cdot \mathbf{u} + \frac{2}{3} \varepsilon_F^0 \frac{n_1}{n_0} \right), \quad (17.16)$$

где $\partial f_0 / \partial \varepsilon = -\partial f_0 / \partial \varepsilon_F$, $\varepsilon_F^0 \sim n^{2/3}$. Итак, полагая $f = f_0 + f_1$, получим вместо (17.14)

$$-i\omega f_1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v} f_1 + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \approx -\frac{f_1}{\tau} - \frac{1}{\tau} \left(m\mathbf{v} \cdot \mathbf{u} + \frac{2}{3} \varepsilon_F^0 \frac{n_1}{n_0} \right) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (17.17)$$

откуда

$$f_1 = - \left[\frac{\tau e \mathbf{v} \cdot \left[\mathbf{E} + \left(\frac{m\mathbf{u}}{e\tau} \right) \right] + \frac{2}{3} \varepsilon_F^0 \left(\frac{n_1}{n_0} \right)}{1 - i\omega\tau + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}\tau} \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (17.18)$$

Далее, для плотности электрического тока \mathbf{j}_e имеем

$$\mathbf{j}_e = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int d^3k f_1 \mathbf{v} = \sigma \cdot \left(\mathbf{E} + \frac{m\mathbf{u}}{e\tau} \right) + n_1 e c_s \mathbf{R}; \quad (17.19)$$

вектор диффузии \mathbf{R} можно определить из (17.19), учитывая выражение для f_1 в виде (17.18), соотношением

$$\mathbf{R} = -\frac{\varepsilon_F}{6\pi^3 n_0 c_s} \int d^3k \frac{\mathbf{v}}{1 - i\omega\tau + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}\tau} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (17.20)$$

а для компоненты тензора приводимости получим

$$\sigma_{\mu\nu} = -\frac{e^2 \tau}{4\pi^3} \int d^3k \frac{v_\mu v_\nu}{1 - i\omega\tau + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}\tau} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (17.21)$$

Выражение (17.19) представляет собой уравнение сохранения непрерывности среды.

Если $\mathbf{q} \parallel \hat{\mathbf{z}}$, то, полагая $a = q\Lambda / (1 - i\omega\tau)$, можно без труда взять интеграл в (17.21) и мы получим

$$\sigma_{zz} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \cdot \frac{3}{a^3} (a - \operatorname{arctg} a), \quad (17.22)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \cdot \frac{3}{2a^3} [(1 + a^2) \operatorname{arctg} a - a]. \quad (17.23)$$

В отсутствие статического магнитного поля недиагональные компоненты равны нулю. В пределе $a \rightarrow 0$ диагональные компоненты стремятся к $\sigma_0 / (1 - i\omega\tau)$. Результат (17.23) обсуждался выше (в гл. 16) в связи с аномальным скин-эффектом. Неисчезающая компонента \mathbf{R} — это z -компонента, равная

$$R_z = -i \frac{4e_F^2}{3\pi^2 n_0 c_s (1 - i\omega\tau)} \frac{1}{a^2} (a - \operatorname{arctg} a), \quad (17.24)$$

и поэтому

$$j_{ez} = \sigma_{zz} \left(E_z + \frac{nu_z}{e\tau} - \frac{iamv_F}{3e\tau} \cdot \frac{n_1}{n_0} \right). \quad (17.25)$$

Электрическое поле \mathbf{E} появляется в результате небольшой декомпенсации локального заряда. Можно написать

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_e - ne\mathbf{u}, \quad (17.26)$$

где \mathbf{j} — полная плотность тока, состоящая из двух частей — плотности электронного тока \mathbf{j}_e и плотности ионного тока $(-e)n\mathbf{u}$. Плотность электронного тока удовлетворяет уравнению непрерывности

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_e = 0; \quad -\omega n_1 e + \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_e = 0. \quad (17.27)$$

Уравнение Максвелла, связывающее j_z и E_z , имеет вид

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho \quad \text{или} \quad \operatorname{div} \dot{\mathbf{E}} = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{j}, \quad (17.28)$$

и поэтому

$$\omega E_z = -4\pi i j_z = -4\pi i (j_{ez} - ne u_z). \quad (17.29)$$

Если мы хотим изучать затухание поперечных фононов, нам понадобится уравнение, связывающее j_{\perp} и E_{\perp} . Эту связь можно найти, комбинируя уравнения Максвелла для $\operatorname{rot} \mathbf{E}$ и $\operatorname{rot} \mathbf{H}$ и полагая $\epsilon = \mu = 1$; в результате получим

$$E_{\perp} = -\frac{4\pi i}{\omega} \frac{(c_s/c)^2}{1 - (c_s/c)^2} j_{\perp}, \quad (17.30)$$

где c_s — скорость звука, а c — скорость света.

Мощность, поглощаемая в единице объема, записывается в виде

$$\mathcal{P} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \mathbf{j}_e^* \cdot \mathbf{E} - \frac{n_0 m \mathbf{u}^*}{\tau} (\langle \mathbf{v} \rangle - \mathbf{u}) \right\}. \quad (17.31)$$

Первый член в фигурных скобках $\mathbf{j}_e^* \cdot \mathbf{E}$ описывает омические потери электронов. Второй член, как легко видеть, описывает мощность, передаваемую решетке электронами в силу того, что электроны до рассеяния имеют среднюю скорость $\langle \mathbf{v} \rangle$, а сразу после рассеяния — скорость \mathbf{u} . Этот «столкновительный» член весьма существен, главным образом при высоких частотах или при сильных магнитных полях.

Из уравнения непрерывности (17.27) для случая продольных волн имеем

$$n_1 = \frac{q j_{ez}}{\omega e} = \frac{j_{ez}}{c_s e}, \quad (17.32)$$

откуда сразу вытекает (17.25), если опустить индекс z у j , E и u ; действительно,

$$j_e = \frac{\sigma_{zz}}{1 + i \left(\frac{\sigma_{zz}}{\sigma_0} \right) \left(\frac{a v_F}{3 c_s} \right)} \left(E + \frac{m u}{e \tau} \right) \equiv \sigma' \left(E + \frac{m u}{e \tau} \right), \quad (17.33)$$

где смысл σ' ясен из записи. Этот результат должен находиться в согласии с уравнением Максвелла (17.29). Исключая E и используя (17.29) для случаев $\omega \ll \sigma'$ и $\omega \ll \omega_0^2 \tau$, получим

$$j_e = \frac{(4\pi \sigma' n e i / \omega) + (\sigma' m u / e \tau)}{1 + (4\pi i \sigma' / \omega)} \approx n e u. \quad (17.34)$$

В этом предельном случае полный ток j можно приближенно считать исчезающе малым. Величину электрического поля E можно определить, подставляя (17.34) в (17.33); имеем

$$E \approx u \left(\frac{n e}{\sigma'} - \frac{m}{e \tau} \right). \quad (17.35)$$

Если в этом приближении пренебречь «столкновительным» членом, то для величины рассеиваемой мощности (на единицу объема) получим

$$\mathcal{P} \approx \frac{1}{2} u^* u \operatorname{Re} \left\{ \frac{n^2 e^2}{\sigma'} - \frac{n m}{\tau} \right\} = \frac{n m u^* u}{2 \tau} \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sigma_0}{\sigma'} - 1 \right\}, \quad (17.36)$$

откуда, используя определение σ' и считая α — вещественной величиной ($\omega \tau \ll 1$), находим

$$\mathcal{P} \approx \frac{n m u^* u}{2 \tau} \left[\frac{a^2 \operatorname{arctg} a}{3(a - \operatorname{arctg} a)} - 1 \right]. \quad (17.37)$$

Коэффициент затухания α равен, по определению, рассеиваемой мощности (на единицу объема), отнесенной к единице потока энергии, т. е.

$$\alpha = \frac{\mathcal{P}}{\frac{1}{2} \rho u^* u c_s}, \quad (17.38)$$

где ρ — обычная плотность. Итак, для продольных волн получим результат Пиппарда для $a \approx \Lambda q$, а именно

$$\alpha = \frac{nm}{\rho c_s \tau} \left(\frac{a^2 \operatorname{arctg} a}{3(a - \operatorname{arctg} a)} - 1 \right). \quad (17.39)$$

Этот результат согласуется с (17.9) в пределе $\Lambda q \gg 1$ и с (17.12) в пределе $\Lambda q \ll 1$.

Затухание поперечных волн. Для поперечных волн локальная скорость решетки \mathbf{u} перпендикулярна к волновому вектору \mathbf{q} фонона. Пусть вектор скорости \mathbf{u} направлен вдоль оси x , а вектор \mathbf{q} — вдоль оси z . Для поперечных волн флуктуации плотности n_1 отсутствуют. Плотность тока вдоль оси x

$$j_e = \sigma_{xx} \left(E + \frac{m\mathbf{u}}{e\tau} \right) \quad (17.40)$$

должна удовлетворять уравнению Максвелла (см. (17.30)) в виде

$$E \approx -\frac{4\pi i}{\omega} \left(\frac{c_s}{c} \right)^2 (j_e - neu). \quad (17.41)$$

Исключив E , получим

$$j_e = \frac{\sigma_{xx} u}{1 + (4\pi i \sigma_{xx} / \omega) (c_s/c)^2} \left(\frac{m}{e\tau} + \frac{4\pi i n e c_s^2}{\omega c^2} \right), \quad (17.42)$$

где член с $m/e\tau$ обычно пренебрежимо мал. Тогда величина $\frac{4\pi i \sigma_{xx} c_s^2}{\omega c^2}$ практически равна $(\lambda/\delta)^2$, где λ — длина акустической волны, а δ — толщина классического скин-слоя. В области частот, ниже микроволновых, обычно $\lambda \gg \delta$, и поэтому

$$j_e \approx neu - i \frac{m\omega u c^2}{4\pi e \tau c_s^2} + i \frac{\omega n e u}{4\pi \sigma_{xx}} \left(\frac{c}{c_s} \right)^2 \quad (17.43)$$

и

$$E \approx \frac{m\mathbf{u}}{e\tau} + \frac{n\mathbf{e}\mathbf{u}}{\sigma_{xx}}, \quad (17.44)$$

откуда

$$\mathcal{P} \approx \frac{nm u^* u}{2\tau} \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sigma_0}{\sigma_{xx}} - 1 \right\}. \quad (17.45)$$

Следовательно, из (17.23) в предельном случае $\omega\tau \ll 1$ получим для коэффициента затухания сдвиговых волн

$$\alpha = \frac{\pi m}{\rho c_s \tau} \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right), \quad (17.46)$$

где

$$\xi = \frac{3}{2a^3} [(1 + a^2) \operatorname{arctg} a - a]. \quad (17.47)$$

Влияние магнитного поля на процессы затухания. Много важных работ по поглощению ультразвука в металлах было посвящено исследованию поверхности Ферми с использованием эффектов периодичности в магнитном поле в условиях, когда можно считать, что $\omega_c \tau \gg 1$ и $\Lambda q \gg 1$. Теория затухания в этом случае может быть построена путем очевидного, но несколько трудоемкого обобщения описанного выше рассмотрения. Тем, кого это интересует, следует обратиться к работе Коэна и др. [5], где взята за основу модель свободных электронов, и работам Пиппарда [6] и В. Гуревича [7], где задача рассмотрена для общего случая поверхности Ферми. Ультразвуковые исследования можно проводить при частотах, относительно низких по сравнению с теми, которые требуются в экспериментах по циклотронному резонансу.

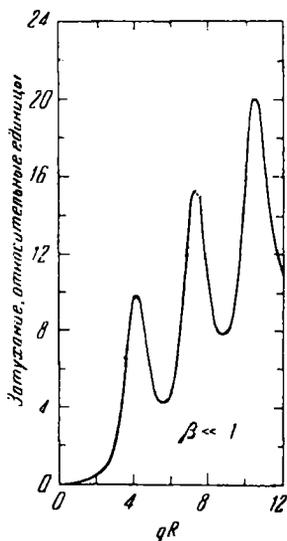


Рис. 17.1. Зависящее от величины поля затухание поперечных волн, распространяющихся перпендикулярно к направлению поля [5].

Толщина классического скин-слоя значительно меньше длины волны, а циклотронная частота значительно больше частоты релаксации.

В большинстве случаев изучались эффекты резонансного поглощения, которые можно называть геометрическими резонансами, так как в этих случаях диаметр циклотронной орбиты является целым кратным полуволны фонона, причем направления \mathbf{H} , \mathbf{q} и \mathbf{u} взаимно перпендикулярны. Геометрические резонансы связаны с сильным взаимодействием отдельных орбит с электрическим полем в металле. Как можно видеть из результатов (17.36) и (17.45), поглощение оказывается обратно пропорциональным эффективной проводимости, поскольку

$$\alpha = \frac{\pi m}{\rho c_s \tau} \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sigma_0}{\sigma_{\text{эфф}}} - 1 \right\}. \quad (17.48)$$

Вследствие экранирования мы имеем дело скорее с системой с постоянным током, чем с системой с постоянным напряжением.

Есть основания ожидать, что проводимость будет периодической функцией целого числа длин волн фонона, укладывающихся на диаметре циклотронной орбиты (для предельной орбиты). Иначе говоря, условия периодичности имеют вид $2r_c = n\lambda$, или $qr_c = n\lambda$, где $r_c = v_F/\omega_c$, n — целое число. Эти условия можно переписать в виде

$$\frac{2\rho c}{eH} = n\lambda, \quad (17.49)$$

где $\rho \equiv mv_F$. Из рассмотрения теоретической кривой на рис. 17.1 можно видеть, что разности значений qR при максимумах поглощения близки к значениям, кратным λ . Результаты расчетов для продольных волн при выполнении условий резонанса типа Азбеля — Канера приведены на рис. 17.2.

Магнетоакустический резонанс в металлах с открытыми орбитами. Отчетливые резонансные свойства металлов с периодическими открытыми орбитами наблюдались в магнитном поле в одном из типов экспериментов по изучению ультразвукового поглощения в металлах¹⁾. Если магнитное поле перпендикулярно к направлению движения электрона по открытой орбите, то его волновой вектор изменяется согласно уравнению

$$\mathbf{k} = \frac{e}{c} \mathbf{v}_\perp \times \mathbf{H}, \quad (17.50)$$

где вектор $\mathbf{v}_\perp = \text{grad}_k \epsilon(\mathbf{K}, k_H)$ лежит в плоскости открытой орбиты, нормальной к \mathbf{H} . Поглощение фононов, происходящее в этом процессе, можно объяснить, основываясь на соображениях У. Харрисона.

Рассмотрим электрон на открытой орбите, движущийся в кристалле вдоль оси x . Пусть через кристалл в том же

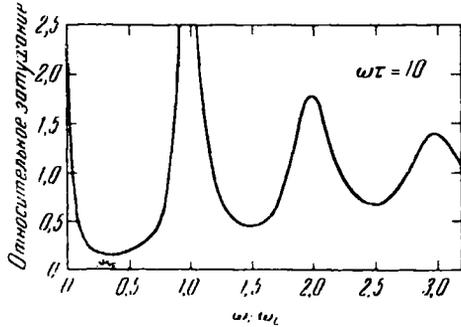


Рис. 17.2. Зависимость отношения затухания продольных волн в данном магнитном поле к затуханию в нулевом поле от отношения частоты фононов ω к циклотронной частоте ω_c [5].

Произведение $\omega\tau$ частоты фононов ω на время релаксации τ принято равным 10.

¹⁾ Теория для этого случая изложена в работе Канера Песчанского и Привороцкого [8]; экспериментальные исследования на кадмии — в работе [9].

направлении x проходит продольный фотон частоты ω с волновым вектором q . Этому фотону будет соответствовать эффективное электрическое поле

$$E_x = E_0 \cos(qx - \omega t). \quad (17.51)$$

Скорость электрона запишем в виде

$$\dot{x} = v_0 + v_1 \cos \Omega t, \quad (17.52)$$

где v_0 — имеет порядок величины фермиевской скорости, а Ω — угловая частота, связанная с движением электрона вдоль вектора обратной решетки в k -пространстве. Итак, при $v_1 \ll v_0$, можно написать

$$\Omega = \frac{2\pi k}{G_c} \approx \frac{2\pi e v_0 H}{c G_c}, \quad (17.53)$$

где G_c — пространственный период незамкнутой орбиты в k -пространстве.

Для скорости электрона, при которой фотон действительно воздействует на него, имеем

$$e E_x \dot{x} = e E_0 \cos(qx - \omega t) (v_0 + v_1 \cos \Omega t). \quad (17.54)$$

В силу (17.52) $x = v_0 t + \frac{v_1}{\Omega} \sin \Omega t$, и поэтому (17.54) запишется в виде

$$e E_x \dot{x} = e E_0 \left[\cos \left\{ (q v_0 - \omega) t + \frac{q v_1}{\Omega} \sin \Omega t \right\} \right] [v_0 + v_1 \cos \Omega t]. \quad (17.55)$$

Раскроем множитель с косинусом:

$$\begin{aligned} \cos \{ \dots \} &\equiv \cos(q v_0 - \omega) t \cos \left[\left(\frac{q v_1}{\Omega} \right) \sin \Omega t \right] - \\ &- \sin(q v_0 - \omega) t \sin \left[\left(\frac{q v_1}{\Omega} \right) \sin \Omega t \right]. \end{aligned} \quad (17.56)$$

Если $(q v_1 / \Omega) \ll 1$, то (17.56) можно разложить в ряд по степеням этой величины.

В нулевом приближении получим из (17.55)

$$(e E_x \dot{x})_0 = e E_0 v_0 \cos(q v_0 - \omega) t; \quad (17.57)$$

эта величина при усреднении дает нуль, если не имеет места равенство $q v_0 = \omega$, служащее условием независимости от магнитного поля. В первом приближении имеем

$$\begin{aligned} (e E_x \dot{x})_1 &= e E_0 (q v_1 / \Omega) [-v_0 \sin(q v_0 - \omega) t \sin \Omega t + \\ &+ (\Omega / q) \cos(q v_0 - \omega) t \cos \Omega t]. \end{aligned} \quad (17.58)$$

При усреднении по времени эта величина не равна нулю только при выполнении условия $q v_0 - \omega = \Omega$, или $q(v_0 - v_s) = \Omega$, где

v_s — скорость распространения фононов. Поскольку $v_s \ll v_0$, то, используя (17.53), можно получить условие резонанса в виде

$$qv_0 \approx \Omega = \frac{2\pi e v_0 H}{cG_c}, \quad (17.59)$$

или для акустической длины волны λ_q

$$\lambda_q = \frac{cG_c}{eH}. \quad (17.60)$$

Это соотношение прекрасно подтверждается экспериментальными данными, полученными в опытах с кадмием [9]. Отметим, что в соотношении (17.60) входит e , а не e/m^* ; резонанс в упомянутых экспериментах был весьма острым, и поэтому такие эксперименты дают хороший метод для исследования вопроса о том, приводит ли электрон-электронное взаимодействие к возникновению эффективного заряда носителей e^* , несколько отличающегося от заряда электрона e . В работах Кона [10] и Латтинжера [11] высказаны теоретические соображения невозможности $e^* \neq e$.

Усиление фононных волн в результате электрон-фононных взаимодействий¹⁾. Пусть электронная плотность всюду равна дырочной. Тем самым мы пренебрегаем кулоновскими эффектами, сопровождающими образование групп зарядов. Случай, когда разноименные заряды не компенсируются, рассмотрен в работе [13].

Обозначим через $n(x, t)$ отклонение плотности частиц от статического равновесного значения. Если через V обозначить разность констант, характеризующих электронный и дырочный потенциалы деформации, то произведение Ve_{xx} дает сдвиг относительной энергии электронного и дырочного состояний при наличии деформации e_{xx} . Равновесная плотность частиц изменится на величину $Ve_{xx}N_F$, где N_F — плотность состояний на поверхности Ферми. Тогда уравнение переноса при дрейфовой скорости v примет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + v \frac{\partial n}{\partial x} = - \frac{n(x, t) + N_F V \frac{\partial u}{\partial x}}{\tau_{eh}}, \quad (17.61)$$

где τ_{eh} — время рекомбинации дырок с электронами. Дрейфовая скорость входит в это уравнение, потому что в (17.61) уже проведено интегрирование функции распределения по скоростям. Предположим, что дрейфовая скорость поддерживается за счет

¹⁾ См. работы [12—15]. В пьезоэлектрических кристаллах межионные взаимодействия значительно сильнее взаимодействия ионов с потенциалом деформации при частотах, используемых в эксперименте.

внешнего источника. Уравнение движения с учетом упругой деформации имеет вид

$$\rho \ddot{u} = c_{\parallel} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + V \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (17.62)$$

что сразу же вытекает из выражения для плотности лагранжиана

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \rho \dot{u}^2 - \frac{1}{2} c_{\parallel} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 - V n(x, t) \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (17.63)$$

где последний член в правой части — потенциал деформации в классической его записи.

Решение уравнений (17.61) и (17.62) ищем в виде

$$n, u \sim \exp [i(kx - \omega t)]. \quad (17.64)$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} (-i\omega n + v i k n) \tau &= -n - N_{\text{F}} V i k u, \\ -\rho \omega^2 u &= -k^2 c_{\parallel} u + i k V n. \end{aligned} \quad (17.65)$$

Отсюда секулярное уравнение запишется в виде

$$\begin{vmatrix} 1 - i\omega\tau + i k v \tau & i N_{\text{F}} V k \\ -i k V & k^2 c_{\parallel} - \rho \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (17.66)$$

Если $kv > \omega$, то амплитуда волн растет, а дрейфовая скорость (если она поддерживается постоянной) поставляет энергию в обе системы. Получается, в сущности, усилитель с бегущей волной для фононов. Условие $kv > \omega$ эквивалентно условию $v > c_s$, где c_s — скорость звука.

Приближенное решение (17.66) для случая $(\omega - kv)\tau \ll 1$ имеет вид

$$k \approx \frac{\omega}{c_s} \left\{ 1 + \frac{N_{\text{F}} V^2}{2c_{\parallel}} [1 + i(\omega - kv)\tau] \right\}. \quad (17.67)$$

ЗАДАЧА

17.1. Продольная скорость звука в кадмии, перпендикулярная гексагональной оси, равна $3,8 \cdot 10^5$ см/сек. При какой акустической частоте возникнет магнетоакустический резонанс на нижней открытой орбите при магнитном поле $H = 1$ кэ.

Литература

1. Bohm H. V., Easterling V. J., Phys. Rev. 128, 1021 (1962).
2. Kittel C., Repts. Progr. Phys. 11, 205 (1948).
3. Киттель Ч., Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1963.
4. Holstein T., Phys. Rev. 113, 479 (1959).

5. Cohen M. H., Harrison M. J., Harrison W. A., Phys. Rev. **117**, 937 (1960).
6. Pippard A. B., Proc. Roy. Soc. **A257**, 165 (1960).
7. Гуревич В. Л., ЖЭТФ **37**, 71 (1959).
8. Канер Э. А., Песчанский В. Г., Привороцкий И. А., ЖЭТФ **40**, 214 (1961).
9. Gavenda J. V., Deaton B. C., Phys. Rev. Letts **8**, 208 (1962).
10. Kohn W., Phys. Rev. **115**, 1460 (1959).
11. Luttinger J. M., Phys. Rev. **121**, 1251 (1961).
12. Weinreich G., Phys. Rev. **104**, 32 (1956).
13. Weinreich G., Sanders T. M., White H. G., Phys. Rev. **114**, 33 (1959).
14. Hopfield J., Phys. Rev. Letts **8**, 311 (1962).
15. Hutson A. R., Phys. Rev. Letts **7**, 237 (1961).

Теория сплавов

С твердыми растворами одних элементов в других связано много интересных практических и научных проблем. Возникает ряд вопросов, относящихся к физике сплавов, например вопросы о пределах растворимости, энергии твердого раствора, электрическом сопротивлении, намагниченности, магнитных взаимодействиях, найтовском сдвиге, квадрупольном уширении при ядерном резонансе, сверхпроводящих свойствах (энергетическая щель, температура перехода, критическое поле). В рамках настоящей книги мы не имеем возможности рассмотреть все эти вопросы; здесь мы обсудим лишь некоторые основные моменты теории разбавленных сплавов, обратив особое внимание на влияние примесных атомов на электронную структуру как атомов растворителя, так и атомов растворяемого элемента. Будем предполагать (если нет специальной оговорки), что атомы примеси замещают атомы элемента-растворителя в узлах решетки.

В принципе примесь, даже в ничтожных концентрациях, нарушает трансляционную периодичность кристалла. Рассуждая формально, можно считать, что если идеальная периодичность решетки нарушена, то периодичность отсутствует. В сплаве волновой вектор уже не является постоянной движения и с истинными собственными электронными состояниями уже нельзя связывать перенос импульса. На самом же деле последствия, которые влечет за собой введение примеси в малых концентрациях, часто значительно менее серьезны, чем можно было бы думать, исходя из теоретических соображений, особенно в тех случаях, когда атомы примеси имеют ту же валентность, что и атомы растворителя. Экспериментальные данные показывают, например, что в германии, содержащем 5% Si, средняя длина свободного пробега электрона в зоне проводимости при 4° К оказывается равной $\sim 10^{-5}$ см, т. е. около 400 межатомных расстояний.

Известно также, что в твердых растворах и смешанных кристаллах значительные вариации концентрации компонент не приводят к нарушению диэлектрических или металлических

свойств этих веществ, хотя естественно было бы ожидать этого. Согласно модели почти свободных электронов наличие энергетической щели на границе зоны связано с соответствующими фурье-компонентами потенциала периодически поля внутри кристалла; частичное нарушение периодичности обуславливает появление новых фурье-компонент, связанных с добавкой в малой концентрации примеси, но не вызовет разрушения энергетической щели. Читатель, которого интересует этот частный вопрос, может обратиться за подробностями к статье [1] и цитированным в ней работам.

Начнем с изложения двух результатов, широко используемых в теории сплава, а именно теоремы Лауэ и правила сумм Фриделя. Затем мы рассмотрим несколько вопросов, специфических для физики сплавов. В заключение вводной части настоящей главы укажем некоторые работы, посвященные современной теории сплавов, а именно работы Фриделя [2, 3] и Бландена [4].

Теорема Лауэ. Эта важная теорема утверждает, что плотность частиц в единичном интервале энергий приблизительно можно считать не зависящей от формы границы, если расстояние от границы больше, чем характеристическая длина волны частиц в рассматриваемом интервале энергий. Этот результат никак не связан с экранированием и справедлив даже для не взаимодействующего электронного газа. Отметим, что здесь речь пойдет о произведении плотности вероятности $\Phi_E^*(\mathbf{x})\Phi_E(\mathbf{x})$ на функцию плотности состояний $g(E)$. При использовании теоремы мы трактуем возмущения в кристалле, вызванные введением и замещением примесных атомов, как новые границы. Приводимое ниже доказательство было предложено Дайсоном и ранее не публиковалось.

Доказательство. Рассмотрим случай свободных электронов, волновые функции которых определяются как собственные функции уравнения

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\varphi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}. \quad (18.1)$$

Введем функцию

$$u(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}}(0) e^{-\varepsilon_{\mathbf{k}}t}, \quad (18.2)$$

где

$$u(\mathbf{x}, 0) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}}(0) = \delta(\mathbf{x}). \quad (18.3)$$

Функция $u(\mathbf{x}, t)$ удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u, \quad (18.4)$$

где

$$D = \frac{1}{2m}. \quad (18.5)$$

Далее, мы считаем, что в начале координат

$$u(0, t) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(0) \varphi_{\mathbf{k}}(0) e^{-\varepsilon_{\mathbf{k}} t} = \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(0) \varphi_{\mathbf{k}}(0) g(\varepsilon_{\mathbf{k}}) e^{-\varepsilon_{\mathbf{k}} t} \quad (18.6)$$

представляет собой функцию, получающуюся в результате применения преобразования Лапласа к функции плотности вероятности

$$\varphi_{\mathbf{k}}^*(0) \varphi_{\mathbf{k}}(0) g(\varepsilon_{\mathbf{k}}), \quad (18.7)$$

взятой на единичном энергетическом интервале и отнесенной к единице объема.

Из теории диффузии известно, что функция $u(0, t)$ изменяется при наличии границы, расположенной на расстоянии ξ от начала координат, спустя такой интервал времени t , что

$$t > t_c \approx \frac{\xi^2}{D} = 2m\xi^2. \quad (18.8)$$

Итак, в преобразовании Лапласа (18.6) наличие границы начнет сказываться с момента времени t_c . Значения энергии, вносящие вклад в (18.6) в момент t_c , это в основном те, для которых выполняется неравенство $\varepsilon_{\mathbf{k}} t_c < 1$, или, учитывая (18.8),

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} < \frac{1}{2m\xi^2}. \quad (18.9)$$

Поскольку $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m$, то при

$$k < \frac{1}{\xi} \quad (18.10)$$

наличие границы станет существенно влиять на выбранную нами функцию. Если ввести длину волны λ , то влияние границы скажется на расстояниях от начала отсчета, равном

$$\xi < \frac{\lambda}{2\pi}. \quad (18.11)$$

Наличие примесных атомов мы трактуем как некоторый эквивалент новой границы. Тогда функция плотности электронов в единичном энергетическом интервале на поверхности Ферми металла будет обычно лишь слабо возмущена примесями, отделенными от точки наблюдения расстоянием, большим $1/k_F$, что примерно равно постоянной решетки.

Рассмотрим простой пример применения теоремы Лауэ. Пусть мы имеем одномерную модель; вдоль некоторой прямой

задана плотность частиц и заданы непроницаемые границы при $x=0$ и $x=L$. Собственные функции в этом случае можно записать в виде

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi}{L} x, \quad (18.12)$$

а собственные энергии — в виде

$$\varepsilon_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2. \quad (18.13)$$

Тогда

$$\varphi_n^*(x) \varphi_n(x) = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi}{L} x. \quad (18.14)$$

Если в каждом состоянии вплоть до n_F находится по одной частице, то, поскольку $k_F = n_F \pi / L$, для плотности частиц имеем

$$\rho(x) = \frac{2}{L} \int_0^{n_F} dn \sin^2 \frac{n\pi x}{L} = \frac{n_F}{L} \left\{ 1 - \frac{\sin 2k_F x}{2k_F x} \right\}. \quad (18.15)$$

Легко видеть, что плотность возрастает от нуля при $x=0$ до значения, близкого к n_F/L , на расстоянии порядка $1/k_F$.

В одномерном случае производная $d\rho/dn$ (или $d\rho/dE$) не принимает стационарного значения после того, как мы отошли от границы, так как в каждый данный момент в производной «играет роль» какое-то одно из собственных колебаний. В двумерном случае ситуация улучшается; можно показать, что в этом случае как ρ , так и $d\rho/dE$ будут обнаруживать предсказуемое поведение. В двумерном случае

$$\rho(x, y) = \frac{n_F^2}{L^2} \left\{ 1 - \frac{\sin 2k_F x}{2k_F x} \right\} \left\{ 1 - \frac{\sin 2k_F y}{2k_F y} \right\}. \quad (18.16)$$

Правило сумм Фриделя. Рассмотрим свободный электронный газ и сферический потенциал рассеяния $V(r)$. Удобно (но не необходимо) допускать, что в функции V не учтены связанные состояния и ее можно считать локализованной внутри одной атомной ячейки. Из обычной теории столкновений известно, что решение $u(r, \theta)$ волнового уравнения можно записать в виде

$$u(r, \theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{\varphi_L(r)}{r} P_L(\cos \theta), \quad (18.17)$$

где P_L — полином Лежандра, а $\varphi_L(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 \varphi_L}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{L(L+1)}{r^2} \right] \varphi_L = 0. \quad (18.18)$$

Здесь $U(r) = 2mV(r)$. Известно, что $\varphi_L(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$, а также (см. курс Шиффа [5]), что при $r \rightarrow \infty$

$$\varphi_L(r) \rightarrow \left(\frac{1}{2\pi R}\right)^{1/2} \sin\left(kr + \eta_L(k) - \frac{1}{2}L\pi\right). \quad (18.19)$$

Здесь $\eta_L(k)$ — фазовый сдвиг, вызванный рассеивающим потенциалом. Численный множитель в (18.19) выбран так, чтобы нормировать $\varphi_L(r)$ в сфере с большим радиусом R , т. е. чтобы

$$4\pi \int_0^R \varphi_L^2(r) dr = \frac{2}{R} \int_0^R dr \cdot \frac{1}{2} = 1, \quad (18.20)$$

независимо от осциллирующих членов (18.17). Этот результат записан для $\eta_L(k) = 0$, и, следовательно, при изменениях волновой функции вблизи рассеивающего потенциала в него надо вносить надлежащую поправку.

Найдем эту поправку, проделав следующие операции.

а. Умножим (18.18) на функцию $\varphi'_L(r)$, являющуюся решением этого уравнения для случая волнового вектора k , равного k' .

б. Составим аналогичное произведение, умножив $\varphi_L(r)$ на дифференциальное уравнение для $\varphi'_L(r)$.

Теперь, вычтя результат операции б из результата а, получим

$$\varphi'_L \frac{d^2\varphi_L}{dr^2} - \varphi_L \frac{d^2\varphi'_L}{dr^2} + (k^2 - k'^2) \varphi'_L \varphi_L = 0. \quad (18.21)$$

в. Проинтегрируем (18.21) по dr в пределах от 0 до R ; найдем

$$\int_0^R dr \left(\varphi'_L \frac{d^2\varphi_L}{dr^2} - \varphi_L \frac{d^2\varphi'_L}{dr^2} \right) = \int_0^R dr \varphi'_L \varphi_L. \quad (18.22)$$

Интегрирование по частям в левой части (18.22) дает

$$\left[\varphi'_L \frac{d\varphi_L}{dr} - \varphi_L \frac{d\varphi'_L}{dr} \right]_0^R. \quad (18.23)$$

Если φ_L непрерывная функция k , то для малых значений $k' - k$ можно написать

$$\left. \begin{aligned} \varphi'_L &= \varphi_L + (k - k') \frac{d\varphi_L}{dk}, \\ \frac{d\varphi'_L}{dr} &= \frac{d\varphi_L}{dr} + (k - k') \frac{d^2\varphi_L}{dk dr}, \end{aligned} \right\} \quad (18.24)$$

и, следовательно,

$$\left[\frac{\partial \varphi_L}{\partial k} \frac{\partial \varphi_L}{\partial r} - \varphi_L \frac{d^2 \varphi_L}{dk dr} \right]_0^R = 2k \int_0^R dr \varphi_L^2. \quad (18.25)$$

Используя асимптотический вид (18.19) для больших значений R , получим

$$\int_0^R dr \varphi_L^2 \rightarrow \frac{1}{4\pi R} \left[R + \frac{d\eta_L}{dk} - \frac{1}{2k} \sin 2 \left(kR + \eta_L - \frac{1}{2} L\pi \right) \right]. \quad (18.26)$$

Если φ_L^0 — соответствующая волновая функция в отсутствие потенциала, то

$$\int_0^R dr (\varphi_L^0)^2 \rightarrow \frac{1}{4\pi R} \left[R - \frac{1}{2k} \sin 2 \left(kR - \frac{1}{2} L\pi \right) \right]. \quad (18.27)$$

Итак, изменение числа частиц в состоянии (k, L) внутри сферы радиуса R равно

$$4\pi \int_0^R dr [\varphi_L^2 - (\varphi_L^0)^2] = \frac{1}{R} \left[\frac{d\eta_L}{dk} - \frac{1}{k} \sin \eta_L \cos (2kR + \eta_L - L\pi) \right]. \quad (18.28)$$

Плотность состояний момента количества движения L (не путать с границей отрезка, также обозначенной выше через L), рассчитанная на единичный интервал значений волнового числа внутри большой сферы радиуса R , равна $2(2L+1)R/\pi$, если учитывать обе ориентации спина. Этот результат получается потому, что имеется $2L+1$ значений азимутального квантового числа m_L для каждого значения L ; для фиксированных значений L и m_L допустимые соседние значения k отличаются друг от друга приблизительно на $\Delta k = \pi/R$ и дают R/π различных радиальных решений в единичном интервале значений k . Используя далее (18.28), найдем полное число частиц ΔN , смещенных под действием потенциала в сфере радиуса R :

$$\begin{aligned} \Delta N &= \frac{2}{\pi} \sum_L (2L+1) \int_0^{k_F} dk \left[\frac{d\eta_L}{dk} - \frac{1}{k} \sin \eta_L \cos (2kR + \eta_L - L\pi) \right] = \\ &= \frac{2}{\pi} \sum_L (2L+1) \eta_L(k_F) + \text{осциллирующие члены.} \quad (18.29) \end{aligned}$$

Заметим, что осциллирующие члены приводят к появлению осциллирующих изменений локальной плотности заряда, а именно

$$\Delta\rho(R) = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{\partial(\Delta N)}{\partial R} = -\frac{1}{2\pi^2 R^3} \sum_L (2L+1) (\sin \eta_L) \times \\ \times (\cos(2k_F R + \eta_L - L\pi) - \cos(\eta_L - L\pi)) \quad (18.29')$$

для фазовых сдвигов η_L , не зависящих от k .

Если по отношению к атомам элемента-растворителя примесный атом имеет валентность Z , то, как мы знаем, самосогласованный потенциал $V(r)$ обеспечит такое смещение заряда $(\Delta N)e$, которое будет точно компенсировать $Z|e|$, чтобы экранировать потенциал примеси на больших расстояниях. Итак, если пренебречь осциллирующим членом, то выражение (18.29) примет вид

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_L (2L+1) \eta_L(k_F). \quad (18.30)$$

Полученный результат известен как *правило сумм Фриделя*. Это важное условие, позволяющее получить самосогласованное выражение для потенциала. При решении ряда задач, относящихся к сплавам, нет необходимости точно знать вид потенциала; достаточно знать лишь несколько фазовых сдвигов $\eta_0, \eta_1, \eta_2, \dots$, выбранных так, чтобы удовлетворить условию (18.30). При $L > 3$ или $L > 4$ фазовые сдвиги часто оказываются пренебрежимо малыми.

Отметим, что в справедливости результата (18.30) можно убедиться путем элементарных рассуждений. Для фазового сдвига $\eta_L(k_F)$ квантованные значения k вблизи k_F в сфере радиуса R отделены друг от друга интервалами $\Delta k = -\eta_L(k_F)/R$; при этом в единичном интервале значений k имеется $2(2L+1)R/\pi$ состояний при данном L , так что полное изменение числа состояний ниже уровня Ферми

$$\frac{2}{\pi} \sum_L (2L+1) \eta_L(k_F),$$

которое должно точно равняться Z , как раз и соответствует избыточному заряду, подлежащему экранированию.

Теорема о жесткой зоне. Согласно теореме о жесткой зоне эффект локализованного возмущения $V_P(\mathbf{x})$ (в первом порядке) должен сводиться к сдвигу каждого энергетического уровня кристалла-растворителя примерно на одну и ту же величину;

выражение для нее получается из теории возмущений в первом порядке в виде

$$\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k} | V_p | \mathbf{k} \rangle = \int d^3x u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) V_p(\mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (18.31)$$

где функции Блоха взяты в виде $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$. Если зависимость функций $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ от \mathbf{k} не сильная, то приближенно имеем

$$\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}} \approx \int d^3x u_0^*(\mathbf{x}) V_p(\mathbf{x}) u_0(\mathbf{x}). \quad (18.32)$$

Иначе говоря, энергетическая зона смещается как целое, не изменяя своей формы. Добавочные электроны, вносимые примесями атомами, будут просто заполнять зону.

Справедливость результата (18.31) не столь очевидна, как это может показаться на первый взгляд. Мы рассматриваем случай свободных, а не блоховских электронов. Вне области локализованного потенциала волновое уравнение не изменяется из-за возмущения, и поэтому собственная энергия как функция \mathbf{k} также должна остаться неизменной. Это утверждение находится в кажущемся противоречии с (18.31). Однако допустимые значения \mathbf{k} изменяются, и это обстоятельство весьма существенно для рассмотрения влияния всей совокупности граничных условий. Предположим, что примесный атом расположен в центре большой пустой сферы радиуса R . Электрон внутри сферы мы считаем свободным с точностью до действия на него потенциала примесного атома. Если граничные условия, налагаемые на значение волновой функции при R , удовлетворяются при некотором k в отсутствие примесного атома, то те же граничные условия будут удовлетворяться при некотором другом значении волнового вектора k' , связанном с k соотношением

$$k'R + \eta_L = kR, \quad (18.33)$$

где η_L — фазовый сдвиг. В выражении для кинетической энергии электрона, находящегося вдали от потенциального центра, имеется член, пропорциональный k^2 , и ее собственное значение изменяется на величину

$$\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} (k'^2 - k^2) = \frac{1}{2m} \left[\left(k - \frac{\eta_L}{R} \right)^2 - k^2 \right] \approx -\frac{k\eta_L}{mR}. \quad (18.34)$$

В борновском приближении для $\eta_L \ll 1$ имеем (см. книгу Шиффа [5])

$$\eta_L \approx -2km \int dr r^2 j_L^2(kr) V(r). \quad (18.35)$$

Невозмущенная волновая функция имеет вид (см. книгу [5])

$$u_L \approx k \left(\frac{1}{2\pi R} \right)^{1/2} j_L(kr) Y_L^m(\theta, \varphi), \quad (18.36)$$

где сферические гармоники нормированы так, чтобы при интегрировании их квадратов по поверхности сферы мы получали 4π ; нормировка по r в (18.36) приближенная, что связано с выбором $\varphi_L(r)$ в асимптотической форме (18.19).

Таким образом, имеем

$$\int dr r^2 j_L^2(kr) V_P(r) = \frac{R}{2k^2} \langle \mathbf{k} | V_P | \mathbf{k} \rangle, \quad (18.37)$$

так что

$$\eta_L \approx -\frac{mR}{k} \langle \mathbf{k} | V_P | \mathbf{k} \rangle, \quad (18.38)$$

и, следовательно, согласно (18.14),

$$\Delta \epsilon_{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k} | V_P | \mathbf{k} \rangle,$$

что и требовалось доказать.

Более общий вывод дан в диссертации Бландена [4]. Этот результат справедлив лишь в первом порядке по V_P . Здесь нужно отметить следующее: для примесных атомов с валентностью, отличной от валентности атомов элемента-растворителя, из правила сумм Фриделя вытекает, что взаимодействие электронов с потенциалом V_P практически нельзя считать слабым.

Электрическое сопротивление. Пусть $\sigma(\theta)$ — сечение рассеяния электрона проводимости на примесном атоме на единицу телесного угла. Как было показано в гл. 7, электрическое сопротивление связано с изменением проекции волнового вектора на направление, вдоль которого идет ток, вызванный рассеянием. Таким образом, среднее эффективное поперечное сечение запишется в виде

$$\langle \sigma \rangle = 2\pi \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin \theta \sigma(\theta) (1 - \cos \theta), \quad (18.39)$$

где последний множитель в подынтегральном выражении указывает, что берется взвешенное среднее по k_z . Соответствующая частота релаксации определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{v_F}{\Lambda} = n_i \langle \sigma \rangle v_F, \quad (18.40)$$

где Λ — средняя длина свободного пробега, n_i — концентрация рассеивающих центров, а v_F — скорость Ферми.

Вклад в величину электрического сопротивления, обусловленный рассеивающими центрами, равен

$$\Delta\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau_i} = \frac{n_i k_F}{ne^2} \langle \sigma \rangle, \quad (18.41)$$

где n_i — концентрация электронов. Далее, если ввести фазовые сдвиги (см. [5]), то найдем

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k_F^2} \left| \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) e^{i\eta_L} \sin \eta_L P_L(\cos \theta) \right|^2, \quad (18.42)$$

откуда

$$\int_{-1}^{+1} d\mu (1-\mu) \sigma(\theta) = \frac{2}{k_F^2} \sum_{L=0}^{\infty} (L+1) \sin^2(\eta_L - \eta_{L+1}), \quad (18.43)$$

и

$$\Delta\rho = \frac{4\pi n_i}{ne^2 k_F} \sum (L+1) \sin^2(\eta_L - \eta_{L+1}). \quad (18.44)$$

Здесь фазовые сдвиги следует брать на поверхности Ферми. Если велик лишь один фазовый сдвиг, скажем η_L , то из правила сумм (18.30) имеем

$$\eta_L = \frac{\pi Z}{4L+2}, \quad (18.45)$$

и тогда

$$\Delta\rho = \frac{4\pi n_i}{ne^2 k_F} (L+1) \sin^2\left(\frac{\pi Z}{4L+2}\right). \quad (18.46)$$

Для $Z=1$, $L=0$ получим $\langle \sigma \rangle = 4\pi/k_F^2 \approx 10^{-15} \text{ см}^2$ и, следовательно, электрическое сопротивление равно примерно 4 *мком* · см на 1% примеси, что, как показывает опыт, практически является верхним пределом для рассматриваемого эффекта в случае немагнитных примесей. Результаты для $\Delta\rho$, полученные путем детальных расчетов фазового сдвига, в которых допускается возможность того, что примесь изменяет объем элементарной ячейки, приведены на рис. 18.1, вместе с экспериментальными данными. Видно, что согласие теории с опытом превосходное; эти расчеты показывают также малую чувствительность результатов для $\Delta\rho$ к форме потенциала при условии, что величина некоторого параметра, определяющего потенциал, выбирается так, чтобы фазовые сдвиги удовлетворяли правилу сумм.

Осцилляция электронной плотности на больших расстояниях. В гл. 6 мы видели, что в приближении самосогласованного поля решение для плотности экранирующего заряда, окружающего заряженный примесный атом, содержит осциллирующие члены,

которые для больших расстояний имеют вид $\cos(2k_{\text{F}}r)/r^3$. Поучительно вычислить эти осцилляции непосредственно, опираясь на модель независимых частиц; полученный выше результат

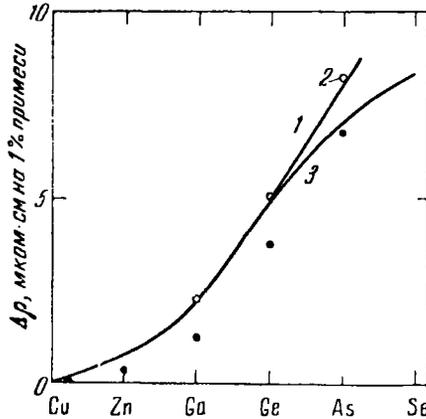


Рис. 18.1. Остаточное сопротивление $\Delta\rho$ меди, содержащей примеси элементов с различной валентностью.

Черные кружки — экспериментальные данные; кривые построены по расчетам Фриделя (1), Блатта (2) и Фаже и Фриделя (3).

(18.29') показывает, что такие осциллирующие члены возникают и в приближении независимых частиц. Сейчас мы заново рассмотрим вопрос об изменении плотности.

Волновую функцию, описывающую рассеяние электрона с волновым вектором \mathbf{k} , можно представить в виде

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (18.47)$$

Тогда изменение плотности электронов будет равно

$$\Delta\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}^* \varphi_{\mathbf{k}} - 1 = g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \text{компл. сопр.} + |g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})|^2; \quad (18.48)$$

вне центрального заряда имеем

$$g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \approx f_{\mathbf{k}}(\theta) \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{r}. \quad (18.49)$$

Усредняя (18.48) по поверхности сферы при данном \mathbf{k} , получим

$$\langle \Delta\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \rangle \approx \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{4\pi} \left\{ \left[\frac{2\pi f_{\mathbf{k}}(\pi) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{i\mathbf{k}r^2} + \text{компл. сопр.} \right] - \left[\frac{2\pi f_{\mathbf{k}}(0) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{i\mathbf{k}r^2} + \text{компл. сопр.} \right] + \frac{1}{r^2} \int d\Omega |f_{\mathbf{k}}(\theta)|^2 \right\}. \quad (18.50)$$

При получении (18.50) мы дважды интегрировали (18.49) по частям, но сохраняли только основные члены (для больших r).

Согласно оптической теореме (см. [5]) имеем

$$\int d\Omega |f_{\mathbf{k}}(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{ik} \text{Im} \{f_{\mathbf{k}}(0)\}, \quad (18.51)$$

что позволяет упростить выражение (18.50) и свести его к виду

$$\langle \Delta\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{f_{\mathbf{k}}(\pi) e^{2ikr}}{2kr^2i} + \text{компл. сопр.} \quad (18.52)$$

Итак, плотность заряда зависит только от амплитуды волны, рассеиваемой назад; эта амплитуда определяется фазовым сдвигом η_L . Теперь (18.52) можно переписать в виде

$$\langle \Delta\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{\sin(2kr + \varphi)}{kr^2} |f_{\mathbf{k}}(\pi)|, \quad (18.53)$$

где φ — константа.

Полное изменение плотности электронов получим, вычисляя взвешенное среднее от (18.53) с учетом функции плотности состояний и интегрируя по всему ферми-фону. Асимптотическое выражение для больших r имеет вид

$$\Delta\rho(\mathbf{x}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k \langle \Delta\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \rangle = C_F \frac{\cos(2k_F r + \varphi_F)}{r^3}, \quad (18.54)$$

где C_F и φ_F — константы. Мы видим, что даже в модели независимых частиц мы приходим к осциллирующим изменениям плотности на больших расстояниях от примесного атома; амплитуда осцилляций спадает по закону $1/r^3$. Характер изменения плотности с расстоянием весьма близок к зависимостям, показанным на рис. 6.1.

В случае немагнитных примесей обусловленное ими изменение плотности электронов на больших расстояниях чрезвычайно убедительно доказывается результатами изучения квадрупольных эффектов в опытах по ядерному магнитному резонансу на разбавленных сплавах. В экспериментах Бломбергера и Роуланда, а также других авторов было обнаружено заметное ослабление интенсивности центральных линий ядерного резонансного поглощения Си и Al при малых концентрациях примесных атомов в сплавах на основе Си и Al. Понижение максимумов интенсивности вызывается уширением линии резонанса вследствие больших градиентов электрического поля, связанных с экранирующим зарядом как непосредственно вблизи примесного атома, так и вдали от него. Градиенты электрического поля взаимодействуют с квадрупольными моментами ядер Си и Al и уширяют линию резонансного поглощения.

Этот эффект сильно зависит от поведения атомных p - и d -функций на поверхности Ферми [4, 6]. Мы не будем приводить здесь количественных расчетов, результаты которых хорошо согласуются с экспериментальными данными. Чувствительность современных экспериментальных методов такова, что эффекты, влияющие на форму линии резонанса, обнаруживаются, если ядерный резонанс происходит на одном из 20—90 атомов основного вещества кристалла, среди которых находится один примесный атом (это различие в чувствительности зависит от конкретной ситуации и, в частности, от различия в валентностях). При возрастании разности валентностей и атомного номера элемента-растворителя указанные эффекты возрастают. Действие первого фактора усиливает возмущение, действие второго приводит к возрастанию амплитуды функций Блоха.

Виртуальные состояния. Рассмотрим правило сумм (18.30), т. е.

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_L (2L + 1) \eta_L(k_F). \quad (18.55)$$

Представляет интерес обсудить некоторые специальные случаи применения указанного правила. Пусть величина Z положительна, т. е. валентность примесного атома больше валентности элемента-растворителя.

Первый специальный случай относится к ситуации, в которой один из внешних электронов примесного атома остается и в металле связанным с примесным атомом. Энергия этого связанного состояния должна располагаться ниже нижнего края зоны проводимости металла, поскольку связанное состояние, по определению, не может существовать в области непрерывного спектра. Если один электрон связан, то фактически это эквивалентно эффективному понижению валентности примесного атома на единицу, т. е. примесный атом будет вести себя как атом с валентностью $Z - 1$, а не Z . Если мы захотим учесть это обстоятельство, то при расчете (18.55) надо исключить одноэлектронное связанное состояние; для этого слева надо заменить Z на $Z - 1$, а справа исключить вклад одноэлектронного связанного состояния, равный η/π . Для получения согласованного результата величину η для связанного состояния следует положить равной π . Из теории рассеяния известно (см. [5] или [7]), что в случае потенциальной ямы с энергетическим уровнем, близким к нулевому, будет обнаруживаться резонанс при рассеянии частиц низкой энергии со значением L , соответствующим этому энергетическому уровню. Падающие частицы с энергией, близкой к нужному значению, будут захватываться потенциаль-

пой ямой и концентрироваться в ней. Это приведет к значительному искажению волновой функции и, следовательно, к возрастанию рассеяния. Напомним (см. [5]), что полное сечение рассеяния равно

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_L (2L + 1) \sin^2 \eta_L. \quad (18.56)$$

При резонансе для какого-то конкретного значения L мы должны получить $|\eta_L| = \frac{1}{2}\pi, \frac{3}{2}\pi, \dots$

Второй специальный случай относится к ситуации, когда потенциал притяжения примесного атома уменьшается. Энергия связанного состояния при этом возрастает и в конце концов достигает значений, соответствующих непрерывному спектру состояний зоны проводимости. В таком случае полезно рассматривать это состояние как все же существующее, но *виртуальное*, обладающее положительной энергией по отношению к нижнему краю зоны проводимости. При энергии, несколько меньшей резонансной, фазовый сдвиг приближенно равен $n\pi$, а при энергии, несколько большей ее, фазовый сдвиг приближенно равен $(n+1)\pi$. Резонансную энергию можно определить как энергию, для которой $\eta_L = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi$.

На рис. 18.2 показаны зависимости фазового сдвига при рассеянии p -волны на некоторой прямоугольной потенциальной яме, а также сечения рассеяния от волнового вектора. Резонансный характер этих зависимостей выражен вполне четко и позволяет определить положение виртуального уровня.

Резкое изменение фазового сдвига при энергиях электрона, близких к энергии виртуального уровня, приводит к тому, что свойства сплавов, у которых уровень Ферми близок к этой области, оказываются в высшей степени чувствительными к величине концентрации электронов. Небольшое изменение средней концентрации электронов, которое можно вызвать добавлением в сплав какой-то третьей компоненты, может привести к тому, что уровень Ферми передвинется и в какой-то момент совпадет с виртуальным уровнем. Если уровень Ферми при данном L , равно, скажем, L' , лежит значительно ниже виртуального уровня, то экранирующий заряд скомпенсирует различные компоненты L так, как требуется, чтобы удовлетворить правилу сумм (18.55). Если уровень Ферми лежит много выше виртуального уровня, то фазовый сдвиг η_L будет большим и преобладающая часть экранирующего заряда будет обусловлена электронами на виртуальном уровне L' . Такие электроны ведут себя как квазисвязанные и их можно считать локализованными.

Математическая трактовка виртуальных состояний в металлах была разработана рядом авторов [8—12]¹⁾. Из ранних работ указаны лишь некоторые. Мы даем здесь свою сходную трактовку, наиболее пригодную для описания как немагнитных [9], так и магнитных примесей [10]. Для немагнитных примесей удобно пользоваться функциями Ванье, которые были

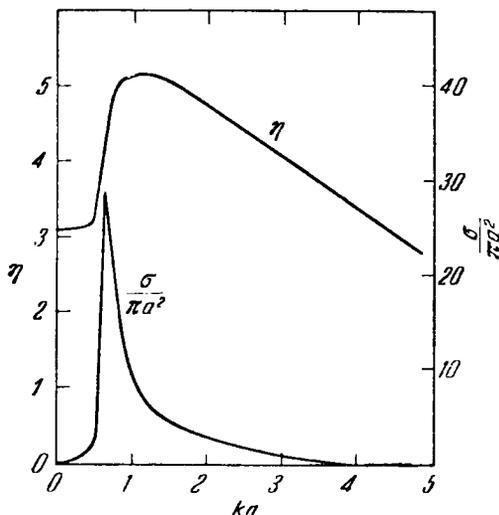


Рис. 18.2. Фазовый сдвиг η_1 и сечение σ_1 для рассеяния p -волны на прямоугольной потенциальной яме радиусом a и глубиной V_0 в случае, когда $(2mV_0)^{1/2}a = 6,2$ [15].

определены выше в (9.114). Пусть V — потенциал примеси, H_0 — невозмущенный одноэлектронный гамильтониан решетки растворителя. Точное решение ψ волнового уравнения для возмущенной решетки можно записать в предельном случае $s \rightarrow +0$ в виде

$$\psi = \varphi_{k\nu} + \frac{1}{\varepsilon - H_0 + is} V\psi. \quad (18.57)$$

Этот результат вытекает из формальной теории рассеяния (см., например, [7]). Теперь мы сделаем весьма смелое предположе-

¹⁾ Теория эффектов рассеяния на примесях в сверхпроводниках имеется в работах [13, 14].

ние, а именно допустим, что действие оператора V не вызывает смешивания состояний различных зон; в частности, предположим, что функцию ψ можно разложить в ряд по функциям Ванье какой-то одной зоны, т. е.

$$\psi = N^{-1/2} \sum_n U(x_n) w_\gamma(x - x_n), \quad (18.58)$$

где функции Ванье w_γ для зоны γ определены через функции Блоха $\varphi_{k\gamma}(x)$ следующим образом:

$$w_\gamma(x - x_n) = N^{-1/2} \sum_n e^{-ik \cdot x_n} \varphi_{k\gamma}(x). \quad (18.59)$$

Пренебрежение межзонными членами представляется не слишком опасным, если как примесные, так и зонные состояния образуются главным образом из одних и тех же атомных состояний.

Заметим, что для матричного элемента можно написать

$$\begin{aligned} & \int d^3x \varphi_{k'\gamma}^*(x) V \psi = \\ & = N^{-1/2} \sum_{mn} \int d^3x w_\gamma^*(x - x_m) e^{-ik' \cdot x_m} V U(x_n) w_\gamma(x - x_n). \end{aligned} \quad (18.60)$$

Если потенциал V локализован вблизи x_0 и распространяется на столь небольшое расстояние, что не перекрывает сколь угодно заметным образом функций Ванье, сосредоточенных вблизи узлов решетки, то приближенно справедливо соотношение

$$\int d^3x w_\gamma^*(x - x_m) V w_\gamma(x - x_n) = V_{\gamma\gamma} \delta_{0n} \delta_{0m}. \quad (18.61)$$

Тогда (18.57) можно записать в виде

$$\psi = \varphi_{k\gamma} + \sum_{k'}' \varphi_{k'\gamma} U(x_0) e^{-ik' \cdot x_0} N^{-1/2} \frac{V_{\gamma\gamma}}{\varepsilon - \varepsilon_{k'\gamma} + i\delta}. \quad (18.62)$$

или, используя (18.58),

$$U(x_n) = e^{ik \cdot x_n} + \sum_{k'}' \frac{\exp[ik' \cdot (x_n - x_0)]}{\varepsilon - \varepsilon_{k'\gamma} + i\delta} V_{\gamma\gamma} U(x_0). \quad (18.63)$$

При $x_n = x_0$ получим

$$U(x_0) = \frac{e^{ik \cdot x_0}}{1 - V_{\gamma\gamma} \sum_{k'}' (\varepsilon - \varepsilon_{k'\gamma} + i\delta)^{-1}}. \quad (18.64)$$

Суммирование в знаменателе можно заменить интегрированием; тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k' \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{k',\gamma} + is} &= \\ &= \int dE \frac{g_\gamma(E)}{\varepsilon - E + is} = \mathcal{P} \int dE \frac{g_\gamma(E)}{\varepsilon - E} - i\pi g(\varepsilon). \end{aligned} \quad (18.65)$$

Здесь $g(\varepsilon)$ — плотность состояний в рассматриваемой зоне, а \mathcal{P} , как и обычно, — символ главного значения. Главное значение интеграла обозначим через F_γ , т. е.

$$F_\gamma(\varepsilon) \equiv \mathcal{P} \int dE \frac{g_\gamma(E)}{\varepsilon - E}; \quad (18.66)$$

тогда (18.64) можно переписать в виде

$$U(\mathbf{x}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}}{1 - V_{\gamma\gamma} F_\gamma(\varepsilon) + i\pi V_{\gamma\gamma} g_\gamma(\varepsilon)}. \quad (18.67)$$

Амплитуда $U(\mathbf{x}_0)$ волновой функции примесного атома будет велика для значений ε_0 , служащих корнями уравнения

$$1 - V_{\gamma\gamma} F_\gamma(\varepsilon_0) = 0. \quad (18.68)$$

Это уравнение в данной модели определяет положение виртуального уровня. Если значение корня ε_0 лежит вне рассматриваемой зоны, то $g_\gamma(\varepsilon_0) = 0$ и $U(\mathbf{x}_0) \rightarrow \infty$; в этом случае корень ε_0 характеризует реальное связанное состояние. Если ε_0 лежит внутри зоны, то $g_\gamma(\varepsilon_0)$ имеет конечное значение, а $U(\mathbf{x}_0)$ при ε_0 достигает своего максимального резонансного значения.

Локализованные магнитные состояния в металлах. Предложенная Андерсоном [10] трактовка локализованных магнитных состояний в металлах применима, в частности, в тех случаях, когда примесный атом имеет незаполненную или частично заполненную d -оболочку, а состояния зоны проводимости металла-растворителя отличны от d -состояния и представляют собой либо s -состояния, либо смесь s - и p -состояний. Предположим, что имеется *единственное* орбитальное состояние d -электрона φ_d , причем допускаются обе ориентации спина. Это предположение нетривиально, но, как показано в приложении к цитируемой статье Андерсона, оно не приводит к слишком серьезным последствиям. Если около примесного атома существует локализованный магнитный момент, то одно из двух спиновых состояний (пусть это состояние соответствует ориентации спина «вверх») будет занято (или частично занято). Тогда электрон со спином,

направленным вниз, будет испытывать кулоновское отталкивание со стороны электрона со спином, направленным вверх. Если энергия последнего в невозмущенном состоянии отвечает уровню, лежащему ниже уровня Ферми на величину E' , то энергия локализованного состояния со спином, направленным вниз, будет равна $-E' + U$, где U — энергия $d-d$ -взаимодействия, соответствующая кулоновскому отталкиванию. Локализованный момент будет существовать тогда, когда энергия $-E' + U$ отвечает уровню, лежащему выше уровня Ферми.

В ковалентной смеси свободных электронов и электронов в d -состоянии число электронов со спином, направленным вверх, будет уменьшаться, а число электронов со спином, направленным вниз, — увеличиваться. Взаимодействие электронов в s - и d -состояниях повышает энергию электронов со спином, направленным вверх, и понижает энергию электронов с противоположно направленным спином. Благодаря этому эффекту и сопровождающему его уширению d -состояний устойчивость локализованного момента становится кооперативным явлением; отметим еще, что при этом виртуальное состояние может содержать любое нецелое число спинов. Здесь мы рассматриваем единственный невырожденный d -уровень; случай вырождения описан в приложении к цитированной статье [10].

Гамильтониан для модели Андерсона запишется в виде

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + E (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{k\sigma} V_{dk} (c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^+ c_{k\sigma}). \quad (18.69)$$

Здесь ϵ_k — энергия свободного электрона; $n_{k\sigma} \equiv c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}$, E — невозмущенная энергия d -состояния примесного атома; U — энергия кулоновского отталкивания d -электронов со спинами, направленными вверх ($d \uparrow$) и вниз ($d \downarrow$); V_{dk} — энергия взаимодействия между электроном в d -состоянии и электроном, состояние которого описывается функцией Ванье, локализованной у атомов, являющихся ближайшими соседями примесного атома. Предположим, что функция Φ_d ортогональна ко всем функциям Ванье зоны проводимости. Пусть

$$\Phi_0 = \prod_{\epsilon < \epsilon_F} c_n^+ \Phi_{\text{вак}} \quad (18.70)$$

означает основное состояние системы в приближении Хартри — Фока с приведенным выше гамильтонианом (18.69). Согласно результатам, полученным в гл. 5, отсюда следует, что

$$-i c_{n\sigma}^+ = -\epsilon_{n\sigma} c_{n\sigma}^+ = [c_{n\sigma}^+, H]_{\text{ср}}, \quad (18.71)$$

где индекс σ означает, что трехфермионные члены в коммутаторе нужно свести к однофермионным, умноженным на среднее значение, взятое по состоянию Φ_0 . Далее запишем $c_{n\sigma}^+$ в виде

$$c_{n\sigma}^+ = \left(\sum_{\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle_{\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ \right) + \langle n | d \rangle_{\sigma} c_{d\sigma}^+, \quad (18.72)$$

где операторы $c_{\mathbf{k}\sigma}^+$, $c_{d\sigma}^+$ относятся к невозмущенным состояниям и удовлетворяют соотношениям

$$-[c_{\mathbf{k}\sigma}^+, H]_{\text{ср}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ + V_{\mathbf{k}d} c_{\mathbf{k}\sigma}^+, \quad (18.73)$$

$$-[c_{d\sigma}^+, H]_{\text{ср}} = (E - U \langle n_{d, -\sigma} \rangle) c_{d\sigma}^+ + \sum_{\mathbf{k}} V_{d\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+. \quad (18.74)$$

Подставим (18.72) в (18.71) и используем соотношения (18.73) и (18.74); приравнявая коэффициенты при $c_{\mathbf{k}\sigma}^+$ и $c_{d\sigma}^+$, получим

$$\varepsilon_{n\sigma} \langle n | \mathbf{k} \rangle_{\sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle_{\sigma} + V_{\mathbf{k}d} \langle n | d \rangle_{\sigma}, \quad (18.75)$$

$$\varepsilon_{n\sigma} \langle n | d \rangle_{\sigma} = (E + U \langle n_{d, -\sigma} \rangle) \langle n | d \rangle_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} V_{d\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle_{\sigma}. \quad (18.76)$$

Наша задача состоит в том, чтобы вычислить величину

$$\rho_{d\sigma}(\varepsilon) \equiv \sum_n |\langle n | d \rangle_{\sigma}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n); \quad (18.77)$$

она представляет собой среднюю плотность (как функцию от энергии ε) системы, в которой к непрерывному спектру n состояний с энергией ε примешаны $d\sigma$ -состояния.

Величину $\rho_{d\sigma}(\varepsilon)$ можно вычислить весьма простым и изящным способом. Рассмотрим функцию Грина

$$G(\varepsilon + is) = \frac{1}{\varepsilon + is - H}, \quad (18.78)$$

которая диагональна в представлении n точных собственных состояний, т. е.

$$G_{nn}^{\sigma}(\varepsilon + is) = \langle n\sigma | G | n\sigma \rangle = \frac{1}{\varepsilon + is - \varepsilon_{n\sigma}}. \quad (18.79)$$

Известно, далее, что мнимая ее часть

$$\text{Im} \{G_{nn}^{\sigma}\} = -\pi \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}) \quad (18.80)$$

и, следовательно,

$$\rho_{d\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_n |\langle n | d \rangle_{\sigma}|^2 \text{Im} \{G_{nn}^{\sigma}\} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \langle d\sigma | G | d\sigma \rangle \}. \quad (18.81)$$

Напомним, что полная плотность состояний равна

$$\rho_\sigma(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \text{Sp } G^\sigma \}. \quad (18.82)$$

Из (18.81) видно, что решение нашей задачи сводится к определению матричных элементов G_{dd}^σ ; уравнение для матричных элементов G , согласно определению (18.78) функции G , имеет вид

$$\sum_\nu (\varepsilon + is - H)_{\mu\nu} G_{\nu\lambda} = \varepsilon_{\mu\lambda}. \quad (18.83)$$

Если положить

$$E_\sigma = E + U \langle n_{d, -\sigma} \rangle, \quad \xi = \varepsilon + is, \quad (18.84)$$

то матричные элементы $(\varepsilon + is - H)$ можно найти из (18.75) и (18.76). Итак, мы получим

$$(\xi - E_\sigma) G_{dd}^\sigma - \sum_k V_{dk} G_{kd}^\sigma = 1, \quad (18.85)$$

$$(\xi - \varepsilon_k) G_{kd}^\sigma - V_{kd} G_{dd}^\sigma = 0, \quad (18.86)$$

$$(\xi - E_\sigma) G_{dk}^\sigma - \sum_{k'} V_{dk'} G_{k'k}^\sigma = 0, \quad (18.87)$$

$$(\xi - \varepsilon_{k'}) G_{k'k}^\sigma - V_{k'd} G_{dk}^\sigma = \delta_{k'k}. \quad (18.88)$$

Разрешив (18.85) и (18.86) относительно G_{dd}^σ , получим

$$G_{dd}^\sigma(\xi) = \left[\xi - E_\sigma - \sum_k \frac{|V_{dk}|^2}{\xi - \varepsilon_k} \right]^{-1}. \quad (18.89)$$

В этом выражении имеется сумма по k , которую можно без труда вычислить; действительно,

$$\lim_{s \rightarrow +0} \sum_k \frac{|V_{dk}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k + is} = \mathcal{P} \sum_k \frac{|V_{dk}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k} - i\pi \sum_k |V_{dk}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k). \quad (18.90)$$

Первый член в правой части (18.90) дает энергетический сдвиг, который можно включить в E_σ ; если пренебречь им, то правая часть (18.90) примет вид

$$-i\pi \langle V_{dk}^2 \rangle_{\text{ср}} \rho(\varepsilon) \equiv i\Delta, \quad (18.91)$$

где $\rho(\varepsilon)$ — плотность состояний. Итак, если отвлечься от энергетического сдвига, функция G_{dd}^σ ведет себя точно так, как если

бы имелось виртуальное состояние при

$$\xi = E_{\sigma} - i\Delta, \quad (18.92)$$

где Δ определено соотношением (18.91).

Если считать, что Δ не зависит от E_{σ} , то для искомой величины (18.81) окончательно получим

$$\rho_{d\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon - E_{\sigma} + i\Delta} \right\} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon - E_{\sigma})^2 + \Delta^2}. \quad (18.93)$$

Полное число d -электронов со спином σ запишется в виде

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho_{d\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{E_{\sigma} - \varepsilon_F}{\Delta}. \quad (18.94)$$

Но в величину E_{σ} , согласно определению (18.84), входит $\langle n_{d,-\sigma} \rangle$. Поэтому величины $n_{d\uparrow}$ и $n_{d\downarrow}$ должны быть взаимно согласованы, т. е.

$$\langle n_{d\uparrow} \rangle = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{E - \varepsilon_F + U \langle n_{d\downarrow} \rangle}{\Delta}, \quad (18.95)$$

$$\langle n_{d\downarrow} \rangle = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{E - \varepsilon_F + U \langle n_{d\uparrow} \rangle}{\Delta}. \quad (18.96)$$

Решение этих уравнений детально рассмотрено в работе Андерсона. Результаты для основного состояния показаны на рис. 18.3. Если $\langle n_{d\uparrow} \rangle = \langle n_{d\downarrow} \rangle$, то решение соответствует отсутствию намагниченности. Для элементов группы железа величина U порядка 10 эв; для s -зоны меди величина $\rho(\varepsilon)$ может быть порядка $0,1 (\text{эв})^{-1}$. Величину $V_{\text{ср}}$ можно грубо оценить из данных об энергии сцепления, что дает 2—3 эв. Следовательно, $\Delta = \pi \langle V^2 \rangle_{\text{ср}} \rho(\varepsilon) \sim 2 - 5 \text{ эв}$, а отношение $\pi\Delta/U$ уменьшается и оказывается в интервале значений от 0,6 до 1,5, что соответствует переходной области между магнитным и немагнитным состояниями. Если примесями служат атомы редкоземельных элементов, то потенциал V , соответствующий $s-f$ -взаимодействию, окажется значительно меньше и, следовательно, при малых Δ можно ожидать, что мы будем часто сталкиваться с магнитным поведением рассматриваемых веществ. Наблюдения подтверждают этот вывод.

Отметим, что изложенная теория не дает автоматически решений, удовлетворяющих правилу сумм Фриделя, что является

недостатком теории, который желательно было бы устранить. Этот вопрос обсуждается в работах Клогстона [11, 12], Бландена [4] и Фриделя.

Рассмотрим теперь несколько примеров, в которых можно встретиться с виртуальными уровнями.

Примеси атомов переходных элементов в алюминии. Если растворять Ti, находящийся в начале первой группы переходных элементов, в алюминии, то можно ожидать, что *d*-оболочка титана будет относительно неустойчивой по сравнению с *d*-оболочкой никеля, стоящего в конце группы. Если вводить в Al в качестве примесей последовательно элементы от Ti до Ni, то *d*-уровни примеси будут понижаться и где-то пересекут уровень Ферми алюминия, что сделает возможным возникновение виртуальных связанных *d*-состояний. Остаточное сопротивление, обусловленное этими примесями в Al, иллюстрируется графиком на рис. 18.4; на нем виден большой широкий максимум в районе Cr. Считают, что максимум обусловлен резонансным рассеянием электронов, находящихся на уровне Ферми алюминия, когда этот уровень пересекает расширенные уровни электронов *d*-оболочки примесных атомов.

Примеси атомов переходных элементов в меди. В этом случае обменное и особенно кулоновское взаимодействие электронов в *d*-оболочке приводит к тому, что электроны разбиваются на две группы — число электронов в них одинаково, но направления их спинов противоположны. В соответствии с правилом Хунда в свободном атоме первые пять *d*-электронов имеют параллельные спины; у шестого и последующих *d*-электронов спины направлены антипараллельно спинам первых пяти электронов. В сплаве это распределение направлений спинов сохраняется, если связанная с ним энергия больше ширины виртуального уровня и, кроме того, больше энергетического расстояния между уровнем Ферми и виртуальным уровнем. Численные оценки для соответствующих критериев подробно обсуждаются в работе Андерсона [10]. Не все переходные элементы, введенные в качестве

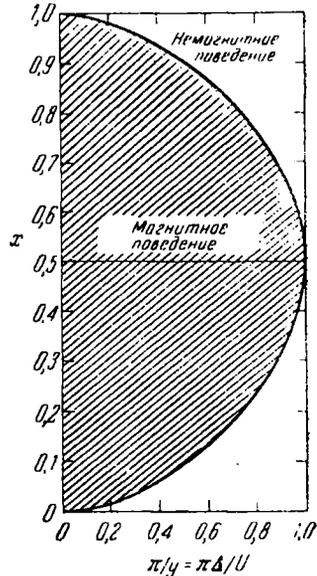


Рис. 18.3. Области магнитного и немагнитного поведения (по Андерсону).

Здесь $x \equiv (\epsilon_F - E)$; U , $y \equiv U/\Delta$.

примесей в медь, приводят к появлению сильно магнитных свойств такого сплава.

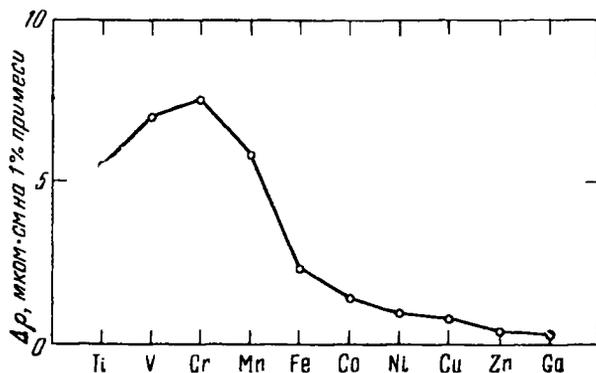


Рис. 18.4. Остаточное сопротивление $\Delta\rho$ алюминия, содержащего примеси различных переходных и непереходных элементов.

Обменное разделение электронов на две группы объясняет наличие двух максимумов на графике остаточного сопротивле-

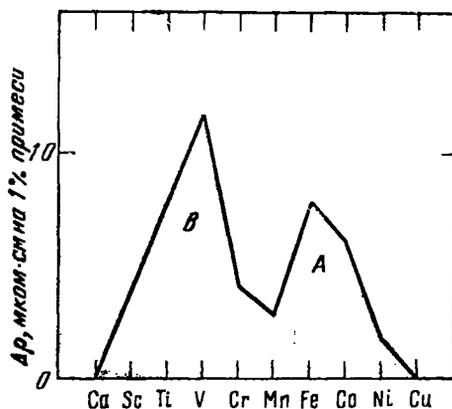


Рис. 18.5. Остаточное сопротивление $\Delta\rho$ меди, содержащей примеси переходных элементов.

ния $\Delta\rho$, построенном для меди с добавками различных металлов переходной группы (от Ti до Ni) (рис. 18.5); аналогичная кар-

тина наблюдается также для серебра и золота. Максимум, обозначенный буквой *A*, соответствует уменьшению числа электронов в верхней половине *d*-оболочки (область *A* на рис. 18.6), а максимум *B* — в нижней половине оболочки, где спины электронов направлены антипараллельно (область *B* на рис. 18.6). Магнитные измерения позволяют сформулировать следующий полезный критерий для установления факта наличия локализованного магнитного момента: если примеси вносят вклад в зависящий от температуры член в законе Кюри — Вейсса для магнитной восприимчивости, то в данном веществе имеется локализованный магнитный момент; если же они не вносят никакого вклада, зависящего от температуры, то локализованный магнитный момент отсутствует. На рис. 18.7 приведена кривая зависимости величины локального магнитного момента железа, введенного в различные металлы-растворители, от концентрации электронов в них. Изменение концентрации электронов влияет на ширину виртуального уровня и положение уровня Ферми.

Локальный магнитный момент возникает в том случае, когда уровень Ферми близок к виртуальному уровню, а сам виртуальный уровень достаточно узок. Именно относительная ширина виртуального уровня и является причиной того, что Fe обнаруживает магнитные свойства в меди, но не в алюминии.

Обменное взаимодействие через электроны проводимости¹⁾. В теории металлов имеется две тесно связанные между собой проблемы: 1) косвенное взаимодействие двух ядер через их сверхтонкое взаимодействие с системой электронов проводимости и 2) косвенное взаимодействие двух ионов через обменное взаимодействие их внутренних оболочек (*d* или *f*) с электронами проводимости. Для исследования свойств металлов с магнитным упорядочением ионное взаимодействие представляет значительный интерес. Рассмотрим сначала первую проблему, пренебрегая корреляционными эффектами. Кроме того, мы будем исходить из одноэлектронной модели и считать энергию электрона пропорциональной k^2 . Основные выводы из приводимых

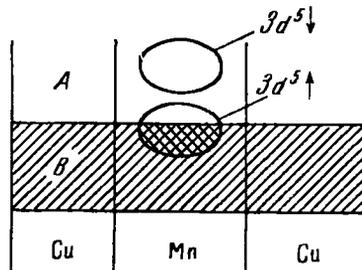


Рис. 18.6. Схематическое изображение *d*-оболочки примесного атома переходного элемента, например Mn в Cu, иллюстрирующее разбиение электронов на две группы с противоположными ориентациями спина, соответствующее двум виртуальным связанным состояниям.

¹⁾ См. работы [16—19].

ниже расчетов можно было бы легко извлечь из полученных выше выражений (18.29') или (18.54), однако вопрос стоит того, чтобы рассмотреть его детально, проведя необходимые вычисления.

Спин одного ядра в металле «чувствует» направление спина другого ядра следующим образом. Контактная часть $I_1 \cdot S$ сверхтонкого взаимодействия описывает рассеяние электрона проводимости в данном спиновом состоянии S , зависящее от величины ядерного спина I_1 . Второй ядерный спин I_2 «воспринимает»

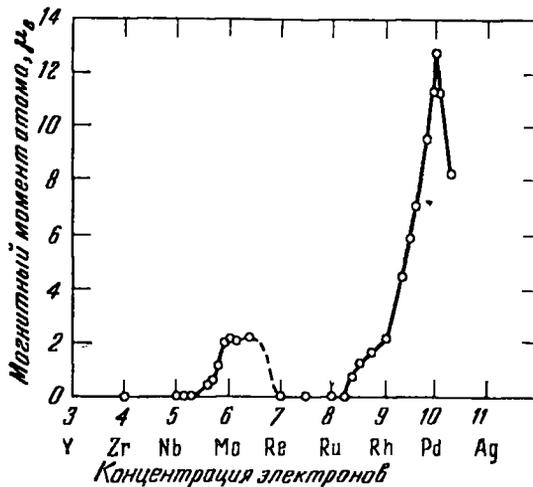


Рис. 18.7. Магнитный момент атома железа (в магнетонах Бора) как функция концентрации электронов.

Железо растворено (в качестве примеси) в различных металлах и сплавах второй группы переходных элементов.

плотность рассеянного электрона, что описывается оператором $I_2 \cdot S$; тем самым, состояние I_2 «ощущает» состояние I_1 . В силу описанного процесса осуществляется связь двух ядерных спинов I_1 и I_2 .

Пусть электроны описываются нормированными на единицу объема блоховскими функциями

$$\varphi_{ks}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{ks}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) |s\rangle, \quad (18.97)$$

где s — спиновый индекс, который для компоненты S_z принимает одно из двух значений: \uparrow или \downarrow .

Сначала вычислим возмущение плотности электронов, вызываемое сверхтонким взаимодействием электрона с ядром, нахо-

дящимся в точке \mathbf{R}_n . Гамильтониан контактного взаимодействия имеет вид

$$H = \sum_j A(\mathbf{x}_j - \mathbf{R}_n) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{I}_n, \quad (18.98)$$

где множитель $A(\mathbf{x}_j - \mathbf{R}_n)$, согласно (19.63), пропорционален дельта-функции, а \mathbf{x}_j — положение электрона с номером j . Контактное взаимодействие в металлах часто является основной частью сверхтонкого взаимодействия.

На языке формализма вторичного квантования операторы электронного поля имеют вид

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s} \varphi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{x}), \quad \Psi^+(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s}^+ \varphi_{\mathbf{k}s}^*(\mathbf{x}), \quad (18.99)$$

где c, c^+ — фермионные операторы. Гамильтониан в этом представлении мы получим по обычным рецептам. Итак, исходя из одноэлектронного ожидаемого значения

$$\int d^3x \varphi^*(\mathbf{x}) A(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_n \varphi(\mathbf{x}),$$

получим

$$H = \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ s s'}} \left[\int d^3x \varphi_{\mathbf{k}'s}^*(\mathbf{x}) A(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_n \varphi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{x}) \right] c_{\mathbf{k}'s}^+ c_{\mathbf{k}s}, \quad (18.100)$$

где оператор \mathbf{S} действует на спиновую часть функции $\varphi_{\mathbf{k}s}$. Поскольку $\varphi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})|s\rangle$, мы сразу получим

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_n] J(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \{ I_n^+ c_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} + \\ + I_n^- c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow} + I_n^z (c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow}) \}, \quad (18.101)$$

где

$$J(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \int d^3x \varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (18.102)$$

Предположим, что $J(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ — константа, не зависящая от \mathbf{k} и \mathbf{k}' . Заметим, что константу $J(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ можно представить в ином виде, полагая

$$A(\mathbf{x}) = J\delta(\mathbf{x}); \quad (18.103)$$

тогда

$$J(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = J. \quad (18.104)$$

Эта константа имеет размерность произведения энергии на объем. Величину $J\delta(\mathbf{x})$ можно рассматривать как псевдопотенциал, связанный с длиной рассеянной s -волны и фазовым сдвигом η_0 соотношениями

$$b = \frac{mJ}{2\pi}, \quad \eta_0 = -kb. \quad (18.105)$$

(Это будет показано ниже в гл. 19.)

В борновском приближении (в первом порядке по J) для волновых функций при $\mathbf{R}_n = 0$ можно записать

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}\uparrow\rangle &= |\mathbf{k}\uparrow\rangle_0 + \sum'_{\mathbf{k}'s} |\mathbf{k}'s\rangle_0 \frac{\langle \mathbf{k}'s | H | \mathbf{k}\uparrow \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon'_{\mathbf{k}'s}} = \\ &= |\mathbf{k}\uparrow\rangle_0 + \sum'_{\mathbf{k}'} \frac{m^*J}{k^2 - k'^2} (I_n^+ |\mathbf{k}'\downarrow\rangle_0 + I_n^z |\mathbf{k}'\uparrow\rangle_0). \end{aligned} \quad (18.106)$$

Эта запись относится к волновым функциям, описывающим состояния электронов со спинами, направленными главным образом вверх. Аналогично для волновых функций, соответствующих случаю, когда электронные спины направлены главным образом вниз, имеем

$$|\mathbf{k}\downarrow\rangle = |\mathbf{k}\downarrow\rangle_0 + \sum'_{\mathbf{k}'} \frac{m^*J}{k^2 - k'^2} (I_n^- |\mathbf{k}'\uparrow\rangle_0 - I_n^z |\mathbf{k}'\downarrow\rangle_0). \quad (18.107)$$

Стрелки указывают направление спина. На данном этапе мы еще не производили каких-либо манипуляций с оператором ядерного спина. Штрих у знака суммы в (18.106) и (18.107) означает, что состояние с $\mathbf{k}'s = \mathbf{k}\uparrow$ следует исключить при суммировании. Это довольно тонкое обстоятельство, так как теория возмущений с адиабатическим включением взаимодействия предписывает нам исключать энергетическую поверхность $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}'}$, т. е. брать главное значение интеграла, получающегося в результате суммирования. Детальное обоснование причин, по которым главное значение приводит нас в итоге к правильному результату, изложено в оригинальных работах Иосида [17] и Ван Флека [18].

Если $u_{\mathbf{k}}$ — часть блоховской функции, не зависящая от \mathbf{k} , то (18.106) можно представить в виде

$$|\mathbf{k}\uparrow\rangle = |\mathbf{k}\uparrow\rangle_0 + \frac{m^*J}{(2\pi)^3} \mathcal{P} \int d^3k' \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}}}{k^2 - k'^2} (I_n^+ |\downarrow\rangle + I_n^z |\uparrow\rangle). \quad (18.108)$$

Главное значение интеграла в (18.108) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{P} \int &= 2\pi \mathcal{P} \int_{-1}^{+1} d\mu \int_0^{\infty} dk' \frac{\exp(ik'r\mu) k'^2}{(k+k')(k-k')} = \\ &= 2\pi (ir)^{-1} \mathcal{P} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \frac{\rho e^{i\rho}}{\rho^2 - \sigma^2} - \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \frac{\rho e^{-i\rho}}{\rho^2 - \sigma^2} \right\}. \end{aligned} \quad (18.109)$$

где $\rho = k'r$ и $\sigma = kr$. Подынтегральные функции являются четными функциями ρ , когда ρ — вещественная величина, и поэтому

$$\mathcal{P} \int = \left(\frac{\pi}{ir}\right) \mathcal{P} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \frac{\rho e^{i\rho}}{\rho^2 - \sigma^2} - \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \frac{\rho e^{-i\rho}}{\rho^2 - \sigma^2} \right\}. \quad (18.110)$$

Первый интеграл в фигурных скобках можно оценить, выбирая контур интегрирования в виде бесконечной полуокружности в верхней полуплоскости; эта полуокружность не вносит никакого вклада в интеграл, так как в этом сегменте экспонента исчезающе мала. Вычет в полюсе $\rho = \sigma$ равен $\frac{1}{2} e^{i\sigma}$, а в полюсе $\rho = -\sigma$ он равен $\frac{1}{2} e^{-i\sigma}$. Таким образом, для величины первого интеграла получаем

$$\frac{1}{2} 2\pi i \left(\frac{1}{2} e^{i\sigma} + \frac{1}{2} e^{-i\sigma} \right) = \pi i \cos \sigma, \quad (18.111)$$

где $1/2$ в левой части появилась потому, что в (18.110) мы должны брать главное значение. Контуром интегрирования для второго интеграла в (18.110) служит бесконечная полуокружность в нижней полуплоскости; аналогичным путем получаем для интеграла величину $-\pi i \cos \sigma$. Таким образом, для (18.109) получаем

$$\mathcal{P} \int = \frac{2\pi^2}{r} \cos kr, \quad (18.112)$$

откуда

$$|k\uparrow\rangle = |k\uparrow\rangle_0 + \frac{m^* J \cos kr}{4\pi r} (I_n^- |\downarrow\rangle + I_n^z |\uparrow\rangle). \quad (18.113)$$

Соответствующая (18.113) плотность электронов (с точностью до $O(J)$) равна

$$\rho(k\uparrow) = 1 + \frac{m^* J \cos kr}{2\pi r} \cos kx \quad I_n^z, \quad (18.114)$$

и аналогично

$$\rho(k\downarrow) = 1 - \frac{m^* J \cos kr}{2\pi r} \cos kx \quad I_n^z. \quad (18.115)$$

Интересно просуммировать $\rho(\mathbf{k}\uparrow)$ по основному состоянию ферми-фона; тогда получим

$$\rho(\uparrow) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \rho(\mathbf{k}\uparrow) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} + \frac{m^* J I_n^z}{4(2\pi)^3 r^4} \int_0^{2k_F r} dx x \sin x, \quad (18.116)$$

или

$$\rho(\uparrow) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} \left\{ 1 - \frac{3m^* J I_n^z k_F}{\pi} F(2k_F r) \right\}, \quad (18.117)$$

где

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}. \quad (18.118)$$

Если концентрация электрона равна $2n$, причем в единице объема имеется по n электронов с каждой ориентацией спина, то мы можем просуммировать (18.117) и получить соответствующее выражение для $\rho(\downarrow)$, пользуясь соотношением¹⁾

$$\rho_{\pm}(\mathbf{x}) = n \left[1 \mp \frac{9n}{\epsilon_F} \pi J F(2k_F r) I_n^z \right]. \quad (18.119)$$

Мы видим, что под действием ядерного момента электронная спиновая поляризация испытывает возмущение, носящее характер осцилляций. Результирующую поляризацию при $k_F r \gg 1$ можно записать в следующей асимптотической форме:

$$\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow} \approx \frac{9\pi n^2}{4\epsilon_F} J I_n^z \frac{\cos 2k_F r}{(k_F r)^3}. \quad (18.120)$$

Предположим теперь, что в узле решетки с номером m имеется ядро с ядерным моментом I_m , причем узел m находится на расстоянии r от узла n . Ядро в узле m будет испытывать возмущение со стороны спиновой поляризации, возникшей под действием ядерного момента в узле n , и наоборот, что в результате приведет к эффективному косвенному взаимодействию двух ядерных моментов через электроны проводимости.

Во втором порядке оператор взаимодействия между двумя ядерными спинами дается выражением

$$H''(\mathbf{x}) = \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ s s'}}' \frac{\langle \mathbf{k}s | H | \mathbf{k}'s' \rangle \langle \mathbf{k}'s' | H | \mathbf{k}s \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}}. \quad (18.121)$$

¹⁾ Второй член в правой части этого соотношения отличается от формулы (2.23), приведенной в работе Йосида [17]. Это различие — просто дело определения используемых величин, что становится очевидным из рассмотренных выражения (3.1) в той же работе.

Воспользовавшись для H выражением (18.101) и учитывая предположение (18.104), получим

$$H''(x) = \sum_s (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_n)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_m) m^* J^2 (2\pi)^{-6} \rho \times \\ \times \int_0^{k_F} d^3k \int_{k_F}^{\infty} d^3k' \frac{\exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}]}{k^2 - k'^2} + \text{компл. сопр.} \quad (18.122)$$

Сумму по электронным спиновым состояниям можно вычислить при помощи обычного соотношения (см. книгу Шиффа [5]) между операторами Паули

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}_n)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}_m) = \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{I}_m + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}_n \times \mathbf{I}_m. \quad (18.123)$$

Тогда шпур, взятый по любым компонентам $\boldsymbol{\sigma}$, исчезает, и поэтому

$$\sum_s (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_n)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_m) = \frac{1}{2} \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{I}_m. \quad (18.124)$$

Итак, косвенное взаимодействие, обусловленное изотропным сверхтонким взаимодействием, имеет тот же характер, что и изотропное обменное взаимодействие двух ядерных спинов.

Интегрирование в (18.122) выполняется тем же способом, какой мы применяли выше. Принцип Паули фактически не играет роли при интегрировании по k' — величина всего интеграла не изменяется, если при выполнении интегрирования мы понизим нижний предел до $k'=0$. Окончательно выражение (18.122) примет вид

$$H''(x) = \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{I}_m \frac{4J^2 m^* k_F^4}{(2\pi)^3} F(2k_F r), \quad (18.125)$$

где функция $F(x)$, зависящая только от расстояния, определена формулой (18.118). При малых x функция $F(x)$ стремится к $-1/6x$, и поэтому осциллирующее взаимодействие (18.125) для значений x , меньших первого нуля функции $F(x)$, приводит к случаю ферромагнетика. Первый нуль этой функции соответствует значению $x=4,49$. Оценки энергии взаимодействия по формуле (18.125) подкрепляются экспериментальными данными о ширине линий ядерного резонанса в чистых металлах. Оценка величины J рассмотрена в работе [16].

Весьма заманчиво попытаться распространить следствия, вытекающие из результата (18.125), на косвенное обменное взаимодействие парамагнитных ионов в металле. Тогда опера-

тор \mathbf{I} станет оператором электронного спинового момента парамагнитного иона; параметр J , характеризующий связь ядерного момента \mathbf{I} со спином электрона проводимости \mathbf{S} , станет параметром обменного взаимодействия, которое заменит сверхтонкое контактное взаимодействие. Прототипом такой системы может служить хорошо изученная на опыте система CuMn с малыми концентрациями Mn в Cu . Результаты исследований были детально проанализированы Бладенем и Фриделем [19]. Они установили, что все свойства сплава можно объяснить взаимодействием типа (18.125), но тогда само взаимодействие должно быть значительно сильнее, чем это следует из величин параметров связи, определенных на основе атомной спектроскопии. Это не удивительно, поскольку фазовый сдвиг (18.105), соответствующий потенциалу в виде дельта-функций, оказывается порядка 0,1 (отношение энергии обменного взаимодействия атомов к энергии Ферми), тогда как из правила Фриделя для d -состояний при $Z=1$ следует, что η_2 равна $\pi/10$, т. е. значительно большей величине. Кроме того, указанные выше авторы [19] показали, что учет самосогласованной спиновой поляризации вокруг иона Mn приводит к взаимодействию, которое значительно сильнее взаимодействия, обусловленного связанной d -оболочкой.

Из осциллирующего характера косвенного обменного взаимодействия вытекает большое разнообразие возможных упорядоченных спиновых структур в магнитных кристаллах, в том числе возможность существования спиральных (геликоидальных) спиновых структур. Характер спиновой структуры определяется величиной k_F и, следовательно, концентрацией электронов [20].

Металлы группы редких земель (лантаниды) имеют очень малую $4f^{(n)}$ -оболочку с магнитными электронами, «диспергированными» в океане электронов проводимости из $6s$ — $6p$ -зон; диаметр f -оболочки составляет примерно $1/10$ межатомного расстояния. Магнитные свойства этих металлов можно хорошо объяснить, исходя из представления о косвенном обменном взаимодействии электронов магнитных оболочек через электроны проводимости. Ионные остовы отделены друг от друга расстоянием, столь сильно превышающим их радиус, что прямое обменное взаимодействие не может приобрести сколько-нибудь заметное значение. Тот факт, что в металлах температура Кюри значительно выше, чем в окислах, согласуется с ролью, которую мы приписываем электронам проводимости в явлениях магнитного упорядочения.

Запишем косвенное обменное взаимодействие в форме (18.125), но вместо ядерного спина \mathbf{I} возьмем спиновый момент

иона S ; тогда

$$H''(x) = \Gamma_S S_n \cdot S_m F(2k_F r). \quad (18.126)$$

Экспериментально установлено, что для большинства редкоземельных металлов параметр связи Γ_S можно приближенно считать константой. Это вполне совместимо с моделью косвенного обмена, что весьма обнадеживает. В предельном случае сильной спин-орбитальной связи результаты более естественно анализировать, исходя из $J_n \cdot J_m$ -взаимодействия. т. е. из соотношения

$$H''(x) = \Gamma_J J_n \cdot J_m F(2k_F r), \quad (18.127)$$

но теперь оказывается, что константа Γ_J не согласуется с рядом экспериментальных данных.

Напомним, что g -фактор для свободного атома или иона определяется соотношением

$$g\mu_B J = \mu_B (L + 2S), \quad (18.128)$$

или

$$gJ = L + 2S. \quad (18.129)$$

Однако, по определению,

$$J = L + S, \quad (18.130)$$

и поэтому

$$(g - 1)J = S, \quad (18.131)$$

откуда

$$\Gamma_S (g - 1)^2 = \Gamma_J. \quad (18.132)$$

Это соотношение, установленное де Женом, прекрасно удовлетворяется в том смысле, что константу Γ_S легко получить из константы Γ_J , которая определяется из эксперимента. Например, эксперименты по определению понижения температуры перехода лантана в сверхпроводящее состояние (это понижение вызывалось добавлением в лантан примесей различных редкоземельных элементов) соответствуют значению $\Gamma_S \approx 5,1 \text{ эв} \cdot \text{Å}^3$ [13]. Обзор теоретических исследований по структурным и магнитным свойствам редкоземельных металлов был составлен Рочером [21].

Согласно модели молекулярного поля ферромагнитная температура Кюри пропорциональна $J(J+1)\Gamma_S^2(g-1)^2$. Значения температуры Кюри, вычисленные Рочером с использованием

величины $\Gamma = 5,7 \text{ эв} \cdot \text{А}^3$, и экспериментально наблюдаемые значения даны ниже ¹⁾

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
$T_c, \text{ }^\circ\text{K}$ (эксп.)	300	237	154	85	41	20	0	0
$T_c, \text{ }^\circ\text{K}$ (теор.)	300	200	135	85	48	25	0	0

Как мы видим, согласно теории с экспериментом вполне удовлетворительно.

ЗАДАЧИ

18.1. Показать, пользуясь (18.30), (18.34) и вытекающим из (18.28) выражением для плотности состояний, что в борновском приближении экранирующий заряд имеет вид

$$Z = \rho_F(\mathbf{k} | V_P | \mathbf{k}), \quad (18.133)$$

где ρ_F — невозмущенная плотность состояний на единичный энергетический интервал. Из этого результата следует, что уровень Ферми не изменяется в присутствии изолированных примесей, хотя они и смещают дно зоны.

18.2. Предположим, что плотность состояний $g(\epsilon)$ в зоне постоянна и равна g_0 в интервале $0 < \epsilon < \epsilon_1$, а вне этого интервала всюду равна нулю. Найти, пользуясь (18.67), положение виртуальных уровней для положительного и отрицательного потенциала V .

18.3. а. Показать, что в задаче о локализованном магнитном состоянии функция Грина записывается в виде

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^\sigma = \frac{1}{\xi - \epsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{|V_{d\mathbf{k}}|^2}{(\xi - \epsilon_{\mathbf{k}})^2 (\xi - E_\sigma + i\Delta)}. \quad (18.134)$$

б. Показать, что плотность свободных электронов (по энергиям) равна

$$\rho_{\text{св}}^\sigma(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3k \operatorname{Im} \{G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^\sigma(\epsilon)\} \approx \rho_0^\sigma(\epsilon) + \frac{d\rho_0^\sigma}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} \cdot \frac{|V_{d\mathbf{k}}|^2 (\epsilon - E_\sigma)}{(\epsilon - E_\sigma)^2 + \Delta^2}, \quad (18.135)$$

где $\rho_0^\sigma(\epsilon_{\mathbf{k}})$ — плотность состояний в отсутствие возмущения. Заметим, что если ρ_0^σ не зависит от $\epsilon_{\mathbf{k}}$, то наличие виртуального d -состояния не изменяет плотности свободных электронов. В этом случае суммарная спиновая поляризация свободных электронов будет равняться нулю. Этот результат известен под названием теоремы компенсации.

18.4. Оценить величину $\Delta\rho(R)$ для больших R , пользуясь (18.29) и считая, что потенциал имеет вид дельта-функции с $\eta_L = 0$; однако фазовый сдвиг $\eta_0 \neq 0$ и связан с длиной рассеяния b соотношением (18.105). Согласно результатам, полученным после формулы (18.19), мы имеем $\eta_0 = -kb$.

18.5. Выразить коэффициент C_F и фазу φ_F в выражении (18.54) через $f_{\mathbf{k}}$, проведя интегрирование по \mathbf{k} . Следует иметь в виду, что $\operatorname{tg} \varphi_{\mathbf{k}} = \frac{\operatorname{Im} \{f_{\mathbf{k}}(\pi)\}}{\operatorname{Re} \{f_{\mathbf{k}}(\pi)\}}$,

¹⁾ Укажем, что приведенное значение $\Gamma = 5,7 \text{ эв} \cdot \text{А}^3$ определено по наблюдаемой точке Кюри гадолиния.

и интегрировать по частям, сохраняя только члены наимизшего порядка по $1/r$. Предположить, что существенными являются лишь два фазовых сдвига: η_0 и η_1 ; исходя из этого, составить уравнения для C_F и F_F , выразив эти величины через остаточное сопротивление и разность валентностей элемента-примеси и элемента-растворителя. Решить эти уравнения для случая малых η_0 и η_1 .

Литература

1. Mattuck R. D., Phys. Rev. 127, 738 (1962).
2. Friedel J., Phil. Mag. Suppl. 3, 446—507 (1954).
3. Friedel J., Nuovo Cimento Suppl. 7, 287—311 (1958).
4. Blandin A., Thesis, Paris, 1961.
5. Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1959.
6. Kohn W., Voski S. H., Phys. Rev. 119, 912 (1960).
7. Messiah A., Quantum Mechanics, Amsterdam, 1961—1962.
8. Koster G. F., Slater J. C., Phys. Rev. 96, 1208 (1954).
9. Wolff P. A., Phys. Rev. 124, 1030 (1961).
10. Anderson P. W., Phys. Rev. 124, 41 (1961).
11. Clogston A. M., Phys. Rev. 125, 439 (1962).
12. Clogston A. M. a. o., Phys. Rev. 125, 541 (1962).
13. Suhl H., Matthias B. T., Phys. Rev. 114, 977 (1959).
14. Suhl H. в сб. «Low Temperature Physics», ed. by C. DeWitt, a. o., N. Y., 1962, p. 233.
15. Merzbacher, Quantum mechanics, N. Y., 1961.
16. Ruderman M. A., Kittel C., Phys. 96, 99 (1954).
17. Yosida K., Phys. Rev. 106, 893 (1957).
18. Van Vleck J. H., Rev. Mod. Phys. 34, 681 (1962).
19. Blandin A., Friedel J., J. Phys. Rad. 20, 160 (1956).
20. Mattis D., Donath W. E., Phys. Rev. 128, 1618 (1962).
21. Rocher Y. A., Adv. Phys. 11, 233 (1963).

Корреляционные функции и дифракция нейтронов в кристаллах

Рассмотрим кристаллическую систему, облучаемую падающими на нее частицами, слабо взаимодействующими с кристаллом. Среди возможных типов падающих частиц наиболее интересны рентгеновские фотоны и медленные нейтроны. Предположим, что в результате единичного акта рассеяния частица переходит из состояния $|k\rangle$ в состояние $|k'\rangle$, а кристалл при этом из состояния $|i\rangle$ с энергией ε_i переходит в состояние $|f\rangle$ с энергией ε_f . Особенно интересны процессы возбуждения в кристалле фононов или магнонов, поскольку они дают возможность изучать дисперсионные законы для значений k во всей зоне Бриллюэна.

Борновское приближение

В борновском приближении дифференциальное сечение неупругого рассеяния (отнесенное к единичному телесному углу, единичному интервалу энергий и к единице объема образца) записывается в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 |\langle k'f | H' | ik \rangle|^2 \delta(\omega - \varepsilon_i + \varepsilon_f), \quad (19.1)$$

где H' — оператор, описывающий взаимодействие частицы с мишенью, ω — энергия, переданная мишени, M — приведенная масса частицы; Ω означает в данном случае телесный угол (а не объем, как раньше). Вывод выражения (19.1) приводится в обычных курсах квантовой механики.

В первом порядке борновского приближения состояния (без учета спина) можно описывать плоскими волнами $|k\rangle = \exp ik \cdot \mathbf{x}$, и $|k'\rangle = \exp ik' \cdot \mathbf{x}$. Здесь \mathbf{x} — координаты падающей частицы. Тогда

$$\langle k'f | H' | ik \rangle = \langle f | \int_V d^3x e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}} H' | i \rangle, \quad (19.2)$$

где

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \quad (19.3)$$

есть изменение волнового вектора падающей частицы. Если оператор взаимодействия H' представлен в виде суммы операторов парных взаимодействий (взаимодействие каждой падающей частицы с одной из частиц мишени), т. е. имеет вид

$$H' \equiv \sum_j V(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (19.4)$$

то, согласно (19.2), получим

$$\langle \mathbf{k}' f | H' | i \mathbf{k} \rangle = V_{\mathbf{k}} \sum_j \langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} | i \rangle, \quad (19.5)$$

где

$$V_{\mathbf{k}} = \int d^3x e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}). \quad (19.6)$$

Используя выражение (19.5) и предполагая, что начальное распределение состояний мишени имеет статистический характер, характеризуемый вероятностями p_i того, что мишень находится в состоянии $|i\rangle$, получим

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 |V_{\mathbf{k}}|^2 \sum_{i|j|l} p_i \langle i | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} | f \rangle \langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l} | i \rangle \delta(\omega - \varepsilon_i + \varepsilon_j). \quad (19.7)$$

Если для дельта-функции взять ее интегральное представление, то мы придем к следующему важному выражению, предложенному Ван Хове:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} &= \frac{k'}{2\pi k} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 |V_{\mathbf{k}}|^2 \times \\ &\times \sum_{i|j|l} p_i \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i(\omega + \varepsilon_i - \varepsilon_j)t] \langle i | \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j) | f \rangle \times \\ &\times \langle f | \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l) | i \rangle, \quad (19.8) \end{aligned}$$

или

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{k'}{2\pi k} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 |V_{\mathbf{k}}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{j|l} \langle \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j(0)] \times \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l(t)] \rangle_T, \quad (19.9)}$$

где $\langle \dots \rangle_T$ означает квантовое среднее и среднее по ансамблю, взятое по каноническому распределению при температуре T .

Последний этап преобразований состоит в том, что мы берем $\mathbf{x}_i(t)$ в гейзенберговском представлении, т. е.

$$\begin{aligned} \exp [i(\varepsilon_i - \varepsilon_j)t] \langle f | \exp [i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_i] | i \rangle &\equiv \\ &\equiv \langle f | \exp (iH_0 t) \exp [i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_i(0)] \exp (-iH_0 t) | i \rangle \equiv \\ &\equiv \langle f | \exp [i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_i(t)] | i \rangle. \end{aligned} \quad (19.10)$$

При этом мы использовали также соотношение

$$\begin{aligned} \sum_f \langle i | \exp [-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j(0)] | f \rangle \langle f | \exp [i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_i(t)] | i \rangle &= \\ = \langle i | \exp [-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j(0)] \exp [i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_i(t)] | i \rangle. \end{aligned} \quad (19.11)$$

Обе экспоненциальные функции являются квантовыми операторами и коммутируют только для одного и того же момента времени; поэтому в общем случае мы не можем записать произведение двух экспонент в виде одной. Статистическое среднее в выражении (19.9) в состоянии теплового равновесия определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_i p_i \langle i | \exp [-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j(0)] \exp [i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_i(t)] | i \rangle &\equiv \\ \equiv \langle \exp [-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j(0)] \exp [i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_i(t)] \rangle_T. \end{aligned} \quad (19.12)$$

Результат (19.9) удобно записать в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = A_{\mathbf{K}} \mathfrak{S}(\omega, \mathbf{K}), \quad (19.13)$$

где

$$A_{\mathbf{K}} = \frac{k'}{k} \left(\frac{M}{2\pi} \right)^2 |V_{\mathbf{K}}|^2 \quad (19.14)$$

зависит в основном от потенциала парного взаимодействия, а величина

$$\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{K}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \sum_{j'l} \langle \exp [-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j(0)] \exp [i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_l(t)] \rangle_T, \quad (19.15)$$

в полном согласии с (6.64), представляет собой фурье-образ по времени от корреляционной функции, описывающей систему. Удобно ввести также оператор плотности частиц

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j(t)), \quad (19.16)$$

при помощи которого величину $\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{K})$ можно представить в виде пространственно-временного фурье-образа от плотности

корреляционной функции, т. е.

$$\mathfrak{S}(\omega, \mathbf{K}) = \frac{1}{2\pi} \int d^3x d^3x' \exp [i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \int dt \exp(-i\omega t) \times \\ \times \langle \rho(\mathbf{x}', 0) \rho(\mathbf{x}, t) \rangle_T. \quad (19.17)$$

Полученное выражение не относится к числу тех, которые повседневно используются в расчетах, но оно наглядно демонстрирует зависимость дифференциального сечения рассеяния от плотности корреляционной функции $\langle \rho(\mathbf{x}', 0) \rho(\mathbf{x}, t) \rangle_T$.

Дифракция нейтронов

Теория рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах очень близка к теории рассеяния нейтронов. Обе эти теории занимают важное место в физике твердого тела, но мы рассмотрим лишь теорию рассеяния нейтронов, обращая особое внимание на определение законов дисперсии фононов и магнонов по данным о неупругом рассеянии нейтронов. Для физики твердого тела процессы неупругого рассеяния с возбуждением фононов и магнонов представляет такой же интерес, как и классические применения упругого рассеяния к определению кристаллической и магнитной структуры твердых тел. В заключение этого вводного раздела укажем несколько работ, прямо относящихся к затронутым проблемам, а именно обзоры [1—3]¹⁾.

Понятие *длины рассеяния* полезно для описания s -волны рассеяния падающих нейтронов низкой энергии, которые взаимодействуют с узкой и глубокой потенциальной ямой.

Рассмотрим ситуацию, изображенную на рис. 19.1. Для указанных выше условий регулярное решение волнового уравнения для внутренней части глубокой потенциальной ямы не чувствительно к малым изменениям энергии падающей частицы. Таким образом, логарифмическая производная на краю ямы нечувствительна к энергии падающих частиц. Это ее свойство очень полезно. Если ввести в рассмотрение фазовый сдвиг s -волны η_0 , то для волновой функции $\varphi(\mathbf{x})$ сразу же за границей потенциальной ямы получим

$$r\varphi = B \sin(kr + \eta_0) \approx B(kr + \eta_0). \quad (19.18)$$

Если ввести величины C и b , которые приближенно можно считать не зависящими от энергии (при небольших энергиях), то в соответствии с экспериментальными данными, отражающими дисперсионный закон (см. рис. 19.1), и высказанным выше

¹⁾ Следует упомянуть также лекции Маршалла в Харуэлле (не опубликованы).

соображением имеем право записать (19.18) в виде

$$r\varphi = C(r - b), \quad (19.19)$$

откуда $B = C/k$, $\eta_0 = -kb$. Величину b называют *длиной рассеяния*, или *амплитудой рассеяния*; она может быть определена по

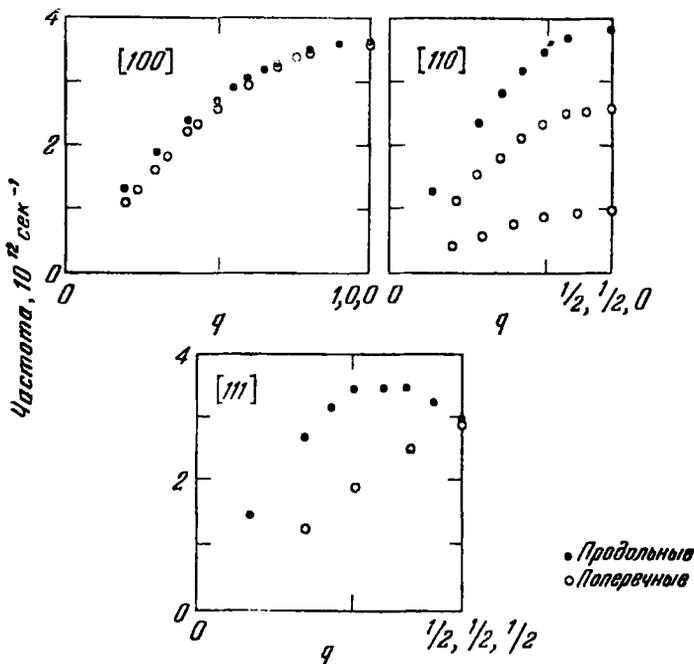


Рис. 19.1. Экспериментальные данные, характеризующие дисперсионный закон для натрия [4].

Эти данные получены для направлений [100], [110], [111] при 90° К методом неупругого рассеяния нейтронов.

отрезкам, отсекаемым на оси ординат. Обычный результат для сечения упругого рассеяния s -волны, выраженный через фазовый сдвиг η_0 , имеет вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sin^2 \eta_0}{k^2}, \quad (19.20)$$

так что в нашем приближении

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2, \quad (19.21)$$

т. е. $d\sigma/d\Omega$ приближенно не зависит от угла рассеяния и энергии, пока можно считать выполненным условие $k|b| \ll 1$ (напомним, что здесь b — длина, а не полевой оператор).

Сечение в виде (19.21) в приближении длины рассеяния можно описать в борновском приближении, если выбрать надлежащий эффективный потенциал или псевдопотенциал. Рассмотрим фиктивный потенциал

$$\tilde{V}(\mathbf{x}) = \frac{2\pi}{M} b \delta(\mathbf{x}); \quad (19.22)$$

тогда

$$V_{\mathbf{K}} = \frac{2\pi b}{M} \int d^3x \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}) \delta(\mathbf{x}) = \frac{2\pi}{M} b, \quad (19.23)$$

т. е. $V_{\mathbf{K}}$ не зависит от \mathbf{K} . Следовательно, из (19.14) для упругого рассеяния получим $A = b^2$. Далее, для упругого рассеяния на отдельном ядре формфактор (19.15) примет вид

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}(\omega, \mathbf{K}) &= \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}(0)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}(0)] \rangle_T = \delta(\omega), \end{aligned} \quad (19.24)$$

и поэтому из (19.13) при $k = k'$ для упругого рассеяния, получим, пользуясь соотношениями (19.14), (19.23), (19.24), выражения

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = b^2 \delta(\varepsilon); \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2. \quad (19.25)$$

Когерентное и некогерентное упругое рассеяние на ядрах. Предположим, что мишень содержит N частиц. Пусть частица с номером j находится в точке \mathbf{x}_j и характеризуется амплитудой рассеяния b_j . Для псевдопотенциала мишени имеем

$$\tilde{V}(\mathbf{x}) = \frac{2\pi}{M} \sum_j b_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad (19.26)$$

где в случае упругого рассеяния от макроскопической мишени мы можем считать M массой нейтрона.

Из (19.23) и (19.26) находим

$$\left. \begin{aligned} V_{\mathbf{K}} &= \frac{2\pi}{M} \sum_j b_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j), \\ |V_{\mathbf{K}}|^2 &= \left(\frac{2\pi}{M}\right)^2 \sum_{lm} b_l^* b_m \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_l)]. \end{aligned} \right\} \quad (19.27)$$

Здесь для удобства мы включили экспоненциальный множитель в $V_{\mathbf{K}}$, а не в формфактор $\mathcal{S}(\omega, \mathbf{K})$. Итак, если волновой вектор рассеянной частицы равен \mathbf{K} , то

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_j b_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j) \right|^2 = \sum_{lm} b_l^* b_m \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_l)]. \quad (19.28)$$

Если между величинами b_l , b_m нет корреляции, то статистическое среднее (по ансамблю) при $l \neq m$ имеет вид

$$\langle b_l^* b_m \rangle = |\langle b \rangle|^2, \quad (19.29)$$

или в более общем случае

$$\langle b_l^* b_m \rangle = |\langle b \rangle|^2 + \delta_{lm} (\langle |b|^2 \rangle - |\langle b \rangle|^2). \quad (19.30)$$

Таким образом, для сечения рассеяния на ансамбле центров рассеяния имеем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \underbrace{|\langle b \rangle|^2}_{\text{когерентное}} \left| \sum_l e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_l} \right|^2 + \underbrace{N(\langle |b|^2 \rangle - |\langle b \rangle|^2)}_{\text{некогерентное}}. \quad (19.31)$$

Второй член в (19.31), описывающий некогерентное рассеяние, изотропен; он обусловлен наличием в мишени различных изотопов данного элемента, а также различными ориентациями спинов ядер относительно спинов падающих частиц.

Сечение когерентного рассеяния (отнесенное к одному атому) определяется из (19.31) следующим образом:

$$\sigma_{\text{ког}} = 4\pi \left(\sum_j p_j b_j \right)^2 = 4\pi |\langle b \rangle|^2, \quad (19.32)$$

где p_j — вероятность того, что данный атом будет иметь амплитуду рассеяния, равную b_j . Полное сечение рассеяния должно быть суммой вкладов в интенсивность рассеяния от всех источников; иначе говоря,

$$\sigma_{\text{полн}} = 4\pi \sum_j p_j b_j^2 = 4\pi \langle |b|^2 \rangle. \quad (19.33)$$

Сечение некогерентного рассеяния (отнесенное к одному атому) равно

$$\sigma_{\text{неког}} = \sigma_{\text{полн}} - \sigma_{\text{ког}} = 4\pi (\langle |b|^2 \rangle - |\langle b \rangle|^2). \quad (19.34)$$

В выражение для когерентного рассеяния мишенью входит величина $\left| \sum_l e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_l} \right|^2$, как можно видеть из (19.31). Эта сумма обращается в нуль, если произведение $\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_l$ не является целым кратным 2π для всех l . Пусть \mathbf{x}_l — радиусы-векторы узлов решетки, т. е.

$$\mathbf{x}_l = u_l \mathbf{a} + v_l \mathbf{b} + w_l \mathbf{c}, \quad (19.35)$$

где u, v, w — целые числа, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — орты системы координат, связанной с кристаллом; тогда когерентное рассеяние имеет место, если

$$\mathbf{K} = l\mathbf{a}^* + m\mathbf{b}^* + n\mathbf{c}^* \equiv \mathbf{G}, \quad (19.36)$$

где $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ — базисные векторы обратной решетки, а l, m, n — целые числа. В этом случае

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_l = 2\pi(ul + vt + wn) = 2\pi \times \text{целое число.}$$

Итак, мы пришли к условию Брэгга, выполняющемуся при равенстве волнового вектора рассеянной частицы \mathbf{K} одному из векторов \mathbf{G} обратной решетки.

Оценим сумму по решетке в (19.31) для случая одномерного кристалла с постоянной решеткой, равной a , а затем обобщим результат на случай трех измерений. Пусть число атомов кристалла равно N ; координата l -го узла $x_l = la$, где l — целое число, принимающее одно из значений в интервале от 0 до $N-1$. Тогда искомая сумма имеет вид

$$\sum_{l=0}^{N-1} e^{ilKa} = \frac{1 - e^{iNKa}}{1 - e^{iKa}},$$

и

$$\left| \sum_{l=0}^{N-1} e^{ilKa} \right|^2 = \frac{1 - \cos NKa}{1 - \cos Ka} = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} NKa}{\sin^2 \frac{1}{2} Ka} \approx \frac{2\pi N}{a} \sum \delta(K - G). \quad (19.37)$$

Заметим, что стоящее в левой части отношение велико, когда знаменатель $(\sin^2 \frac{1}{2} Ka)$ мал, т. е. когда $\frac{1}{2} Ka = n\pi$, или $K = 2\pi n/a \equiv G$; иначе говоря, эта величина представляет собой периодическую дельта-функцию. Для выяснения вопроса о нормировке положим $K = G + \eta$, где η — малая величина, и вычислим интеграл

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{\sin^2 \frac{1}{2} NKa}{\sin^2 \frac{1}{2} Ka} &= \frac{\cos^2 \frac{1}{2} NGa}{\cos^2 \frac{1}{2} Ga} \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N\eta a}{\sin^2 \frac{1}{2} \eta a} \approx \\ &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N\eta a}{\frac{1}{4} \eta^2 a^2} \approx \frac{2\pi}{a} N \int d\eta \delta(\eta) \approx \frac{2\pi N}{a}; \end{aligned}$$

здесь мы ограничились значениями K , близкими к G , а также использовали то, что $Ga/2 = \pi \times \text{целое число}$. Обобщение этого

результата на случай трех измерений дает

$$\left| \sum_l e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_l} \right|^2 = (2\pi)^3 \frac{N}{V_c} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}) = NV_c^* \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}), \quad (19.38)$$

где V_c — объем $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ примитивной ячейки в прямой решетке, а V_c^* — объем ячейки в обратной решетке. Окончательно для сечения когерентного рассеяния кристалла получаем

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{кор}} = NV_c^* |\langle b \rangle|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}). \quad (19.39)$$

Неупругое решеточное рассеяние. Предположим, что все атомы в кристалле имеют одну и ту же амплитуду рассеяния, равную b , которую мы считаем вещественной. Формфактор (19.15) содержит величину

$$\begin{aligned} F(\mathbf{K}, t) &= \sum_{jl} \langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_j(0) + \mathbf{u}_j(0)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_l(0) + \mathbf{u}_l(t)] \rangle_T = \\ &= \sum_{jl} \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_j)] \langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j(0)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_l(t)] \rangle_T, \end{aligned} \quad (19.40)$$

где \mathbf{x}_l , \mathbf{x}_j — теперь координаты несмещенных атомов, а \mathbf{u}_l , \mathbf{u}_j — смещения относительно \mathbf{x}_l и \mathbf{x}_j . Фононные операторы вводятся в рассмотрение при разложении смещений \mathbf{u} в ряды по координатам фононов.

Второй множитель в правой части выражения (19.40) — величина в известном смысле замечательная; для случая $l=j$ мы детально будем обсуждать ее свойства в следующей главе, посвященной испусканию гамма-квантов без отдачи. Сейчас мы воспользуемся получаемыми в гл. 20 выражениями (20.51) и (20.53) и надлежащим образом видоизменим их для случая $l \neq j$. Тогда

$$\langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_l(0)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_l(t)] \rangle_T = \exp[-Q_{lj}(t)], \quad (19.41)$$

где

$$Q_{lj}(t) = \frac{1}{2} K^2 (\langle [u_j(t) - u_l(0)]^2 \rangle_T - [u_l(0), u_j(t)]). \quad (19.42)$$

Здесь для упрощения предполагаем, что все фононные собственные колебания с данным значением волнового вектора \mathbf{q} вырождены, и поэтому мы всегда можем выбрать поляризацию одного из собственных колебаний с \mathbf{q} так, чтобы направление \mathbf{q} совпадало с \mathbf{K} .

В выражении (19.42) мы, согласно (2.33), разложим смещение по фононным координатам; имеем

$$u_j(t) = \sum_{\mathbf{q}} (2NM\omega_{\mathbf{q}})^{-1/2} (a_{\mathbf{q}} \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j - \omega_{\mathbf{q}}t)] + a_{\mathbf{q}}^+ \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j - \omega_{\mathbf{q}}t)]), \quad (19.43)$$

где $a_{\mathbf{q}}$, $a_{\mathbf{q}}^+$ — фононные операторы. Тогда

$$u_j(t) - u_i(0) = \sum_{\mathbf{q}} (2NM\omega_{\mathbf{q}})^{-1/2} (a_{\mathbf{q}} (\exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j - \omega_{\mathbf{q}}t)] - \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i)) + a_{\mathbf{q}}^+ (\exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j - \omega_{\mathbf{q}}t)] - \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i))), \quad (19.44)$$

откуда, выделяя члены, диагональные по числам заполнения фононов, получим для квадрата величины (19.44)

$$\begin{aligned} [u_j(t) - u_i(0)]^2 = \\ = \frac{1}{2NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} (2 - e^{i\theta_{ij}} - e^{-i\theta_{ij}}) (a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^+) + \\ + \text{недиагональные члены}, \end{aligned} \quad (19.45)$$

где

$$\theta_{ij} = \omega_{\mathbf{q}}t + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (19.46)$$

Для коммутатора $[u_i(0), u_j(t)]$ находим

$$\begin{aligned} [u_i(0), u_j(t)] = \frac{1}{2NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} \{ [a_{\mathbf{q}}, a_{\mathbf{q}}^+] e^{i\theta_{ij}} + [a_{\mathbf{q}}^+, a_{\mathbf{q}}] e^{i\theta_{ij}} \} = \\ = \frac{i}{NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} \sin \theta_{ij}. \end{aligned} \quad (19.47)$$

Итак, для $Q_{ij}(t)$ получаем из (19.42)

$$Q_{ij}(t) = \frac{K^2}{2NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} ((2 \langle n_{\mathbf{q}} \rangle + 1)(1 - \cos \theta_{ij}) - i \sin \theta_{ij}). \quad (19.48)$$

Выделив в $Q_{ij}(t)$ члены, зависящие от времени, и члены, не зависящие от времени, имеем

$$\begin{aligned} e^{-Q_{ij}(t)} = \exp \left\{ -\frac{K^2}{2NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} (2 \langle n_{\mathbf{q}} \rangle + 1) \right\} \times \\ \times \exp \left\{ \frac{K^2}{2NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} [(2 \langle n_{\mathbf{q}} \rangle + 1) \cos \theta_{ij} + i \sin \theta_{ij}] \right\}. \end{aligned} \quad (19.49)$$

Каждый член в показателе экспоненты мал, поскольку он имеет порядок величины N^{-1} , и поэтому второй множитель в правой

части (19.49) можно разложить в степенной ряд

$$\exp \{ \dots \} = 1 + \sum_{\mathbf{q}} \frac{K^2}{2NM\omega_{\mathbf{q}}} [(2\langle n_{\mathbf{q}} \rangle + 1) \cos \theta_{ij} + i \sin \theta_{ij}] + \dots \quad (19.50)$$

Члены, которыми мы здесь пренебрегаем, описывают многофононные эффекты. Первый множитель в правой части (19.49) запишем в виде $\exp(-2W)$; тогда

$$\begin{aligned} \frac{F(\mathbf{K}, t)}{e^{-2W}} = & \sum_{jl} \{ \exp [i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_l)] + \\ & + \sum_{\mathbf{q}} \frac{K^2}{2NM\omega_{\mathbf{q}}} (\langle n_{\mathbf{q}} + 1 \rangle \exp(i\omega_{\mathbf{q}}t) \exp [i(\mathbf{q} - \mathbf{K}) \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] + \\ & + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle \exp(-i\omega_{\mathbf{q}}t) \exp [-i(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)]) \}. \end{aligned}$$

Используя (19.38), получим окончательно выражение для $F(\mathbf{K}, t)$ в виде

$$\begin{aligned} F(\mathbf{K}, t) = NV_c^* e^{-2W} \left\{ \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}) + \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{q}} \frac{K^2}{2NM\omega_{\mathbf{q}}} \left(\langle n_{\mathbf{q}} + 1 \rangle e^{i\omega_{\mathbf{q}}t} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right) \right\}. \quad (19.51) \end{aligned}$$

Первый член в правой части (19.51) описывает упругое рассеяние при произвольном \mathbf{G} ; второй член описывает неупругое рассеяние при $\mathbf{K} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$, при котором фотон с \mathbf{q} испускается нейтроном; наконец, последний, третий, член соответствует случаю, когда фотон с \mathbf{q} поглощается нейтроном, и тогда $\mathbf{K} = \mathbf{G} - \mathbf{q}$.

Изменение энергии в процессах неупругого рассеяния определяется из множителей, зависящих от времени. Для процессов испускания фотонов зависящая от времени подынтегральная функция в выражении для формфактора $\mathcal{S}(\omega, \mathbf{K})$ (см. (19.15)) будет содержать множитель вида $\exp(-i\omega t) \exp(i\omega_{\mathbf{q}} t)$, т. е. в этих процессах нейтрон должен терять энергию $\omega_{\mathbf{q}}$. В случае поглощения фотонов будет появляться множитель $\exp(-i\omega t) \exp(-i\omega_{\mathbf{q}} t)$, что отвечает увеличению энергии нейтрона на величину $\omega_{\mathbf{q}}$.

Изложенные выше соображения приводят к заключению, что при неупругом рассеянии нейтрона может происходить как ис-

пускание, так и поглощение одного фонона. Это утверждение соответствует случаю, когда мы ограничиваемся первым порядком в разложении (19.50). Экспериментальные данные о зависимости ω от волнового числа k для фононов в металлическом натрии приведены на рис. 19.1. Из значений $G+q$, которые мы

** Значения энергии, теряемой при поглощении фонона*

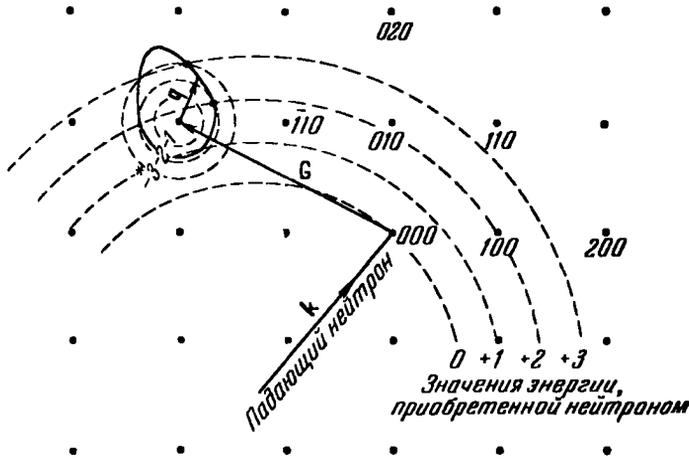


Рис. 19.2. Энергетическая схема неупругого рассеяния падающих на мишень нейтронов с волновым вектором k вблизи точки 210 в обратном пространстве.

Фононы с волновым вектором q на поверхности рассеяния поглощаются нейтронами (набор значений q показан сплошной кривой). На поверхности рассеяния испытывающие рассеяние нейтроны имеют волновой вектор $k + G(210) + q$; их энергия возрастает на величину ω_q по сравнению с энергией падающих нейтронов.

можем оценить для данных G , следует, что мы будем наблюдать лишь те фононы, для которых обеспечивается выполнение закона сохранения во всей системе в целом. Требования, вытекающие из законов сохранения энергии и сохранения волнового вектора, резко ограничивают энергии и направления нейтронов, испытавших неупругое рассеяние при данном k .

Рис. 19.2 схематически иллюстрирует баланс энергии для процессов, в которых происходит поглощение фонона. Установлено, что энергетические поверхности, соответствующие рассеянию (в трехмерном случае) и являющиеся аналогами показанной на рис. 19.2 одномерной картины, обладают центром симметрии относительно каждой точки обратной решетки.

Часто оказывается удобным иметь дело с очень медленными нейтронами. Если энергия падающих нейтронов столь мала, что ею можно пренебречь, то нейтроны уже не способны испускать фононы, а могут лишь поглощать их. Кроме того, медленные нейтроны не могут испытывать упругого рассеяния. Тогда можно считать, что в однофононном приближении весь спектр рассеяния обусловлен нейтронами, для которых $\mathbf{K} = -\mathbf{q}$ и, следовательно,

$$\frac{1}{2M} q^2 = \omega_{\mathbf{q}}. \quad (19.52)$$

Это соотношение справедливо для кристаллов с большими значениями упругих постоянных, причем волновой вектор \mathbf{K} должен равняться $-\mathbf{q} + \mathbf{G}$. Решения уравнения (19.52) в одномерном случае показаны на рис. 19.3.

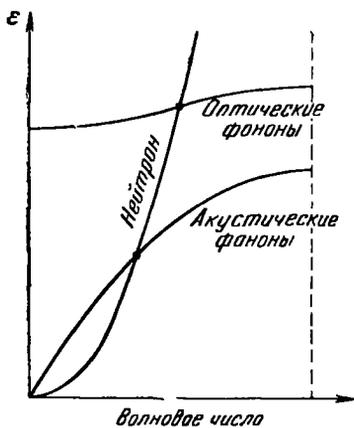


Рис. 19.3. Схематическое изображение дисперсионного закона и зависимости энергий нейтронов от волнового числа фононов.

Точки пересечения, показанные черными кружками, соответствуют энергиям, при которых возможно рассеяние нейтрона. Кривые относятся к одномерному случаю; рассеяние нейтрона с $k \rightarrow 0$ сопровождается поглощением фонона из кристалла. Нижняя точка отвечает поглощению одного акустического фонона, верхняя — поглощению одного оптического фонона.

Из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов можно определять законы дисперсии для всех ветвей акустического и оптического фононного спектра. В настоящее время — это единственный общий метод определения законов дисперсии для фононов. Аналогичным путем можно установить законы дисперсии для магнонов. Кроме того, из экспериментальных данных о «толщине» энергетической поверхности, соответствующей рассеянию, можно оценить времена релаксации для фононов и магнонов.

Фактор Дебая — Валлера. Из выражения (19.51) следует, что ширина максимумов упругого рассеяния не увеличивается при возрастании температуры, но их высота уменьшается по закону $\exp(-2W)$, где

$$2W = \frac{K^2}{2NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} (2 \langle n_{\mathbf{q}} \rangle + 1). \quad (19.53)$$

Множитель $\exp(-2W)$ известен под названием **фактора Дебая — Валлера**. Полагая для удобства $x_j = 0$, заметим, что, со-

гласно (19.43), для $\langle u_j^2 \rangle$ легко получить выражение

$$\langle u_j^2 \rangle = \frac{1}{2NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} (2 \langle n_{\mathbf{q}} \rangle + 1). \quad (19.54)$$

Здесь сумма берется по всем $3N$ нормальным колебаниям, тогда как в (19.53) сумма берется по N нормальным колебаниям, поскольку вектор поляризации был выбран параллельным \mathbf{K} . Если определение $2W$ (см. (19.53)) мы обобщим на случай всех $3N$ нормальных колебаний, то получим

$$2W = \frac{1}{3} \frac{K^2}{2NM} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}^{-1} (2 \langle n_{\mathbf{q}} \rangle + 1) = \frac{1}{3} K^2 \langle u_j^2 \rangle. \quad (19.55)$$

Отсюда видно, что величина W пропорциональна среднему значению квадрата амплитуды колебаний $\langle u^2 \rangle$ атома в состоянии теплового равновесия при температуре T . В следующей главе будет показано, что для фононного спектра в дебаевском случае можно написать

$$\frac{1}{3} K^2 \langle u_j^2 \rangle = \frac{3K^2}{4Mk_B\Theta} \left\{ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 + \dots \right\} = 2W. \quad (19.56)$$

Первый член в правой части (соответствующий единице в фигурных скобках) обусловлен нулевыми колебаниями, т. е. суммарными эффектами испускания фононов падающими нейтронами при абсолютном нуле. При $K \rightarrow 0$ получим $\exp(-2W) \rightarrow 1$. Заметим, что при абсолютном нуле величина W приблизительно равна отношению энергии отдачи нейтронов ($K^2/2M$) к дебаевской энергии $k_B\Theta$.

Фактор Дебая — Валлера был первоначально введен в теории дифракции рентгеновских лучей. Он служит мерой влияния теплового движения на наблюдаемое нарушение периодичности решетки. Полное рассмотрение экспериментальных данных, относящихся к фактору Дебая — Валлера, в связи с явлениями дифракции рентгеновских лучей, имеется в книге Джеймса [5]. Подробное обсуждение процессов неупругого рассеяния нейтронов приведено в работе [6].

Магнитное рассеяние нейтронов. При магнитном взаимодействии электронного магнитного момента парамагнитного атома с магнитным моментом медленного нейтрона амплитуда рассеяния оказывается по порядку величины такой же, как и при чисто ядерном рассеянии, рассмотренном выше. Ниже приведены значения сечений рассеяния на связанных ядрах и на соответствующих парамагнитных ионах.

Ядро	Сечение когерентного ядерного рассеяния, 10^{-24} см ²	Парамагнитный ион	Сечение магнитного рассеяния, 10^{-24} см ²
Mn ⁵⁵	2	Mn ⁺⁺	21
Fe ⁵⁶	13	Fe ⁺⁺	21
Ni ⁵⁸	26	Ni ⁺⁺	5
Co ⁵⁹	6	Co ⁺⁺	9

Значения сечений для магнитного рассеяния относятся к рассеянию вперед.

Мы будем рассматривать магнитное рассеяние, вычислив прежде всего матричные элементы магнитного взаимодействия нейтрона с электроном в борновском приближении. Гамильтониан взаимодействия можно записать в виде

$$H = -\mu_e \cdot \mathbf{H}_n, \quad (19.57)$$

где \mathbf{H}_n — магнитное поле, созданное магнитным моментом μ_n нейтрона. Мы пренебрегаем магнитным полем, вызванным орбитальным движением электрона. Для элементов группы железа это будет хорошим приближением. Итак, если ввести обозначение $\mathbf{r} = \mathbf{x}_n - \mathbf{x}_e$, то для \mathbf{H}_n можно написать

$$\mathbf{H}_n = \text{rot} \frac{\mu_n \times \mathbf{r}}{r^3} = -\text{rot} \mu_n \times \nabla \frac{1}{r}; \quad (19.58)$$

используя обычные формулы векторной алгебры, получим

$$\text{rot} \mu_n \times \nabla \frac{1}{r} = -(\mu_n \cdot \nabla) \nabla \frac{1}{r} + \mu_n \nabla^2 \frac{1}{r}. \quad (19.59)$$

Далее

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}) \quad (19.60)$$

и, следовательно,

$$H = -\mu_e \cdot \nabla \left(\mu_n \cdot \nabla \frac{1}{r} \right) - 4\pi\mu_e \cdot \mu_n \delta(\mathbf{r}). \quad (19.61)$$

Обычно это выражение записывают в виде суммы членов вида

$$H_{\text{дип}} = \frac{\mu_e \cdot \mu_n}{r^3} - \frac{3(\mu_e \cdot \mathbf{r})(\mu_n \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (19.62)$$

и

$$H_{\text{конт}} = -\frac{8\pi}{3} \mu_e \cdot \mu_n \delta(\mathbf{r}). \quad (19.63)$$

В борновском приближении нам потребуются матричные элементы оператора H между спиновыми состояниями a и b и со-

стояниями \mathbf{k} и $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{K}$. Вектор \mathbf{r} в выражениях (19.58) — (19.63), по определению равный $\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_e$, представляет собой разность векторов, определяющих положения ядра и электрона. Мы хотим разделить пространственную и спиновую части в выражениях для матричных элементов с тем, чтобы в явном виде ввести функцию, зависящую от спина. Начало координат удобно выбрать в центре масс атома. Начальное состояние можно записать в виде

$$|i\rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} \varphi_i(\mathbf{x}_e) |a_i\rangle, \quad (19.64)$$

где a_i содержит спиновые координаты электрона и нейтрона, а $\varphi_i(\mathbf{x}_e)$ — исходная (координатная) волновая функция электрона. Конечное состояние описывается функцией

$$|f\rangle = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}_n} \varphi_f(\mathbf{x}_e) |a_f\rangle, \quad (19.65)$$

где индекс f означает конечное состояние. Тогда

$$\begin{aligned} \langle f | H | i \rangle &= \langle a_f | \int d^3x_n d^3x_e \varphi_f^*(\mathbf{x}_e) \varphi_i(\mathbf{x}_e) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} H | a_i \rangle = \\ &= \langle a_f | \int d^3r e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} H | a_i \rangle \int d^3x_e \varphi_f^*(\mathbf{x}_e) \varphi_i(\mathbf{x}_e) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_e}, \end{aligned} \quad (19.66)$$

где мы произвели преобразование координат, функциональный детерминант которого равен единице. В силу (19.61) второй член в H содержит $\delta(\mathbf{r})$; поэтому соответствующая часть $\langle a_f | \dots | a_i \rangle$ после интегрирования дает $-4\pi \mu_e \cdot \mu_n$; первый член в (19.61) после интегрирования по частям дает

$$\begin{aligned} - \int d^3r e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \mu_e \cdot \nabla \left(\mu_n \cdot \nabla \frac{1}{r} \right) &= i\mathbf{K} \cdot \mu_e \int d^3r e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \mu_n \cdot \nabla \frac{1}{r} = \\ &= (\mathbf{K} \cdot \mu_e) (\mathbf{K} \cdot \mu_n) \int d^3r \frac{1}{r} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} = (\mathbf{K} \cdot \mu_e) (\mathbf{K} \cdot \mu_n) \frac{4\pi}{K^2}. \end{aligned} \quad (19.67)$$

Итак, мы получили

$$\langle f | H | i \rangle = -4\pi \langle a_f | \mu_e \cdot \mu_n - (\mu_e \cdot \mathbf{K})(\mu_n \cdot \mathbf{K}) \cdot K^{-2} | a_i \rangle F(\mathbf{K}), \quad (19.68)$$

где $F(\mathbf{K})$ — магнитный формфактор, который определяется выражением

$$F(\mathbf{K}) = \int d^3x_e \varphi_f^*(\mathbf{x}_e) \varphi_i(\mathbf{x}_e) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_e}. \quad (19.69)$$

Для переходов, при которых состояние, зависящее от координат, остается неизменным, имеем $\varphi_f = \varphi_i$; в этом случае $F(0) = 1$. Поскольку

$$\mu_e = -\frac{|e|}{m_e c} \mathbf{S}_e, \quad \mu_n = g \frac{|e|}{m_n c} \mathbf{S}_n, \quad g = -1,91,$$

можно написать

$$\langle f | H | i \rangle = 4\pi g \frac{e^2}{m_e m_n c^2} \langle a_f | \mathbf{S}_e \cdot \mathbf{S}_n - (\mathbf{S}_e \cdot \mathbf{K})(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{K}) K^{-2} | a_i \rangle F(\mathbf{K}). \quad (19.70)$$

Заметим, что если $\hat{\mathbf{K}}$ — единичный вектор в направлении \mathbf{K} , то функции от спинов в (19.70) можно записать в виде

$$\mathbf{S}_n \cdot [\hat{\mathbf{K}} \times [\mathbf{S}_e \times \hat{\mathbf{K}}]],$$

откуда видно, что матричный элемент рассеяния пропорционален компоненте \mathbf{S}_e , перпендикулярной к \mathbf{K} . Если ввести вектор \mathbf{P}_\perp , имеющий длину $S_{e\perp}$ и направление, совпадающее с направлением вектора $\hat{\mathbf{K}} \times [\mathbf{S}_e \times \hat{\mathbf{K}}]$, то матричный элемент будет содержать скалярные произведения $\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{P}_\perp$.

Обозначим через s, s' спиновые квантовые числа нейтрона, а через q, q' — спиновые квантовые числа электрона; тогда сечение рассеяния будет пропорционально величине

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{q's' \\ qs}} \langle qs | S_n^\alpha P_\perp^\alpha | q's' \rangle \langle q's' | S_n^\beta P_\perp^\beta | qs \rangle \langle qs | \rho | qs \rangle = \\ & = \sum_{\substack{q's' \\ qs}} \langle s | S_n^\alpha | s' \rangle \langle s' | S_n^\beta | s \rangle \langle q | P_\perp^\alpha | q' \rangle \langle q' | P_\perp^\beta | q \rangle \langle qs | \rho | qs \rangle, \end{aligned} \quad (19.71)$$

где ρ — спиновая матрица плотности для начального состояния. Далее,

$$\begin{aligned} & \sum_{s'} \langle s | S_n^\alpha | s' \rangle \langle s' | S_n^\beta | s \rangle \langle s | \rho | s \rangle = \\ & = \langle s | S_n^\alpha S_n^\beta | s \rangle \langle s | \rho | s \rangle = \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta} \langle s | \rho | s \rangle. \end{aligned} \quad (19.72)$$

Если пучок нейтронов не поляризован, то все $\langle s | \rho | s \rangle$ равны $1/2$ и тогда

$$\sum_s \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta} \langle s | \rho | s \rangle = \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta}. \quad (19.73)$$

В дальнейшем мы продолжаем считать нейтроны не поляризованными. Тогда для процессов упругого рассеяния, когда все $\langle q | \rho | q \rangle$ одинаковы, величина, входящая в выражение (19.71), окажется равной

$$\frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta} \langle q | P_\perp^\alpha P_\perp^\beta | q \rangle = \frac{1}{4} \langle q | P_\perp^\alpha P_\perp^\alpha | q \rangle. \quad (19.74)$$

Для того чтобы учесть процессы неупругого рассеяния, мы должны обобщить процедуру, использованную выше при рассмот-

рени зависящей от времени части нейтрон-фононного рассеяния. Комбинируя (19.13), (19.70) и (19.71), получим

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{e^2}{m_e m_n c^2}\right)^2 \frac{(4\pi g)^2}{4(2\pi)} |F(\mathbf{K})|^2 \int dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{P}_\perp(0) \cdot \mathbf{P}_\perp(t) \rangle_T = \\ &= \frac{1}{2\pi} (gr_0)^2 \frac{k'}{k} |F(\mathbf{K})|^2 \int dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{P}_\perp(0) \cdot \mathbf{P}_\perp(t) \rangle_T, \end{aligned} \quad (19.75)$$

где $r_0 = e^2/mc^2 = 2,82 \cdot 10^{-13}$ см — классический радиус электрона.

Парамагнитное рассеяние. Рассмотрим теперь некоторые применения формулы (19.75). В случае упругого рассеяния на изолированном парамагнитном ионе со спином S в отсутствие магнитного поля получим

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (gr_0)^2 |F(\mathbf{K})|^2 \langle \mathbf{P}_\perp^2 \rangle_T, \quad (19.76)$$

где в случае хаотического распределения спиновых ориентаций можно написать

$$\langle \mathbf{P}_\perp^2 \rangle_T = \frac{2}{3} S(S+1), \quad (19.77)$$

поскольку все компоненты парных произведений типа $S^a S^a$ вносят одинаковый вклад, за исключением компонент S , параллельных \mathbf{K} . Итак,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2}{3} (gr_0)^2 |F(\mathbf{K})|^2 S(S+1). \quad (19.78)$$

Зависимость от угла рассеяния содержится только в формфакторе. Сечение магнитного рассеяния несколько больше квадрата классического радиуса электрона. Парамагнитное рассеяние часто используется для определения магнитного формфактора $F(\mathbf{K})$.

Упругое ферромагнитное рассеяние. В ферромагнитном кристалле, в котором с каждой точкой решетки \mathbf{x}_i связан спин \mathbf{S}_i , вектор \mathbf{P}_\perp определяется соотношением

$$\mathbf{P}_\perp(\mathbf{K}) = \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_i} \mathbf{S}_{\perp i}. \quad (19.79)$$

Тогда можно записать

$$\langle \mathbf{P}_\perp(0) \cdot \mathbf{P}_\perp(t) \rangle_T = \sum_{j,l} \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_j)] \langle \mathbf{S}_{\perp j}(0) \cdot \mathbf{S}_{\perp l}(t) \rangle_T. \quad (19.80)$$

В случае упругого рассеяния сумму диагональных элементов в (19.80) можно заменить ее средним по времени:

$$\text{Среднее по времени от } \langle S_j^a(0) S_l^b(t) \rangle_T = \langle S_j^a \rangle_T \delta_{ab}, \quad (19.81)$$

где $\langle S \rangle$ — функция температуры, σ определяется как единичный вектор направления оси преимущественной ориентации магнитных моментов. Тогда, воспользовавшись (19.38) и результатом задачи 19.4, получим

$$NV_c^* \langle S \rangle^2 \{1 - (\hat{\mathbf{K}} \cdot \sigma)^2\} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G})$$

и из (19.75) —

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (gr_0)^2 NV_c^* \langle S \rangle_T^2 \sum_{\mathbf{G}} |F(\mathbf{K})|^2 \{1 - (\hat{\mathbf{K}} \cdot \sigma)^2\} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}). \quad (19.82)$$

Это выражение описывает магнитное брэгговское рассеяние для ферромагнетика на тех же точках обратной решетки, что и при ядерном рассеянии. Для антиферромагнетика определения векторов \mathbf{G} для магнитной и атомной примитивных ячеек различны, и поэтому плоскости брэгговских отражений для магнитного и для ядерного рассеяния неодинаковы.

Из выражения (19.82) можно усмотреть, что в силу наличия множителя $\langle S \rangle_T^2$ когерентное магнитное упругое рассеяния будет резко уменьшаться с температурой вблизи точки Кюри. Кроме того, магнитное рассеяние исчезает для случая, когда вектор \mathbf{K} параллелен вектору намагниченности. Магнитное рассеяние зависит от формфактора $F(\mathbf{K})$, тогда как соответствующий ядерный формфактор равен единице, если не учитывать эффектов, связанных с колебаниями решетки.

Теория неупругого рассеяния в ферромагнетиках очень похожа на теорию неупругого решеточного рассеяния. Эту теорию можно построить, исходя из результата (19.80) и вводя магنونные операторы. Результаты экспериментов по магнитному рассеянию можно использовать для установления законов дисперсии и определения времен релаксации магновнов в некоторой области значений волновых векторов; в настоящее время нет каких-либо иных методов, позволяющих экспериментально решать подобные задачи.

ЗАДАЧИ

19.1. Пусть некоторое состояние описывается функцией, представляющей собой сумму двух функций, а именно e^{ikz} (падающая волна) и $(\alpha/r)e^{ikr}$ (изотропная рассеянная волна), т. е.

$$\varphi = e^{ikz} + \frac{\alpha}{r} e^{ikr}. \quad (19.83)$$

Усреднив эту функцию по сфере, показать, что часть функции φ , описывающая s -волну, имеет вид

$$\varphi_s = \frac{1}{kr} \sin kr + \frac{\alpha}{r} e^{ikr}. \quad (19.84)$$

В задачах, связанных с рассмотрением процессов рассеяния, функцию φ_s обычно записывают в иной форме, а именно

$$\varphi_s = e^{i\eta_0} \frac{\sin(kr + \eta_0)}{kr}; \quad (19.85)$$

здесь η_0 — фазовый сдвиг s -волны; показать, что

$$\alpha = \frac{1}{k} e^{i\eta_0} \sin \eta_0 = -e^{i\eta_0} b, \quad (19.86)$$

где b — амплитуда рассеяния.

19.2. Предположим, что рассеивающая мишень состоит из ядер одного и того же изотопа данного элемента; спины ядер равны I . Пусть b_+ — амплитуда рассеяния в состоянии $I + \frac{1}{2}$ (ядро плюс нейтрон), а b_- — амплитуда рассеяния в состоянии $I - \frac{1}{2}$. Показать, что

$$\langle b \rangle = \left\{ \frac{I+1}{2I+1} b_+ + \frac{I}{2I+1} b_- \right\}, \quad (19.87)$$

$$\langle |b|^2 \rangle = \left\{ \frac{I+1}{2I+1} |b_+|^2 + \frac{I}{2I+1} |b_-|^2 \right\}. \quad (19.88)$$

Рассеяние на образце природного железа почти полностью когерентно, поскольку в таком образце изотопы со спином $I=0$ составляют подавляющее большинство. Рассеяние от образца ванадия почти полностью некогерентно. Рассеяние на водороде (но не на дейтерии) также почти полностью некогерентно.

19.3. Результат (19.79) получен для изолированного парамагнитного иона. Показать, что такой же результат получится и для иона в парамагнитном кристалле, если между распределениями направлений спинов ионов нет корреляции, т. е. $\langle S_i^\alpha S_j^\beta \rangle = \delta_{ij} \langle S_i^\alpha S_i^\beta \rangle$, где индексы i и j относятся к любой паре ионов в различных узлах решетки.

19.4. Показать, что

$$P_{\perp}^\alpha P_{\perp}^\alpha = (\delta_{\alpha\beta} - \hat{K}^\alpha \hat{K}^\beta) S^\alpha S^\beta. \quad (19.89)$$

Правая часть этого выражения имеет такой же вид, как и использовавшийся в работах Ван Хове и других авторов.

19.5. Пусть $n(\mathbf{x})$ — концентрация ядер с амплитудой рассеяния, равной b ; показать, что дифференциальное сечение упругого рассеяния имеет тогда вид

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = b^2 \delta(\varepsilon) \left| \int d^3x e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} n(\mathbf{x}) \right|^2. \quad (19.90)$$

Для жидкости величина $n(\mathbf{x}) = \text{const}$ и, следовательно, в выражении для сечения появится $\delta(\mathbf{K})$, что соответствует отсутствию рассеяния. Следовательно, в жидкостях какого-либо упругого рассеяния, строго говоря, нет.

Литература

1. Kothari L. S., Singwi K. S., в сб. «Solid State Physics», vol. 8, N. Y., 1959, p. 109.
2. Shull C. G., Wollan E. O., в сб. «Solid State Physics», vol. 2, N. Y., 1956, p. 137.
3. Van Hove L., Phys. Rev. **95**, 249; 1347 (1954).
4. Woods A. D. B. a. o., Proc. Phys. Soc. **79**, 440 (1962).
5. Джеймс Р., Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, 1950, гл. 5.
6. Weinstock R., Phys. Rev. **65**, 1 (1944).

Испускание гамма-лучей без отдачи

Когда ядро изолированного атома испускает гамма-квант низкой энергии, то атом испытывает отдачу и энергия испускаемого гамма-кванта становится меньше на величину энергии отдачи. Если атом в исходном состоянии находится в покое, то конечную скорость атома с массой M можно вычислить непосредственно из закона сохранения импульса; в самом деле,

$$0 = M\mathbf{v} + \mathbf{K}, \quad (20.1)$$

где \mathbf{K} — волновой вектор гамма-кванта ($|\mathbf{K}| = \omega/c$). Вместе с тем можно просто сказать, что волновой вектор атома, испытывающего отдачу, равен $-\mathbf{K}$. Из (20.1) получим

$$-v = \frac{\omega}{Mc}; \quad (20.2)$$

если энергия гамма-кванта примерно равна 100 кэв (10^{-7} эрг), а атом, его испустивший, имеет массу 10^{-23} г, то

$$v \approx \frac{10^{-7}}{10^{-23} \cdot 3 \cdot 10^{10}} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ см/сек},$$

т. е. скорость v по порядку величины близка к средней тепловой скорости.

Тогда для энергии отдачи R имеем

$$R = \frac{K^2}{2M} = \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \quad (20.3)$$

где E_0 — энергия гамма-кванта. Для только что рассмотренного примера $R \approx 10^{-14}/2 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{21} \approx 10^{-12}$ эрг, что соответствует изменению (сдвигу) частоты гамма-кванта на величину

$$\Delta\omega = \frac{R}{\hbar} \approx 10^{15} \text{ сек}^{-1}. \quad (20.4)$$

Такой сдвиг частоты иногда может оказаться больше естественной ширины линии спектра гамма-излучения; например, некоторые представляющие практический интерес линии имеют ширину порядка 10^7 сек^{-1} . Таким образом, испускаемый гамма-квант

может вследствие отдачи иметь частоту, недостаточную для того, чтобы он мог поглотиться другим ядром того же типа. Поэтому отдача может служить причиной гашения резонансной флуоресценции гамма-лучей.

Линии гамма-излучения от свободных атомов, находящихся в тепловом равновесии, будут уширены из-за эффекта Допплера, так как для скоростей тоже существует тепловое распределение. Среднее значение квадрата доплеровской ширины $\langle (\Delta\omega)^2 \rangle$ определяется приближенным соотношением

$$\frac{\langle (\Delta\omega)^2 \rangle}{\omega^2} \approx \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2}, \quad (20.5)$$

где $\langle v^2 \rangle$ — среднее значение квадрата тепловой скорости атома. Если ввести величину Δ , определяемую соотношением $\Delta^2 = \langle (\Delta\omega)^2 \rangle$, то из (20.5) получим

$$\Delta^2 \approx \frac{\omega^2}{c^2} \langle v^2 \rangle = \frac{K^2}{2M} 2M \langle v^2 \rangle, \quad (20.6)$$

или

$$\Delta \approx R \cdot k_B T, \quad (20.7)$$

где R — энергия отдачи, а k_B — постоянная Больцмана. Для приведенных выше численных значений величина Δ равна по порядку величины R . Следовательно, доплеровская ширина может быть значительно больше естественной ширины спектральной линии долгоживущего гамма-излучателя.

Если излучающие атомы находятся внутри кристалла, то часть гамма-квантов испускается без заметной отдачи и ширина соответствующей спектральной линии близка к естественной ширине. Это явление известно под названием эффекта Мессбауэра. В спектре гамма-излучения твердого тела можно обнаружить как резкие линии, практически не смещенные по частоте (отличаемые по величине сечения вторичного поглощения), так и широкие смещенные линии фона. Для данного кристалла соотношение между первыми и вторыми зависит от температуры — доля несмещенного излучения возрастает с понижением температуры, но никогда не достигает единицы. Ширина резких линий от температуры не зависит. Естественная ширина обычно определяет всю ширину данной линии.

Смещенные линии спектра гамма-излучения, обусловленные отдачей, появляются в тех случаях, когда испускание гамма-квантов сопровождается испусканием или поглощением фононов в кристалле. Энергия фононов составляет часть кинетической энергии, получаемой свободным атомом в результате отдачи.

Если мы вспомним то, что нам известно о дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, нам не покажется особенно уди-

вительным явление испускания гамма-лучей в кристалле, не сопровождающееся возбуждением фононов; в конце концов, брэгговские отражения рентгеновских лучей тоже относятся к процессам, не сопровождающимся испусканием без отдачи, или к упругим процессам. Рентгеновский спектр неупругого диффузного рассеяния полностью аналогичен той части гамма-спектра, которая связана с испусканием и поглощением фононов. Действительно, рентгеновские лучи, используемые обычно в дифракционных исследованиях, имеют энергии того же порядка, что и энергии, применяемые при исследовании явлений испускания гамма-излучения ядрами без отдачи. Так, например, доля упругого рассеяния при дифракции рентгеновских лучей с энергией 20 кэв оказывается точно такой же, как и при испускании гамма-лучей с энергией 20 кэв. В предыдущей главе было показано, что при брэгговском отражении интенсивность рентгеновских максимумов пропорциональна величине

$$\exp[-(1/3)K^2\langle u^2 \rangle_T],$$

где \mathbf{K} — волновой вектор рентгеновского кванта, $\langle u^2 \rangle_T$ — среднее значение квадрата смещения атома в результате тепловых и нулевых колебаний. Фактор Дебая — Валлера характеризует температурную зависимость упругого рассеяния. Тот же фактор определяет долю происходящих без отдачи актов испускания гамма-квантов при их поглощении в кристалле.

Обзор применения эффекта излучения гамма-квантов без отдачи к проблемам физики твердого тела можно найти в статье Абрагама [1].

Матричный элемент матрицы перехода. Сначала рассмотрим испускание или поглощение гамма-кванта свободным ядром атома, не связанного с решеткой. Этот переход описывается матричным элементом M соответствующего оператора A , взятым для начального $|i\rangle$ и конечного $|f\rangle$ состояний ядра, т. е.

$$M = \langle f | A(x_i, p_i, \sigma_i) | i \rangle. \quad (20.8)$$

Оператор A зависит от координат, импульсов и спинов частиц ядра. Выразим теперь оператор A через координату в системе центра масс ядра (\mathbf{x}) и относительные координаты (\mathbf{q}), включающие в себя и спин. Зависимость A от координаты \mathbf{x} в системе центра масс полностью определяется требованиями трансляционной инвариантности и инвариантности по отношению к преобразованиям Галилея, т. е. требованием сохранения импульса и требованием независимости вероятности перехода для движущегося нерелятивистского наблюдателя от скорости последнего. При испускании гамма-кванта импульс равен $-\mathbf{K}$ и указанные требования удовлетворяются лишь в том случае,

если оператор A имеет вид

$$A = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} a(\mathbf{q}), \quad (20.9)$$

где оператор $a(\mathbf{q})$ зависит только от относительных координат и спина частиц и в явном виде зависит от типа перехода (электрический, магнитный, дипольный, квадрупольный и т. д.). Однако явный вид функции $a(\mathbf{q})$ нас сейчас интересовать не будет. Множитель $\exp i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}$ в операторе A допускает существование не равных нулю матричных элементов при использовании волновых функций гамма-лучей с координатной зависимостью типа $\exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x})$.

Рассмотрим теперь испускание или поглощение гамма-лучей ядрами атомов, связанных в кристалле. Оператор, описывающий переходы оказывается тем же оператором A , но матричные элементы мы должны вычислять для начального и конечного состояний всей решетки, а не для свободного ядра. Теперь можно выписать выражение для матричного элемента, описывающего переход, при котором гамма-квант с импульсом \mathbf{K} испускается ядром с координатой \mathbf{x} в системе центра масс; при этом решетка переходит из состояния, характеризуемого набором квантовых чисел n_i , в состояние, характеризуемое набором квантовых чисел n_f . Внутреннее состояние излучающего гамма-кванта ядра изменяется: до испускания гамма-кванта оно описывается волновой функцией $|i\rangle$, а после испускания гамма-кванта — функцией $|f\rangle$. Для матричного элемента имеем

$$M_L = \langle n_f | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}) | n_i \rangle \cdot \langle f | a(\mathbf{q}) | i \rangle. \quad (20.10)$$

Итак, матричный элемент представляет собой произведение двух сомножителей — первый из них зависит только от решетки, а второй — только от внутренней структуры ядра.

Вероятность перехода зависит от квадрата этого матричного элемента. Нас интересует прежде всего доля общего числа переходов, а именно доля переходов, происходящих без отдачи, т. е. те переходы, при которых состояние решетки не изменяется. Обозначим через $P(n_i, n_f)$ вероятность перехода, при котором набор квантовых чисел фононов n_i превращается в набор n_f . Тогда

$$P(n_i, n_f) = |\langle n_f | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} | n_i \rangle|^2, \quad (20.11)$$

поскольку для любого начального состояния n_i решетки справедливо соотношение

$$\begin{aligned} \sum_{n_f} P(n_i, n_f) &= \sum_{n_f} \langle n_f | e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} | n_i \rangle \langle n_f | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} | n_i \rangle = \\ &= \langle n_i | e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} | n_i \rangle = \langle n_i | n_i \rangle = 1. \end{aligned} \quad (20.12)$$

Этот результат подтверждает нормировку (20.11); иными словами, полная вероятность того, что какое-то событие произойдет (или не произойдет), равна единице.

Существует установленное Липкиным мощное правило сумм, согласно которому средняя энергия, перешедшая к решетке, как раз равна энергии отдельного ядра, которую оно приобрело бы, будучи свободным, при отдаче. Это правило сумм позволяет также хотя бы установить, может ли происходить излучение без отдачи.

Если в кристалле силы связи зависят только от положений атомов (и не зависят от их скоростей), то единственным членом в гамильтониане, не коммутирующим с \mathbf{x} , будет член, определяющий кинетическую энергию того же ядра, а именно $p^2/2M$. Тогда из решения задачи 1.4 (см. гл. 1) имеем

$$[H, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}] = \frac{1}{2M} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} (K^2 + 2\mathbf{K}\cdot\mathbf{p}). \quad (20.13)$$

Кроме того,

$$[[H, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}], e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}] = -\frac{K^2}{M}. \quad (20.14)$$

Заметим также, что

$$[[H, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}] e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}] = 2H - e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} H e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} H e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}. \quad (20.15)$$

Выпишем теперь, используя результат (20.11), диагональный матричный элемент ii оператора (20.15) в представлении, в котором числа заполнения фононов диагональны; он имеет вид

$$\begin{aligned} \langle n_i | [[H, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}], e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}] | n_i \rangle &= \\ &= 2 \langle n_i | H | n_i \rangle - \sum_f \{ \langle n_i | e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} | n_f \rangle \langle n_f | e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} | n_i \rangle \langle n_f | H | n_f \rangle - \\ &- \langle n_i | e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} | n_f \rangle \langle n_f | e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} | n_i \rangle \langle n_f | H | n_f \rangle \} = 2 \sum_f (\varepsilon_i - \varepsilon_f) P(n_f, n_i). \end{aligned} \quad (20.16)$$

Отсюда, учитывая (20.14), получим

$$\sum_f \{ \varepsilon(n_f) - \varepsilon(n_i) \} P(n_f, n_i) = \frac{K^2}{2M} = R, \quad (20.17)$$

где R , согласно (20.3), точно совпадает с энергией отдачи свободного атома.

Вероятность испускания гамма-кванта без отдачи определяется величиной $P(n_i, n_i)$. Для одного гармонического осциллятора с собственной частотой ω величина, стоящая в левой части соотношения (20.17), больше, чем

$$\omega \sum_{f \neq i} P(n_f, n_i) = \omega \{ 1 - P(n_i, n_i) \},$$

и поэтому

$$P(n_i, n_i) > 1 - \frac{R}{\omega}. \quad (20.18)$$

Это неравенство показывает, что для излучения гамма-кванта без отдачи необходимо по меньшей мере выполнение условия $\omega > R$. Статистическое среднее величины $P(n_i, n_i)$ практически эквивалентно фактору Дебая — Валлера.

Испускание гамма-кванта без отдачи в решетке. Случай абсолютного нуля. Задача об испускании гамма-квантов в кристаллической решетке при абсолютном нуле относится к числу наиболее простых. Предположим, что силы связи в кристалле чисто гармонические. Пусть кристалл содержит N одинаковых атомов массы M , расположенных в какой-то из решеток Браве. Введем для них нормальные координаты. Если \mathbf{x}_0 — положение равновесия радиоактивного ядра, то можно написать

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{u}, \quad (20.19)$$

где \mathbf{u} — смещение этого атома из положения равновесия. Воспользуемся разложением \mathbf{u} по фононным координатам (см. гл. 2); имеем

$$\mathbf{u} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}j} \left(\frac{1}{2M\omega_{\mathbf{q}j}} \right)^{1/2} \mathbf{e}_{\mathbf{q}j} (a_{\mathbf{q}j} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_0) \exp(-i\omega_{\mathbf{q}j}t) + a_{\mathbf{q}j}^+ \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_0) \exp(i\omega_{\mathbf{q}j}t)), \quad (20.20)$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{q}j}$ — единичный вектор j -й компоненты поляризации нормального колебания \mathbf{q} . Удобно несколько упростить обозначения, положив $\mathbf{x}_0 = 0$ и обозначив одной буквой s индексы $\mathbf{q}j$. Итак,

$$\mathbf{u} = N^{-1/2} \sum_s \left(\frac{1}{2M\omega_s} \right)^{1/2} \mathbf{e}_s (a_s e^{-i\omega_s t} + a_s^+ e^{i\omega_s t}). \quad (20.21)$$

Это выражение можно представить в виде

$$\mathbf{u} = N^{-1/2} \sum_s Q_s \mathbf{e}_s, \quad (20.22)$$

где Q_s — амплитуда нормального колебания s . Соответствующий импульс равен

$$P_s = M\dot{Q}_s = -iM\omega_s \left(\frac{1}{2M\omega_s} \right)^{1/2} (a_s e^{-i\omega_s t} - a_s^+ e^{i\omega_s t}). \quad (20.23)$$

Гамильтониан для нормальных колебаний запишется в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_s \left\{ M\omega_s^2 Q_s^2 + \frac{1}{M} P_s^2 \right\}. \quad (20.24)$$

Для нормального колебания s нормированная волновая функция основного состояния в координатном представлении имеет

точно такой же вид, что и известная волновая функция гармонического осциллятора, т. е.

$$\langle x | 0_s \rangle = \alpha_s^{1/2} \pi^{-1/4} \exp \left[-\alpha_s^2 Q_s^2 / 2 \right], \quad \alpha_s^2 = M\omega_s. \quad (20.25)$$

Вероятность испускания гамма-кванта без отдачи из основного состояния равна

$$P(0, 0) = |\langle 0 | e^{i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}} | 0 \rangle|^2 = \left| \prod_s \langle 0_s | \exp [i (\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_s) Q_s N^{-1/2}] | 0_s \rangle \right|^2, \quad (20.26)$$

где 0 означает, что все осцилляторы решетки находятся в своих основных состояниях. Используя выражение (20.25), получим

$$P(0, 0) = \left| \prod_s \left\{ (\alpha_s / \pi^{1/2}) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-\alpha_s^2 Q_s^2] \exp (i \beta_s Q_s) dQ_s \right\} \right|^2, \quad (20.27)$$

где $\beta_s = (\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_s) N^{-1/2}$. Заметим, что величина в фигурных скобках равна $\exp(-\beta_s^2 / 4\alpha_s^2)$, и поэтому

$$\begin{aligned} P(0, 0) &= \left| \prod_s \exp \left[-\frac{\beta_s^2}{4\alpha_s^2} \right] \right|^2 = \prod_s \exp [-\beta_s^2 \langle Q_s^2 \rangle] = \\ &= \exp \left[-\frac{\sum_s (\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_s)^2 \langle Q_s^2 \rangle}{N} \right], \end{aligned} \quad (20.28)$$

где мы воспользовались тем, что в основном состоянии

$$\langle Q_s^2 \rangle = \langle 0_s | Q_s^2 | 0_s \rangle = 1/2\alpha_s^2. \quad (20.29)$$

Если предположить, что $\langle Q_{qj}^2 \rangle = \langle Q_q^2 \rangle$, т. е. не зависит от поляризации j , то

$$\frac{\sum_j (\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_s) \langle Q_s^2 \rangle}{N} = \frac{K^2 \langle Q_q^2 \rangle}{N}. \quad (20.30)$$

Далее

$$\langle u^2 \rangle = N^{-1} \sum_s \langle Q_s^2 \rangle = 3N^{-1} \sum_q \langle Q_q^2 \rangle, \quad (20.31)$$

и поэтому, комбинируя (20.28), (20.30) и (20.31), получим

$$P(0, 0) = \exp \left[-\frac{K^2 \langle u^2 \rangle}{3} \right]. \quad (20.32)$$

Используя свойства полиномов Эрмита или иным путем (см., например, курс Мессиа [2]) можно получить тот же результат и для гармонической системы фононов, находящейся не в основном состоянии, а для канонического распределения фононов.

Тогда для вероятности f испускания гамма-кванта без отдачи в случае канонического распределения фононов, соответствующего температуре T , получим

$$f = P(n_T, n_T) \exp \left[-\frac{K^2 \langle u^2 \rangle_T}{3} \right]. \quad (20.33)$$

Тот же результат получается даже для системы ангармонических осцилляторов при условии, что полное число атомов $N \gg 1$ (это вытекает из теоремы, доказанной Глаубером [3]). Для гармонического осциллятора имеем

$$M\omega_s^2 \langle Q_s^2 \rangle = \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s, \quad (20.34)$$

и поэтому, согласно (20.31),

$$\frac{1}{3} K^2 \langle u^2 \rangle = \frac{K^2}{2M} \cdot \frac{2}{3N} \sum_s \frac{n_s + \frac{1}{2}}{\omega_s} = \frac{2R}{3N} \sum_s \frac{n_s + \frac{1}{2}}{\omega_s}, \quad (20.35)$$

где $R = K^2/2M$ — энергия отдачи свободного атома.

При абсолютном нуле $n_s = 0$, и тогда в правой части (20.35) мы получаем $\frac{R}{3N} \sum_s \omega_s^{-1}$.

Для дебаевской модели кристалла $\omega = vq$, где v — скорость звука, а q — волновой вектор. Заметим, что величина $\frac{1}{3N} \sum_s \frac{1}{q_s}$

как раз равна среднему значению $1/q$ по всем $3N$ нормальным фоновым колебаниям. Тогда, используя обычное определение дебаевской температуры $\Theta = \omega_m/k_B$, получим

$$\frac{1}{3N} \sum_s \frac{1}{q_s} = \frac{\int_0^{q_m} q \, dq}{q_m} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{q_m} = \frac{3v}{2\omega_m} = \frac{3v}{2k_B \Theta}. \quad (20.36)$$

Следовательно,

$$\frac{R}{3N} \sum_s \frac{1}{\omega_s} = \frac{3R}{2k_B \Theta}$$

и

$$P(0, 0) = \exp \left[-\frac{3R}{2k_B \Theta} \right]. \quad (20.37)$$

Итак, относительное число актов испускания гамма-квантов без отдачи при абсолютном нуле будет значительным в том случае,

если энергия отдачи для свободного атома меньше максимальной возможной энергии фононов.

При отличных от нуля температурах мы должны ввести равновесное значение n_s ; легко видеть, что для этого нам нужно найти величину

$$\frac{3k_B^2 T^2}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x}{e^x - 1} dx,$$

которая при $T \ll \Theta$ равна

$$\frac{k_B^2 T^2}{4v^3} = \frac{3}{2} \pi^2 N \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2. \quad (20.38)$$

Все выражение для показателя экспоненты в (20.32) при $T \ll \Theta$ имеет вид

$$\frac{1}{3} K^2 \langle u^2 \rangle_T = \frac{3R}{2k_B \Theta} \left\{ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \right\}, \quad (20.39)$$

т. е. содержит в себе вклад, уже найденный выше для случая абсолютного нуля.

Временные корреляции в эффектах испускания гамма-квантов без отдачи и форма линии. Поставим перед собой задачу определения формы линии гамма-излучения. Рассмотрим испускание гамма-кванта ядром атома, связанного в решетке, содержащей N атомов с массой каждого, равной M . Предположим, что форма линии гамма-излучения ядра, находящегося в состоянии покоя, описывается функцией

$$I(E) = \frac{\Gamma^2}{4} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2}, \quad (20.40)$$

где Γ — время жизни данного ядра; отметим, что $I(E_0) = 1$. Пусть i — исходное состояние решетки, ε_i — энергия этого состояния, f — состояние решетки после испускания гамма-кванта (т. е. конечное состояние), а ε_f — его энергия; тогда функция, описывающая форму линии, имеет вид

$$I(E) = \frac{\Gamma^2}{4} \frac{1}{(E - E_0 + \varepsilon_f - \varepsilon_i)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2}. \quad (20.41)$$

Если $\rho(i)$ — вероятность того, что система первоначально находилась в состоянии i , а $P(fi) = |\langle f | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}} | i \rangle|^2$ — вероятность того, что исходное фононное состояние i перейдет в состояние f , то функцию, описывающую форму линии, можно записать

следующим образом:

$$I(E) = \frac{\Gamma^2}{4} \sum_{if} \rho(i) \frac{|\langle f | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}} | i \rangle|^2}{(E - E_0 + \varepsilon_f - \varepsilon_i)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2}. \quad (20.42)$$

Далее имеем

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp \left\{ -i(E - E_0)t - \frac{1}{2} \Gamma |t| - i(\varepsilon_f - \varepsilon_i)t \right\} = \\ = \frac{\Gamma}{(E - E_0 + \varepsilon_f - \varepsilon_i)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2}. \end{aligned} \quad (20.43)$$

Несколько преобразуя входящие в (20.42) величины, получим

$$\sum_f e^{i\varepsilon_f t} \langle i | e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}} | f \rangle e^{-i\varepsilon_f t} \langle f | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}} | i \rangle = \langle i | e^{iHt} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}} e^{-iHt} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}} | i \rangle, \quad (20.44)$$

где H — фоновый гамильтониан. Если воспользоваться гейзенберговским представлением $\mathbf{u}(t) = e^{iHt} \mathbf{u}(0) e^{-iHt}$, то правая часть (20.44) примет вид

$$\langle i | \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(t)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(0)] | i \rangle.$$

Предположим, что функция ρ имеет тот же вид, что и функция канонического распределения, и введем следующее обозначение для теплового среднего:

$$\begin{aligned} \langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(t)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(0)] \rangle_T = \\ = \sum_i \rho(i) \langle i | \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(t)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(0)] | i \rangle. \end{aligned} \quad (20.45)$$

Тогда из (20.42) и (20.43) находим

$$\begin{aligned} I(E) = \frac{\Gamma}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-i(E - E_0)t - \frac{1}{2} \Gamma |t| \right] \times \\ \times \langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(t)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(0)] \rangle_T. \end{aligned} \quad (20.46)$$

Заметим, что $[\mathbf{u}(t), \mathbf{u}(0)] \neq 0$ при $t \neq 0$. Этот результат легко получить, если ввести операторы рождения и уничтожения a^+ , a ; действительно,

$$\mathbf{u}(t) = N^{-1/2} \sum_s \left(\frac{1}{2M\omega_s} \right)^{1/2} \mathbf{e}_s (a_s e^{-i\omega_s t} + a_s^+ e^{i\omega_s t}). \quad (20.47)$$

Тогда

$$[\mathbf{u}(0), \mathbf{u}(t)] = \frac{1}{2NM} \sum_s \omega_s^{-1} [[a_s, a_s^+] e^{i\omega_s t} + [a_s^+, a_s] e^{-i\omega_s t}]. \quad (20.48)$$

Выражение в фигурных скобках равно $2i \sin \omega_s t$, и следовательно,

$$\{\mathbf{u}(0), \mathbf{u}(t)\} = \frac{i}{NM} \sum_s \frac{\sin \omega_s t}{\omega_s}. \quad (20.49)$$

Таким образом, наш коммутатор является c -числом.

Напомним, далее, теорему (см. [2]) о том, что если $[A, B]$ коммутирует по отдельности с A и B , то

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2}[A, B]} \quad (20.50)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} & \langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(t)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(0)] \rangle_T = \\ & = \langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \{\mathbf{u}(t) - \mathbf{u}(0)\}] \rangle_T \exp\left\{\frac{1}{2}[\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(t), \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(0)]\right\}. \end{aligned} \quad (20.51)$$

Если предположить, что все фононы с поляризацией j и данным волновым вектором \mathbf{q} вырождены, то, не делая никаких новых предположений, можно всегда выбрать одно из трех направлений поляризации параллельным \mathbf{K} . Тогда (20.51) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} & \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(t)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(0)]_T = \\ & = \langle \exp[-iK\{u(t) - u(0)\}] \rangle_T \exp\left\{\frac{1}{2}K^2[u(t), u(0)]\right\}, \end{aligned} \quad (20.52)$$

где u — компонента вектора \mathbf{u} в направлении \mathbf{K} .

Используя точный результат для гармонического осциллятора (см. [2]), получим

$$\langle \exp[iK\{u(t) - u(0)\}] \rangle_T = \exp\left[-\frac{1}{2}K^2 \langle \{u(t) - u(0)\}^2 \rangle_T\right] \quad (20.53)$$

и, следовательно,

$$I(E) = \frac{\Gamma}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-i(E - E_0)t - (1/2)\Gamma|t| - Q(t)], \quad (20.54)$$

где

$$Q(t) = \frac{1}{2}K^2 \{ \langle \{u(t) - u(0)\}^2 \rangle_T + [u(0), u(t)] \}. \quad (20.55)$$

Если одно из направлений поляризации параллельно \mathbf{K} , то из (20.47) имеем

$$u(t) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2M\omega_{\mathbf{q}}}\right)^{1/2} (a_{\mathbf{q}} e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t} + a_{\mathbf{q}}^+ e^{i\omega_{\mathbf{q}}t}). \quad (20.56)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \langle u(t) - u(0) \rangle^2 = & \frac{1}{2NM} \sum_q \omega_q^{-1} \{ a_q a_q (1 - e^{-i\omega_q t})^2 + \\ & + a_q^+ a_q^+ (1 - e^{i\omega_q t})^2 + 2(a_q a_q^+ + a_q^+ a_q) (1 - \cos \omega_q t) \}, \end{aligned} \quad (20.57)$$

откуда

$$\langle [u(t) - u(0)]^2 \rangle_T = \frac{1}{NM} \sum_q \omega_q^{-1} (2 \langle n_q \rangle + 1) (1 - \cos \omega_q t). \quad (20.58)$$

Как и в предыдущей главе, мы можем представить $\exp(-Q(t))$ в виде двух множителей, один из которых зависит от времени, а другой не зависит от него. Вводя $R = K^2/2M$, получим

$$\begin{aligned} e^{-Q(t)} = & \exp \left[-\left(\frac{R}{N}\right) \sum_q \omega_q^{-1} (2 \langle n_q \rangle + 1) \right] \times \\ & \times \exp \left\{ \frac{R}{N} \sum_q \omega_q^{-1} [(2 \langle n_q \rangle + 1) \cos \omega_q t + i \sin \omega_q t] \right\}. \end{aligned} \quad (20.59)$$

Множитель, зависящий от времени, содержит N членов, каждый порядка $1/N$; эту экспоненту мы разложим в ряд

$$1 + \{ \quad \} + \frac{1}{2} \{ \quad \}^2 + \dots$$

Все члены в $\{ \quad \}$ зависят от времени; в $\{ \quad \}^2$ имеется N^2 членов порядка $1/N^2$, из которых только N членов не зависит от времени. Следовательно, для независимых от времени частей большой системы мы можем положить величину $\exp\{ \quad \}$ равной единице. Зависящие от времени части не дают сколько-нибудь значительного вклада в функцию $I(E_0)$. Обычные соображения, приводящие к этому результату, сводятся к тому, что при конечном времени между столкновениями фононов система «должна забыть» на долгое время величину $u(0)$, которую, следовательно, можно положить равной нулю.

Согласно (20.54) интенсивность в максимуме $E = E_0$ определяется в основном не зависящей от времени частью $Q(t)$, а именно

$$I(E_0) \approx \exp \left\{ -\frac{2R}{3N} \sum_s \frac{(\langle n_s \rangle + \frac{1}{2})}{\omega_s} \right\}, \quad (20.60)$$

что точно соответствует ранее полученному результату (20.35). Множитель $1/3$ в (20.60) появляется потому, что сумма берется по всем $3N$ нормальным колебаниям s , тогда как в (20.59) сум-

мирование ведется лишь по N нормальным колебаниям с q . Форма линии вне максимума такова, что функция $I(E)$ отлична от нуля каждый раз, когда разность $E - E_0$ равна какому-то из значений ω_q . Итак, в добавление к острому центральному пику шириной Γ мы получим размазанный непрерывный фон.

ЗАДАЧИ

20.1. Для дебаевской модели твердого тела найти при $T \gg \Theta$ приближенное выражение для относительного числа актов испускания гамма-квантов без отдачи.

20.2. Исследовать ширину линии гамма-излучения и обусловленный отдачей сдвиг частоты для свободного атома в газе, считая, что атом находится в тепловом равновесии с газом. Воспользоваться методом, которым мы получили (20.54) и (20.55). Пренебрегая столкновениями, получим

$$\langle \{u(t) - u(0)\}^2 \rangle_T = \langle v^2 \rangle_T t^2;$$

далее

$$[u(t), u(0)] = M^{-1} [tP, u] = -itM^{-1}.$$

Следовательно,

$$Q(t) = \frac{1}{2} K^2 \{ \langle v^2 \rangle t^2 + itM^{-1} \};$$

значит, линия смещается на величину $(1/2)K^2M^{-1}$, точно совпадающую с энергией отдачи R , определяемой (20.3). Довести расчет до оценки ширины линии.

20.3. Исследовать форму линии гамма-излучения, испускаемого атомами в газе, когда частота столкновений атомов ρ значительно больше ширины линии Γ .

Для броуновского движения свободной частицы хорошо известен следующий результат:

$$\langle \{u(t) - u(0)\}^2 \rangle_T = 2Dt,$$

где $D = k_B T / \rho M$ — коэффициент диффузии (вывод имеется, например, в книге автора [4]). Этот результат показывает, что ширина линии равна Γ , если $K^2 D \ll \Gamma/2$ или

$$\Delta^2 = Rk_B T \ll 4\Gamma\rho,$$

где Δ — доплеровская ширина. Таким образом, при быстрой релаксации доплеровское уширение смазывается.

Литература

1. Abragam A., в сб. «Low Temperature Physics», ed. by C. DeWitt, а. о., N. Y., 1962.
2. Messiah A., Quantum Mechanics, Amsterdam, 1961—1962.
3. Glauber R. J., Phys. Rev. **84**, 395 (1951).
4. Киттель Ч., Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1962.

Применение функций Грина в физике твердого тела

В публикуемых работах по теоретической физике твердого тела и, в частности, в работах, связанных с проблемой многих тел, получило широкое распространение использование функций Грина. Метод функций Грина представляет собой, в сущности, просто особый метод общей формулировки квантовомеханических задач. Его преимущество состоит в том, что часто он оказывается весьма непосредственным и гибким; иногда, например, в некоторых задачах, где надо учитывать спин, он неудобен, так как маскирует физическую природу приближений, которые приходится вводить в ходе его использования. Этот метод позволяет естественным путем вводить матричные элементы, связывающие состояния с разным числом частиц; с такими элементами мы имели дело, например, при рассмотрении сверхтекучести (см. гл. 2) и сверхпроводимости (см. гл. 8). Задача настоящей главы — поближе познакомить читателя со свойствами функций Грина, дать представление о том, как они применяются, и показать, что они имеют самое непосредственное отношение к проблеме многих тел.

Основная литература, рекомендуемая для более подробного изучения — это монографии [1—3]¹⁾. Из отдельных оригинальных работ обращаем внимание читателей на статьи, репринты которых включены в качестве приложения в американское издание книги Пайнса [4], в частности работы Беляева [5], Галлицкого и Мигдала [6].

Одночастичная функция Грина описывает движение одной частицы, добавленной в систему многих частиц. Двухчастичная функция Грина описывает движение двух добавленных частиц. Функцию Грина называют термодинамической, или температурной, функцией Грина, если система находится в каком-то большом каноническом ансамбле при ненулевой температуре.

¹⁾ Следует указать также монографию Бонч-Бруевича и Тябликова [8] и оригинальный обзор Зубарева [9]. (Прим. перев.)

Ранее мы уже говорили (см. задачу 5.4), что оператор $\Psi^+(\mathbf{x})$ «добавляет» частицу в точку с координатой \mathbf{x} к вакуумному состоянию, на которое действует данный оператор. Здесь мы приведем доказательство этого утверждения. Оператор плотности частиц имеет вид

$$\rho(\mathbf{x}') = \int d^3x'' \Psi^+(\mathbf{x}'') \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'') \Psi(\mathbf{x}''), \quad (21.1)$$

и поэтому

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}') \Psi^+(\mathbf{x}) | \text{вак} \rangle &= \int d^3x'' \Psi(\mathbf{x}'') \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'') \Psi(\mathbf{x}'') \Psi^+(\mathbf{x}) | \text{вак} \rangle = \\ &= \int d^3x'' \Psi^+(\mathbf{x}'') \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') | \text{вак} \rangle, \end{aligned} \quad (21.2)$$

поскольку $\Psi(\mathbf{x}'') | \text{вак} \rangle = 0$. Итак,

$$\rho(\mathbf{x}') \Psi^+(\mathbf{x}) | \text{вак} \rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \Psi^+(\mathbf{x}) | \text{вак} \rangle, \quad (21.3)$$

т. е. мы пришли к результату, который хотели получить.

Обозначение $\Psi^+(\mathbf{x}t)$ для оператора в гейзенберговском представлении показывает, что частица, добавленная в точку \mathbf{x} , появляется там в момент t . Действие оператора $\Psi(\mathbf{x}t)$ на функцию $\Psi^+(\mathbf{x}t) | \text{вак} \rangle$ сводится к удалению добавленной частицы. Оператор $\Psi(\mathbf{x}'t')$, «добавляющий» частицу в точку \mathbf{x}' в более поздний момент времени $t' (t' > t)$, служит мерой амплитуды вероятности того, что частица, добавленная в точку \mathbf{x} в момент t , перешла в точку \mathbf{x}' и оказалась там в момент t' . Наиболее важные стороны динамического поведения частицы, добавляемой в систему в некотором ее состоянии, для моментов $t' > t$ можно, следовательно, описывать функцией

$$\Psi(\mathbf{x}'t') \Psi^+(\mathbf{x}t) | \rangle.$$

Удобно иметь дело с квантовомеханическим средним этой величины, т. е. с

$$\langle | \Psi(\mathbf{x}'t') \Psi^+(\mathbf{x}t) | \rangle, \quad (21.4)$$

или со статистическим средним, взятым по большому каноническому ансамблю, т. е. с

$$\langle \Psi(\mathbf{x}'t') \Psi^+(\mathbf{x}t) \rangle = \text{Sp } \rho \Psi(\mathbf{x}'t') \Psi^+(\mathbf{x}t), \quad (21.5)$$

где ρ — соответствующий статистический оператор. Величина (21.4) (или (21.5)) является, в сущности, корреляционной функцией и очень удобна для описания квазичастиц.

Есть некоторые основания к тому, чтобы обобщить (21.4) или (21.5) и пользоваться затем уже обобщенной формой. Чтобы

проиллюстрировать это, рассмотрим невозмущенное основное состояние ферми-газа как конкретный пример состояния системы. Оператор Ψ^+ разобьем на две части $\Psi^+ = \Psi_e^+ + \Psi_h$, где Ψ_e^+ — оператор рождения, определенный для электронных состояний $k > k_F$, а Ψ_h — оператор уничтожения дырок для $k < k_F$. Можно тогда записать

$$\Psi(1')\Psi^+(1) = \Psi_e(1')\Psi_e^+(1) + \Psi_h^+(1')\Psi_h(1) + \Psi_e(1')\Psi_h(1) + \Psi_h^+(1')\Psi_e^+(1), \quad (21.6)$$

где $1' \equiv \mathbf{x}'t'$, $1 \equiv \mathbf{x}t$. В среднее значение величины (21.6) в невозмущенном основном состоянии дает вклад только один член, а именно $\Psi_e(1')\Psi_e^+(1)$, так что произведение $\Psi(1')\Psi^+(1)$ годится для изучения движения добавленного электрона, но не добавленной дырки. С другой стороны, оператор

$$\Psi^+(1)\Psi(1') = \Psi_e^+(1)\Psi_e(1') + \Psi_h(1)\Psi_h^+(1') + \Psi_h(1)\Psi_e(1') + \Psi_e^+(1)\Psi_h^+(1') \quad (21.7)$$

годится для изучения движения добавленной дырки при условии $t > t'$, поскольку среднее значение $\Psi_h(1)\Psi_h^+(1')$ не обращается в нуль. Заметим далее, что

$$P(\Psi(\mathbf{x}'t')\Psi^+(\mathbf{x}t)) = \begin{cases} \Psi(\mathbf{x}'t')\Psi^+(\mathbf{x}t), & \text{если } t' > t, \\ \Psi^+(\mathbf{x}t)\Psi(\mathbf{x}'t'), & \text{если } t > t', \end{cases} \quad (21.8)$$

где P — хронологический оператор Дайсона, который упорядочивает последовательность операторов в произведении так, что каждый следующий (считая слева направо) относится к более раннему моменту времени. Для рассмотрения фермионных полей удобнее исходить из соотношений коммутации для операторов, относящихся к одному и тому же моменту времени. Для этой цели используют хронологический оператор Вика T , определяемый соотношениями

$$T(\Psi(\mathbf{x}'t')\Psi^+(\mathbf{x}t)) = \begin{cases} \Psi(\mathbf{x}'t')\Psi^+(\mathbf{x}t), & \text{если } t' > t, \\ -\Psi^+(\mathbf{x}t)\Psi(\mathbf{x}'t'), & \text{если } t > t'. \end{cases} \quad (21.9)$$

Если операторы Ψ и Ψ^+ антикоммутируют, то мы всегда будем иметь $T(\Psi(\mathbf{x}'t')\Psi^+(\mathbf{x}t)) = \Psi(\mathbf{x}'t')\Psi^+(\mathbf{x}t)$. Для бозонных полей операторы T и P совпадают.

Для всей временной области функция Грина определяется¹⁾ следующим образом:

$$G(x't'; xt) = -i \langle T(\Psi(x't') \Psi^+(xt)) \rangle. \quad (21.10)$$

Для основного состояния имеем

$$G(x't'; xt) = -i \langle 0 | T(\Psi(x't') \Psi^+(xt)) | 0 \rangle. \quad (21.11)$$

Полевые операторы берутся в гейзенберговском представлении. Из изложенного выше ясно, что, используя всю временную область, мы получим больше информации, чем в том случае, если мы ограничимся значениями $t' > t$. Двухчастичная функция Грина определяется аналогичным образом, т. е.

$$K(1234) = \langle T(\Psi(1)\Psi(2)\Psi^+(3)\Psi^+(4)) \rangle, \quad (21.12)$$

где 1 означает $x_1 t_1$ и т. д.

Если система инвариантна по отношению к преобразованиям Галилея и, кроме того, по отношению к поворотам, то функции Грина можно записывать в относительных координатах. Так, например, (21.10) примет вид

$$G(xt) = -i \langle T(\Psi(xt) \Psi^+(00)) \rangle. \quad (21.13)$$

В качестве тривиального примера рассмотрим одномерную систему невзаимодействующих фермионов в чисто вакуумном состоянии, которое будем описывать функцией |вак>. Естественно разложить $\Psi(xt)$ в ряд по собственным функциям свободных частиц, т. е. записать

$$\Psi(xt) = \sum_k c_k(t) e^{ikx} = \sum_k c_k e^{-i\omega_k t} e^{ikx}, \quad (21.14)$$

где $\omega_k = k^2/2m$. Тогда одночастичная функция Грина для вакуумного состояния будет иметь вид

$$\begin{aligned} G_v(xt) &= -i \langle \text{вак} | \Psi(xt) \Psi^+(00) | \text{вак} \rangle = \\ &= i \langle \text{вак} | T \left(\sum_{kk'} c_k c_{k'}^+ e^{-i\omega_k t} e^{ikx} \right) | \text{вак} \rangle = -i \sum_k e^{ikx} e^{-i\omega_k t}. \end{aligned} \quad (21.15)$$

¹⁾ Некоторые авторы в определении одночастичной функции Грина берут i вместо $-i$. В приведенном нами определении с $-i$ функция Грина для свободного электронного газа с учетом (21.14), (21.17) и (21.18) удовлетворяет уравнению

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) G_0(xt) = \delta(x) \delta(t),$$

из которого видно, что функция G_0 аналогична обычной функции Грина для уравнения Шредингера.

Это выражение справедливо для $t > 0$ и равно нулю для всех других значений t . Заметим, что $G_v(x, +0) = -i \sum_k e^{ikx} = -i \delta(x)$. Заменяя суммирование интегрированием, получим (для $t > 0$)

$$G_v(xt) = -i \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp \left[i \left(kx - \frac{1}{2m} k^2 t \right) \right] = \exp \left(-\frac{i3\pi}{4} \right) \left(\frac{2\pi m}{t} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{imx^2}{2t} \right). \quad (21.16)$$

Как легко видеть, эта функция является решением уравнения Шредингера, зависящего от времени.

Вычисление функции $G(xt)$ для основного состояния $|0\rangle$ не взаимодействующего ферми-газа (в одномерном случае) представляется читателю (см. задачу 21.1). Здесь мы ограничимся просто утверждением, что для этой задачи

$$G_0(x, +0) = -\frac{i}{2\pi} \left[\int_{k_F}^{\infty} + \int_{-\infty}^{-k_F} \right] dk e^{ikx} = -\frac{i}{2\pi} \left[2\pi \delta(x) - \int_{-k_F}^{k_F} dk e^{ikx} \right] = -\frac{i}{2\pi} \left[2\pi \delta(x) - 2 \frac{\sin k_F x}{\pi x} \right]; \quad (21.17)$$

$$G_0(x, -0) = \frac{i}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} dk e^{ikx} = i \frac{\sin k_F x}{\pi x}. \quad (21.18)$$

Здесь следует отметить, что эти результаты имеют иной вид, чем результат (21.15); последний был получен для вакуума.

Преобразования Фурье. В разработке и применении метода функций Грина широко используются фурье-образы этих функций, а именно $G(\mathbf{k}t)$ и $G(\mathbf{k}\omega)$. Функцию $G(\mathbf{k}t)$ мы определим обычным путем, т. е.

$$G(\mathbf{k}t) = \int d^3x e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} G(\mathbf{x}t); \quad (21.19)$$

имеет место и обратное преобразование

$$G(\mathbf{x}t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} G(\mathbf{k}t). \quad (21.20)$$

Функция $G(\mathbf{k}\omega)$ определяется через функцию $G(\mathbf{k}t)$:

$$G(\mathbf{k}\omega) = \int dt e^{i\omega t} G(\mathbf{k}t); \quad (21.21)$$

здесь также имеет место обратное преобразование

$$G(\mathbf{k}t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega e^{-i\omega t} G(\mathbf{k}\omega). \quad (21.22)$$

Невзаимодействующий фермионный газ. Одночастичная функция Грина $G_0(\mathbf{k}t)$ для основного состояния невзаимодействующего фермионного газа имеет вид

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{k}t) &= -i \langle 0 | T \left(\sum_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \int d^3x \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}] \right) | 0 \rangle = \\ &= \begin{cases} -i \langle 0 | c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ | 0 \rangle e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} & \text{для } t > 0, \\ i \langle 0 | c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} | 0 \rangle e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} & \text{для } t < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (21.23)$$

Если $n_{\mathbf{k}}$, равное 1 или 0, — числа заполнения состояния \mathbf{k} в основном состоянии, то

$$G_0(\mathbf{k}t) = \begin{cases} -ie^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} (1 - n_{\mathbf{k}}) & \text{для } t > 0, \\ ie^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} n_{\mathbf{k}} & \text{для } t < 0 \end{cases} \quad (21.24)$$

и, следовательно,

$$G_0(\mathbf{k}, +0) - G_0(\mathbf{k}, -0) = -i.$$

Мы можем ожидать, что для возбуждения квазичастицы в реальном (взаимодействующем) ферми-газе при $t > 0$ (для ограниченного интервала времени) временная зависимость функции $G(\mathbf{k}t)$ будет иметь вид

$$e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} e^{-\Gamma_{\mathbf{k}} t},$$

где $1/\Gamma_{\mathbf{k}}$ — время жизни возбуждения (квазичастицы), т. е. интервал времени от момента его образования до момента распада на другие возбуждения.

Далее покажем, что

$$G_0(\mathbf{k}\omega) = \lim_{s_{\mathbf{k}} \rightarrow 0} \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k}} + is_{\mathbf{k}}}. \quad (21.25)$$

где $s_{\mathbf{k}}$ положительно при $k > k_F$ и $s_{\mathbf{k}}$ отрицательно при $k < k_F$. Покажем, что выражение (21.25) для $G_0(\mathbf{k}\omega)$ находится в согласии с результатом (21.24) для $G_0(\mathbf{k}t)$. Рассмотрим случай $k > k_F$. Для этой области значений k из (21.24) следует, что

$$G_0(\mathbf{k}t) = \begin{cases} -ie^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} & \text{при } t > 0, \\ 0 & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (21.26)$$

Далее из выражения (21.25) получим для значений $k > k_F$

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{k}t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} G_0(k\omega) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_k} - i\pi \delta(\omega - \omega_k) \right]. \end{aligned} \quad (21.27)$$

При $t > 0$ соответствующий контурный интеграл можно взять по бесконечной полуокружности в нижней полуплоскости. Мы видим, что

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{\omega - \omega_k} = -i\pi e^{-i\omega_k t}, \quad t > 0, \quad (21.28)$$

а поскольку

$$-i\pi \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \delta(\omega - \omega_k) = -i\pi e^{-i\omega_k t}, \quad (21.29)$$

то для $G_0(\mathbf{k}t)$ окончательно имеем

$$G_0(\mathbf{k}t) = -ie^{-i\omega_k t}, \quad t > 0; \quad k > k_F. \quad (21.30)$$

Для $t < 0$ в качестве контура интегрирования (21.28) следует брать полуокружность в верхней полуплоскости, т. е.

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{\omega - \omega_k} = i\pi e^{-i\omega_k t}, \quad t < 0. \quad (21.31)$$

Таким образом,

$$G_0(\mathbf{k}t) = 0, \quad t < 0, \quad k > k_F. \quad (21.32)$$

Для значений $k < k_F$ мы изменяем знак s_k в (21.25); при этом изменяется знак перед дельта-функцией в (21.27), и мы имеем

$$G_0(\mathbf{k}t) = \begin{cases} 0, & t > 0, \quad k < k_F, \\ ie^{-i\omega_k t}, & t < 0, \quad k < k_F. \end{cases} \quad (21.33)$$

Взаимодействующий фермионный газ. Функция Грина для точного основного состояния $|0\rangle$ взаимодействующего фермионного газа имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{k}t) &= -i \langle 0 | T(c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(0)) | 0 \rangle = \\ &= \begin{cases} -i \langle 0 | e^{iHt} c_{\mathbf{k}} e^{-iHt} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} | 0 \rangle, & t > 0, \\ i \langle 0 | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{iHt} c_{\mathbf{k}} e^{-iHt} | 0 \rangle, & t < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (21.34)$$

Здесь H — точный гамильтониан. Обозначим через E_0^N энергию системы N частиц, находящихся в точном основном состоянии. Тогда

$$G(kt) = \begin{cases} -i \langle 0 | c_k e^{-iHt} c_k^+ | 0 \rangle \exp[iE_0^N t], & t > 0, \\ i \langle 0 | c_k^+ e^{iHt} c_k | 0 \rangle \exp[-iE_0^N t], & t < 0. \end{cases} \quad (21.35)$$

Для возбужденных состояний системы, в которую добавлена одна частица, т. е. системы из $N+1$ частиц (и аналогично для системы из $N-1$ частиц), введем индекс n . Тогда (21.35) можно переписать в форме

$$G(kt) = \begin{cases} -i \sum_n \langle 0 | c_k e^{-iHt} | n \rangle \langle n | c_k^+ | 0 \rangle \exp[iE_n^N t], & t > 0, \\ i \sum_n \langle 0 | c_k^+ e^{iHt} | n \rangle \langle n | c_k | 0 \rangle \exp[-iE_n^N t], & t < 0. \end{cases} \quad (21.36)$$

При $t > 0$ состояния с индексом n являются возбужденными состояниями системы из $N+1$ частиц; при $t < 0$ индекс n относится к возбужденным состояниям системы из $N-1$ частиц. Тогда (21.36) можно представить в виде

$$G(kt) = \begin{cases} -i \sum_n |\langle n | c_k^+ | 0 \rangle|^2 \exp[-i(E_n^{N+1} - E_0^N) t], & t > 0, \\ i \sum_n |\langle n | c_k | 0 \rangle|^2 \exp[i(E_n^{N-1} - E_0^N) t], & t < 0. \end{cases} \quad (21.37)$$

Показатели экспонент в (21.37) можно несколько преобразовать. Действительно,

$$\begin{aligned} E_n^{N+1} - E_0^N &= (E_n^{N+1} - E_0^{N+1}) + (E_0^{N+1} - E_0^N) \approx \omega_n + \mu, \\ E_n^{N-1} - E_0^N &= (E_n^{N-1} - E_0^{N-1}) + (E_0^{N-1} - E_0^N) \approx \omega_n - \mu, \end{aligned} \quad (21.38)$$

где

$$\omega_n \approx E_n^{N \pm 1} - E_0^{N \pm 1} \quad (21.39)$$

есть энергии возбуждения, отсчитываемые от основного состояния системы $N \pm 1$ частиц, а

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N} \approx E_0^{N+1} - E_0^N \approx E_0^N - E_0^{N-1} \quad (21.40)$$

— химический потенциал. Для больших систем ($N \gg 1$) нет необходимости писать верхние индексы у ω_n или μ , чтобы отличать случай системы из N частиц от случаев $N \pm 1$ частиц. Итак, (21.37) примет следующий вид:

$$G(kt) = \begin{cases} -i \sum_n |\langle n | c_k^+ | 0 \rangle|^2 \exp[-i(\omega_n + \mu) t], & t > 0, \\ i \sum_n |\langle n | c_k | 0 \rangle|^2 \exp[i(\omega_n - \mu) t], & t < 0. \end{cases} \quad (21.41)$$

Спектральная плотность и представление Лемана. Введем функцию спектральной плотности, определив ее следующими соотношениями:

$$\rho^+(\mathbf{k}\omega) \equiv \sum_n |\langle n | c_{\mathbf{k}}^+ | 0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_n), \quad (21.42)$$

$$\rho^-(\mathbf{k}\omega) \equiv \sum_n |\langle n | c_{\mathbf{k}} | 0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_n). \quad (21.43)$$

Для этих функций применяются также обозначения $A(\mathbf{k}\omega) \equiv \rho^+(\mathbf{k}\omega)$ и $B(\mathbf{k}\omega) \equiv \rho^-(\mathbf{k}\omega)$. В наших обозначениях (вводя (21.42), (21.43)) выражения (21.41) примут следующий вид:

$$G(\mathbf{k}t) = \begin{cases} -i \int_0^{\infty} d\omega \rho^+(\mathbf{k}\omega) \exp[-i(\omega + \mu)t], & t > 0, \\ i \int_0^{\infty} d\omega \rho^-(\mathbf{k}\omega) \exp[i(\omega - \mu)t], & t < 0. \end{cases} \quad (21.44)$$

Интеграл по $d\omega$ нужно брать только для положительных ω , поскольку значения ω_n всегда положительны.

Для невзаимодействующих фермионов функции спектральной плотности сводятся к обычным дельта-функциям, т. е.

$$\rho^+(\mathbf{k}\omega) = (1 - n_{\mathbf{k}}) \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} + \mu), \quad (21.45)$$

$$\rho^-(\mathbf{k}\omega) = n_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \mu + \omega_{\mathbf{k}}), \quad (21.46)$$

где $n_{\mathbf{k}}$, равное 1 или 0, — числа заполнения для основного состояния, а $\omega_{\mathbf{k}} = k^2/2m$. В этом случае выражения (21.44) примут вид

$$G_0(\mathbf{k}t) = \begin{cases} -i \exp(-i\omega_{\mathbf{k}}t) (1 - n_{\mathbf{k}}), & t > 0, \\ i \exp[-i\omega_{\mathbf{k}}t] n_{\mathbf{k}}, & t < 0, \end{cases} \quad (21.47)$$

что полностью согласуется с полученными ранее выражениями (21.24).

Теперь приведем следующий важный результат, известный под названием представления Лемана:

$$G(\mathbf{k}\omega) = \lim_{s \rightarrow +0} \int_0^{\infty} d\omega' \left[\frac{\rho^+(\mathbf{k}\omega')}{(\omega - \mu) - \omega' + is} + \frac{\rho^-(\mathbf{k}\omega')}{(\omega - \mu) + \omega' - is} \right]. \quad (21.48)$$

В справедливости этого результата легко убедиться, взяв фурье-образ функции $G(\mathbf{k}t)$ в виде (21.44); в самом деле,

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{k}\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} G(\mathbf{k}t) = \\
 &= \lim_{s \rightarrow +0} \left[-i \int_0^{\infty} dt \exp[i(\omega + is)t] \int_0^{\infty} d\omega' \rho^+(\mathbf{k}\omega') \exp[-i(\omega' + \mu)t] + \right. \\
 &\quad \left. + i \int_{-\infty}^0 dt \exp[i(\omega - is)t] \int_0^{\infty} d\omega' \rho^-(\mathbf{k}\omega') \exp[i(\omega' - \mu)t] \right]. \quad (21.49)
 \end{aligned}$$

Первое слагаемое в квадратных скобках сводится к выражению

$$-i \int_0^{\infty} dt \exp[i(\omega - \omega' - \mu + is)t] = \frac{1}{(\omega - \mu) - \omega' + is}, \quad (21.50)$$

а второе — к выражению

$$i \int_{-\infty}^0 dt \exp[i(\omega + \omega' - \mu - is)t] = \frac{1}{(\omega - \mu) + \omega' - is}. \quad (21.51)$$

Комбинируя (21.50), (21.51) и (21.49), получим (21.48).

Дисперсионные соотношения. Из определений (21.42) и (21.43) легко видеть, что ρ^+ и ρ^- — вещественные величины. Используя известное символическое равенство

$$\lim_{s \rightarrow +0} \frac{1}{\varepsilon \pm is} = \mathcal{P} \frac{1}{\varepsilon} \mp i\pi \delta(\varepsilon) \quad (21.52)$$

в представлении Лемана (21.48), мы можем выделить вещественную и мнимую части $G(\mathbf{k}\omega)$. Для мнимой части получим

$$\begin{aligned}
 \text{Im}\{G(\mathbf{k}\omega)\} &= \\
 &= -\pi \int_0^{\infty} d\omega' [\rho^+(\mathbf{k}\omega') \delta(\omega - \mu - \omega') - \rho^-(\mathbf{k}\omega') \delta(\omega - \mu + \omega')] = \\
 &= \begin{cases} -\pi \rho^+(\mathbf{k}, \omega - \mu), & \omega > \mu, \\ \pi \rho^-(\mathbf{k}, \mu - \omega), & \omega < \mu. \end{cases} \quad (21.53)
 \end{aligned}$$

Отделение мнимой части облегчилось тем, что интеграл берется только по положительным значениям ω' . Заметим, что ρ^+ и ρ^- , по определению, неотрицательны, и поэтому $\text{Im}\{G\}$ при $\omega = \mu$ изменяет знак.

Вычислим теперь вещественную часть $G(\mathbf{k}\omega)$ и выразим результат через мнимую часть. Мы получим выражение, аналогичное соотношению Крамера — Кронига. Действительно, воспользовавшись (21.52), получим

$$\operatorname{Re}\{G(\mathbf{k}\omega)\} = \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega' \left[\frac{\rho^+(\mathbf{k}\omega')}{(\omega - \mu) - \omega'} + \frac{\rho^-(\mathbf{k}\omega')}{(\omega - \mu) + \omega'} \right]; \quad (21.54)$$

отсюда, учитывая (21.53), находим

$$\operatorname{Re}\{G(\mathbf{k}\omega)\} = \mathcal{P} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \left[-\frac{\operatorname{Im}\{G(\mathbf{k}, \omega' + \mu)\}}{(\omega - \mu) - \omega'} + \frac{\operatorname{Im}\{G(\mathbf{k}, \mu - \omega')\}}{(\omega - \mu) + \omega'} \right]. \quad (21.55)$$

Произведем в соответствующих частях интеграла подстановки $\omega'' = \omega' + \mu$ и $\omega'' = \mu - \omega'$; тогда

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{G(\mathbf{k}\omega)\} = & -\mathcal{P} \frac{1}{\pi} \int_{\mu}^{\infty} d\omega'' \frac{\operatorname{Im}\{G(\mathbf{k}\omega'')\}}{\omega - \omega''} + \\ & + \mathcal{P} \frac{1}{\pi} \int_{\mu}^{-\infty} (-d\omega'') \frac{\operatorname{Im}\{G(\mathbf{k}\omega'')\}}{\omega - \omega''}, \end{aligned} \quad (21.56)$$

или

$$\boxed{\operatorname{Re}\{G(\mathbf{k}\omega)\} = \mathcal{P} \frac{1}{\pi} \left[\int_{\mu}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\mu} \right] d\omega'' \frac{\operatorname{Im}\{G(\mathbf{k}\omega'')\}}{\omega'' - \omega}.} \quad (21.57)$$

Энергия основного состояния. Если можно считать, что в системе существуют лишь двухчастичные взаимодействия, то энергия основного состояния определяется одночастичной функцией Грина.

Доказательство. Из (21.34) вытекает, что среднее значение числа заполнения $n_{\mathbf{k}}$ состояния \mathbf{k} определяется выражением

$$n_{\mathbf{k}} = \langle 0 | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} | 0 \rangle = -iG(\mathbf{k}, -0). \quad (21.58)$$

Далее, учитывая (21.22), получим

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2\pi i} \int_c d\omega G(\mathbf{k}\omega), \quad (21.59)$$

где c — контур, состоящий из вещественной оси и полуокружности бесконечного радиуса в верхней полуплоскости, поскольку $t = -0$.

Представим H в виде $H = H_0 + H_1$, где

$$H_0 = \sum \omega_k c_k^+ c_k \quad (21.60)$$

и

$$H_1 = \sum V(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4) c_{\mathbf{k}_1}^+ c_{\mathbf{k}_2}^+ c_{\mathbf{k}_3} c_{\mathbf{k}_4}. \quad (21.61)$$

Тогда, как легко видеть,

$$\sum_k c_k^+ [H_0, c_k] = -H_0 \quad (21.62)$$

и

$$\sum_k c_k^+ [H_1, c_k] = -2H_1. \quad (21.63)$$

Следовательно,

$$\sum_k \langle 0 | c_k^+ [H, c_k] | 0 \rangle = -\langle 0 | H_0 + 2H_1 | 0 \rangle. \quad (21.64)$$

Энергию основного состояния E_0 можно записать в виде

$$E_0 = \langle 0 | H_0 + H_1 | 0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_k (\omega_k - \langle 0 | c_k^+ [H, c_k] | 0 \rangle). \quad (21.65)$$

Заметим далее, что, согласно (21.42),

$$\langle 0 | c_k^+ [H, c_k] | 0 \rangle = \int_0^\infty d\omega \rho^-(\mathbf{k}\omega)(\omega - \mu), \quad (21.66)$$

откуда, согласно (21.44) и (21.22), находим

$$\int_0^\infty d\omega \rho^-(\mathbf{k}\omega)(\omega - \mu) = - \left[\frac{dG(\mathbf{k}t)}{dt} \right]_{t=-0} = \frac{i}{2\pi} \int_c d\omega \omega G(\mathbf{k}\omega). \quad (21.67)$$

Тогда выражение (21.65) можно переписать в виде

$$E_0 = \frac{1}{4\pi i} \sum_k \int_c d\omega (\omega_k + \omega) G(\mathbf{k}\omega), \quad (21.68)$$

что и требовалось доказать. Это точный результат.

Тепловые средние. При использовании метода функций Грина были разработаны изящные приемы нахождения статистических средних (по ансамблю). В качестве простого примера рассмотрим точный и короткий вывод законов распределения для бозонов и фермионов. Вычислим тепловое среднее для чисел заполнения; по определению

$$n = \langle a^+ a \rangle = \frac{\text{Sp } e^{-\beta \hat{H}} a^+ a}{\text{Sp } e^{-\beta \hat{H}}}. \quad (21.69)$$

Здесь $\hat{H} = H - \mu\hat{N}$, $\beta = 1/k_B T$, а операторы a^+ , a удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$aa^+ - \eta a^+ a = 1, \quad (21.70)$$

где $\eta = 1$ для бозонов и $\eta = -1$ для фермионов. В силу инвариантности шпура относительно циклических перестановок операторов, имеем

$$\text{Sp } e^{-\beta\hat{H}} a^+ a = \text{Sp } a e^{-\beta H} a^+ = \text{Sp } e^{-\beta\hat{H}} a e^{-\beta\hat{H}} a^+ e^{\beta\hat{H}}. \quad (21.71)$$

Однако для любой собственной функции Φ системы невзаимодействующих частиц справедливо соотношение

$$e^{-\beta\hat{H}} a^+ e^{\beta\hat{H}} \Phi = e^{-\beta(\omega - \mu)} a^+ \Phi, \quad (21.72)$$

и поэтому

$$\text{Sp } e^{-\beta\hat{H}} a^+ a = e^{-\beta(\omega - \mu)} \text{Sp } e^{-\beta\hat{H}} a a^+ = e^{-\beta(\omega - \mu)} \text{Sp } e^{-\beta\hat{H}} (1 + \eta a^+ a). \quad (21.73)$$

Следовательно,

$$n = e^{-\beta(\omega - \mu)} (1 + \eta n), \quad (21.74)$$

или

$$n = \frac{1}{e^{\beta(\omega - \mu)} - \eta}, \quad (21.75)$$

что является обычным результатом.

Тем же путем можно без труда показать, что среднее по каноническому ансамблю от произведения двух произвольных операторов A и B удовлетворяет соотношению

$$\langle A(t) B(0) \rangle = \langle B(0) A(t + i\beta) \rangle. \quad (21.76)$$

Полезно заново вывести дисперсионное соотношение (21.57) путем вычисления среднего по большому каноническому ансамблю, используя так называемый большой термодинамический потенциал Ω . Заметим прежде всего, что

$$|\langle m | c_{\mathbf{k}}^+ | n \rangle|^2 = |\langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2. \quad (21.77)$$

Тогда полученный нами выше результат (21.37) можно преобразовать. Вводя статистический оператор

$$\rho = \exp[\beta(\Omega + \mu\hat{N} - H)] \quad (21.78)$$

и $\omega_{nm} = E_n - E_m$, получим

$$G(\mathbf{k}t) = \begin{cases} -i \sum_{nm} \exp[\beta(\Omega + \mu N_n - E_n)] |\langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 \exp(i\omega_{nm}t), & t > 0; \\ i \sum_{nm} \exp[\beta(\Omega + \mu N_n - E_n)] |\langle m | c_{\mathbf{k}} | n \rangle|^2 \exp(i\omega_{nm}t), & t < 0. \end{cases} \quad (21.79)$$

Далее, в выражении для $t < 0$ переставим индексы n и m ; тогда

$$G(\mathbf{k}t) = i \sum_{nm} \exp[\beta(\Omega + \mu N_m - E_m)] \times \\ \times |\langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 \exp(i\omega_{nm}t), \quad t < 0. \quad (21.80)$$

Поскольку $N_n = N_m - 1$, можно записать

$$G(\mathbf{k}t) = i \sum_{nm} \exp[\beta(\Omega + \mu N_n - E_n)] \exp[\beta(\omega_{nm} + \mu)] \times \\ \times |\langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 \exp[i\omega_{nm}t], \quad t < 0. \quad (21.81)$$

Теперь возьмем фурье-образ этой функции по времени, разделив область интегрирования на две: $(-\infty, 0)$ и $(0, +\infty)$. Воспользовавшись тождествами

$$\lim_{s \rightarrow +0} \int_0^{\infty} dx \exp[i(\alpha + is)x] = \pi \delta(\alpha) + i \mathcal{P} \frac{1}{\alpha}, \quad (21.82)$$

$$\lim_{s \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dx \exp[i(\alpha - is)x] = \pi \delta(\alpha) - i \mathcal{P} \frac{1}{\alpha}, \quad (21.83)$$

получим

$$G(\mathbf{k}\omega) = - \sum_{nm} \exp[\beta(\Omega + \mu N_n - E_n)] |\langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 \times \\ \times \left[i \pi \delta(\omega - \omega_{mn}) (1 - \exp[\beta(\mu - \omega_{mn})]) + \right. \\ \left. + \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{mn} - \omega} (1 + \exp[\beta(\mu - \omega_{mn})]) \right]. \quad (21.84)$$

Разделив вещественную и мнимую части функции, находим

$$\text{Re} \{G(\mathbf{k}\omega)\} = \\ = - \sum_{nm} \exp[\beta(\Omega + \mu N_n - E_n)] |\langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 \mathcal{P} \frac{1 + \exp[\beta(\mu - \omega_{mn})]}{\omega_{mn} - \omega}, \quad (21.85)$$

$$\text{Im} \{G(\mathbf{k}\omega)\} = \\ = - \pi \sum_{nm} \exp[\beta(\Omega + \mu N_n - E_n)] |\langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{mn}) \times \\ \times (1 - \exp[\beta(\mu - \omega_{mn})]). \quad (21.86)$$

Заметив, что

$$\frac{1 + \exp[\beta(\mu - \omega_{mn})]}{1 - \exp[\beta(\mu - \omega_{mn})]} = \text{cth} \frac{1}{2} \beta(\omega_{mn} - \mu), \quad (21.87)$$

составим выражение

$$\mathcal{P} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta (\omega' - \mu) \frac{\operatorname{Im} \{G(\mathbf{k}\omega')\}}{\omega' - \omega}. \quad (21.88)$$

Согласно (21.86) оно равно

$$- \mathcal{P} \sum_{nm} \exp [\beta (\Omega + \mu N_n - E_n)] (1 + \exp [\beta (\mu - \omega_{mn})]) \times \\ \times |\langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 \frac{1}{\omega_{mn} - \omega}. \quad (21.89)$$

Итак, мы получили дисперсионное соотношение

$$\operatorname{Re} \{G(\mathbf{k}\omega)\} = \mathcal{P} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta (\omega' - \mu) \frac{\operatorname{Im} \{G(\mathbf{k}\omega')\}}{\omega' - \omega}, \quad (21.90)$$

которое в пределе $T \rightarrow 0$ согласуется с (21.57).

Уравнение движения. Точные уравнения движения, получаемые из (5.38), (5.42) и (5.43), имеют вид

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m} \right) \Psi(\mathbf{x}t) = \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \Psi^+(\mathbf{y}t) \Psi(\mathbf{y}t) \Psi(\mathbf{x}t), \quad (21.91)$$

$$\left(-i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m} \right) \Psi^+(\mathbf{x}t) = \Psi^+(\mathbf{x}t) \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \Psi^+(\mathbf{x}t) \Psi^+(\mathbf{y}t) \Psi(\mathbf{y}t). \quad (21.92)$$

Исходя из этих уравнений, можно установить связь приближения Хартри—Фока с функциями Грина. Возьмем уравнение (21.91), воспользуемся двухчастичной функцией Грина K , определенной соотношением (21.12), и составим выражение

$$- i \langle T \left(i \frac{\partial}{\partial t'} - \frac{(p')^2}{2m} \right) \Psi(\mathbf{x}'t') \Psi^+(\mathbf{x}t) \rangle = \\ = - i \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}') \langle T (\Psi^+(\mathbf{y}t') \Psi(\mathbf{y}t') \Psi(\mathbf{x}'t') \Psi^+(\mathbf{x}t)) \rangle = \\ = \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}') K(\mathbf{y}t'; \mathbf{x}'t'; \mathbf{y}t'_+; \mathbf{x}t). \quad (21.93)$$

Здесь t'_+ на бесконечно малую величину больше t' ; моменты времени t'_+ вводятся для того, чтобы обеспечить нужный порядок в последовательности сомножителей в T -произведениях.

Далее

$$\frac{\partial}{\partial t'} \langle T (\Psi(\mathbf{x}'t') \Psi^+(\mathbf{x}t)) \rangle - \langle T \left(\frac{\partial}{\partial t'} \Psi(\mathbf{x}'t') \Psi^+(\mathbf{x}t) \right) \rangle = \\ = \delta(t' - t) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}), \quad (21.94)$$

где мы воспользовались перестановочными соотношениями для операторов, относящихся к одному и тому же моменту времени. Теперь (21.93) мы можем переписать в следующем виде:

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t'} - \frac{(p')^2}{2m}\right) G(x't'; xt) = \\ = \delta(t-t') \delta(x'-x) - i \int d^3y V(y-x') K(yt'; x't'; y't_+; xt). \quad (21.95)$$

Итак, мы получили точное уравнение, связывающее одночастичную функцию Грина с двухчастичной.

В приближении Хартри мы решаем уравнение (21.95), предположив, что две добавленные частицы, описываемые двухчастичной функцией Грина, распространяются в системе совершенно независимо друг от друга. Отсюда следует, что основное предположение приближения Хартри сводится к выполнению приближенного равенства

$$K(1234) \approx G(13)G(24), \quad (21.96)$$

при условии, что спиновые индексы $s_1=s_3$ и $s_2=s_4$. Однако здесь не учитывается тождественность частиц. Принципиально невозможно различить процессы, в которых частица, добавленная в состояние 4, появляется в состоянии 2 от процессов, в которых она появляется в состоянии 1. Поэтому в приближении Хартри — Фока делают предположение о том, что для фермионов справедливо соотношение

$$K(1234) \approx G(13)G(24) - G(14)G(23). \quad (21.97)$$

В случае фермионов знаки в правой части (21.97) определяются соотношением $K(1234) = -K(2134)$.

Сверхпроводимость

Полезно изложить здесь трактовку теории сверхпроводимости БКШ, основанную на использовании функций Грина. (Это было сделано Горьковым [7]). Такая трактовка очень напоминает метод уравнений движения, изложенный в гл. 8.

Эффективный гамильтониан (8.31) можно переписать в виде

$$H = \int d^3x \Psi_\alpha^+(xt) \frac{p^2}{2m} \Psi_\alpha(xt) - \\ - \frac{1}{2} V \int d^3x d^3y \Psi_\alpha^+(xt) \Psi_\beta^+(yt) \delta(x-y) \Psi_\beta(yt) \Psi_\alpha(xt). \quad (21.98)$$

Здесь α, β — спиновые индексы; в данном случае важно выписать их в явном виде, так как в этой записи подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. Отметим, что не

зависящее от k взаимодействие можно представить потенциалом в виде дельта-функции. Однако мы условимся считать потенциал V всюду равным нулю, за исключением энергетического слоя толшины $2\omega_D$, середина которого соответствует поверхности Ферми; таким образом, потенциал V для взаимодействия типа притяжения будет положительным. Отметим, что в (21.98) член, содержащий V , автоматически исчезает в случае параллельных спинов ($\alpha = \beta$).

Одночастичная функция Грина определяется следующим образом:

$$G_{\alpha\beta}(xt) = -i \langle T(\Psi_\alpha(xt) \Psi_\beta^+(00)) \rangle. \quad (21.99)$$

Обычным способом получим уравнения движения в виде

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m}\right) \Psi_\alpha(x) + V \Psi_\beta^+(x) \Psi_\beta(x) \Psi_\alpha(x) = 0, \quad (21.100)$$

$$\left(-i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m}\right) \Psi_\alpha^+(x) + V \Psi_\alpha^+(x) \Psi_\beta^+(x) \Psi_\beta(x) = 0. \quad (21.101)$$

Здесь введено обозначение: $x \equiv xt$. Действуя слева оператором $\Psi_\beta^+(x')$ и составляя тепловое среднее, получим

$$\begin{aligned} \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m}\right) G_{\alpha\beta}(x, x') - iV \langle T(\Psi_\beta^+(x) \Psi_\beta(x) \Psi_\alpha(x) \Psi_\beta^+(x')) \rangle = \\ = \delta(x - x') \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (21.102)$$

Исходя, далее, из приближения Хартри — Фока, сделаем относительно двухчастичной функции Грина следующее предположение:

$$\begin{aligned} \langle T(\Psi_\alpha(x_1) \Psi_\beta(x_2) \Psi_\gamma^+(x_3) \Psi_\delta^+(x_4)) \rangle = \\ = \langle T(\Psi_\alpha(x_1) \Psi_\delta^+(x_4)) \rangle \langle T(\Psi_\beta(x_2) \Psi_\gamma^+(x_3)) \rangle - \\ - \langle T(\Psi_\alpha(x_1) \Psi_\gamma^+(x_3)) \rangle \langle T(\Psi_\beta(x_2) \Psi_\delta^+(x_4)) \rangle. \end{aligned} \quad (21.103)$$

Но основное состояние сверхпроводящей системы характеризуется наличием связанных пар электронов. Число таких пар является динамической переменной рассматриваемой задачи, и поэтому в правую часть (21.103) следует добавить член

$$\langle N | T(\Psi_\alpha(x_1) \Psi_\beta(x_2)) | N+2 \rangle \langle N+2 | T(\Psi_\gamma^+(x_3) \Psi_\delta^+(x_4)) | N \rangle. \quad (21.104)$$

Такое добавление к (21.103) вполне естественно. Состояния $|N\rangle$ и $|N+2\rangle$ соответствуют состояниям системы из N и из $N+2$ частиц. Если $|N\rangle$ — основное состояние, то $|N+2\rangle$ также является основным состоянием. Первый и второй множители в

(21.104) можно представить в виде

$$\langle N | T(\Psi_\alpha(x) \Psi_\beta(x')) | N + 2 \rangle = e^{-2i\mu t} F_{\alpha\beta}(x - x'), \quad (21.105)$$

$$\langle N + 2 | T(\Psi_\alpha^+(x) \Psi_\beta^+(x')) | N \rangle = e^{2i\mu t} F_{\alpha\beta}^+(x - x'). \quad (21.106)$$

Мы предполагаем, что имеет место инвариантность по отношению к преобразованиям Галилея. Введенная в (21.105) и (21.106) величина μ представляет собой химический потенциал и фигурирует в рассматриваемой задаче, поскольку для произвольного оператора $O(t)$ справедливо приближенное соотношение

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle N | O(t) | N + 2 \rangle = \langle N | [O, H] | N + 2 \rangle = \\ = (E_{N+2} - E_N) \langle N | O(t) | N + 2 \rangle \approx 2\mu \langle N | O(t) | N + 2 \rangle, \quad (21.107)$$

в котором использовано определение $\mu = \partial E / \partial N$.

Из уравнения движения (21.102) и из определения функций G и F можно непосредственно получить

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m} \right) G_{\alpha\beta}(x - x') - iVF_{\alpha\gamma}(+0) F_{\gamma\beta}^+(x - x') = \delta(x - x') \delta_{\alpha\beta}. \quad (21.108)$$

Это следует из того, что при использовании (21.104) и пренебрежении обычными хартри-фоковскими членами, которые можно включить в μ , получим в (21.102) для $\langle T(\dots) \rangle$ соотношение

$$\langle T(\Psi_\gamma^+(x) \Psi_\gamma(x) \Psi_\alpha(x) \Psi_\beta^+(x')) \rangle \approx \\ \approx - \langle \Psi_\alpha(x) \Psi_\gamma(x) \rangle \langle T(\Psi_\gamma^+(x) \Psi_\beta^+(x')) \rangle = \\ = -F_{\alpha\gamma}(+0) F_{\gamma\alpha}^+(x - x'); \quad (21.109)$$

здесь

$$F_{\alpha\gamma}(+0) \equiv \lim_{\substack{x \rightarrow x' \\ t \rightarrow t'+0}} F_{\alpha\gamma}(x - x') = e^{2i\mu t} \langle \Psi_\alpha(x) \Psi_\gamma(x) \rangle. \quad (21.110)$$

Подставляя (21.109) в (21.102), получим (21.108). Заметим, что $F_{\alpha\gamma}(+0) = -F_{\gamma\alpha}(+0)$, поскольку при спаривании спинов $\alpha \neq \gamma$. Можно записать матрицу

$$\hat{F}(+0) = J \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = J\hat{A}, \quad (21.111)$$

где J — c -число; кроме того, из (21.106) следует, что

$$(F_{\alpha\beta}^+(x - x', 0))^* = -F_{\alpha\beta}(x - x', 0), \quad (21.112)$$

и поэтому можно написать

$$\begin{aligned}\hat{F}^+(x-x') &= \hat{A}F^+(x-x'); & \hat{F} &= -\hat{A}F(x-x'); \\ (F^+(x-x', 0))^* &= -F(x-x', 0).\end{aligned}\quad (21.113)$$

Мы считаем $\hat{A}^2 = -\hat{I}$, где \hat{I} — единичная матрица.

Уравнение (21.108) можно переписать в матричной форме

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m}\right) \hat{G}(x-x') - iV\hat{F}(+0)\hat{F}^+(x-x') = \delta(x-x')\hat{I}. \quad (21.114)$$

Однако легко убедиться в том, что недиагональные компоненты \hat{G} равны нулю; тогда, учитывая, что

$$\hat{G}_{\alpha\beta}(x-x') \equiv \delta_{\alpha\beta}G(x-x'), \quad (21.115)$$

находим

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m}\right) G(x-x') + iVF(+0)F^+(x-x') = \delta(x-x'). \quad (21.116)$$

Действуя справа оператором Ψ_β^+ , получим уравнение

$$\left(-i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m} + 2\mu\right) \hat{F}^+(x-x') + iV\hat{F}^+(+0)\hat{G}(x-x') = 0, \quad (21.117)$$

которое приводится к виду

$$\left(-i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{p^2}{2m} + 2\mu\right) F^+(x-x') + iVF^+(+0)G(x-x') = 0. \quad (21.118)$$

Проанализируем уравнения (21.116) и (21.118), используя фурье-компоненты $G(\mathbf{k}\omega)$ и $F^+(\mathbf{k}\omega)$; имеем

$$\left(\omega - \frac{k^2}{2m}\right) G(\mathbf{k}\omega) + iVF(+0)F^+(\mathbf{k}\omega) = 1, \quad (21.119)$$

$$\left(\omega + \frac{k^2}{2m} - 2\mu\right) F^+(\mathbf{k}\omega) - iVF^+(+0)G(\mathbf{k}\omega) = 0. \quad (21.120)$$

Введем обозначения $\omega' = \omega - \mu$, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = (k^2/2m) - \mu$; $\Delta^2 = = V^2F(+0)F^+(+0)$. Тогда решения уравнений (21.119) и (21.120) запишутся в виде

$$G(\mathbf{k}\omega) = \frac{\omega' + \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\omega'^2 - \lambda_{\mathbf{k}}^2}; \quad F^+(\mathbf{k}\omega) = i \frac{VF^+(+0)}{\omega'^2 - \lambda_{\mathbf{k}}^2}, \quad (21.121)$$

где

$$\lambda_{\mathbf{k}}^2 = \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2 \quad (21.122)$$

является энергией квазичастицы (8.78).

Решение (21.121) для $F^+(\mathbf{k}\omega)$ должно быть согласовано с величиной $F^+(+0)$. Для изучения этого вопроса рассмотрим

величину

$$F^+(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^3k d\omega \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)] F^+(\mathbf{k}\omega), \quad (21.123)$$

или для $\mathbf{x}=0$ — величину

$$F^+(0t) = \frac{iVF^+(+0)}{(2\pi)^4} \int d^3k d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{\omega'^2 - \lambda_{\mathbf{k}}^2}. \quad (21.124)$$

Вычислим интеграл по $d\omega$ для $t \rightarrow +0$:

$$\lim_{s \rightarrow +0} \frac{1}{2\lambda_{\mathbf{k}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \left(\frac{1}{\omega' - \lambda_{\mathbf{k}} + is} - \frac{1}{\omega' + \lambda_{\mathbf{k}} - is} \right) = -\frac{i\pi}{\lambda_{\mathbf{k}}}, \quad (21.125)$$

где мы заменили $\lambda_{\mathbf{k}}$ на $\lim_{s \rightarrow +0} (\lambda_{\mathbf{k}} - is)$, чтобы учесть эффект столкновений. Итак,

$$F^+(+0) = \frac{VF^+(+0)}{2(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{\lambda_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{2} VF^+(+0) \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}}, \quad (21.126)$$

или

$$1 = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}}. \quad (21.127)$$

Это и есть основное уравнение теории Бардина — Купера — Шриффера (8.53), приведенное выше в гл. 8.

Пользуясь (21.121), можно представить $G(\mathbf{k}\omega)$ в виде

$$G(\mathbf{k}\omega) = \frac{u_{\mathbf{k}}^2}{\omega' - \lambda_{\mathbf{k}} + is} + \frac{v_{\mathbf{k}}^2}{\omega' + \lambda_{\mathbf{k}} - is}, \quad (21.128)$$

где, так же как и в (8.93) и (8.94),

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \right), \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \right). \quad (21.129)$$

Заметим, что в уравнении

$$(\omega'^2 - \lambda_{\mathbf{k}}^2) F^+(\mathbf{k}\omega) = iVF^+(+0), \quad (21.130)$$

из которого определяется второе из решений (21.121), можно к $F^+(\mathbf{k}\omega)$ добавить член вида

$$B(\mathbf{k}) \delta(\omega'^2 - \lambda_{\mathbf{k}}^2),$$

где $B(\mathbf{k})$ — произвольная функция \mathbf{k} . Такая операция эквивалентна добавлению произвольной мнимой части к $G(\mathbf{k}\omega)$;

эта часть определена в работе Горькова [7] при помощи дисперсионного соотношения.

Теория возмущений в методе функций Грина. На этом этапе усвоение теории вызывает трудности у студентов, незнакомых с методами расчетов, применяемыми в квантовой теории поля. Мы ограничимся здесь лишь краткой сводкой основных результатов, относящихся к фермионным системам. Положим $H = H_0 + V$ и выберем H_0 так, чтобы одночастичную функцию Грина, соответствующую H_0 , можно было найти в явном виде.

Если потенциал V имеет вид билинейной формы по операторам фермионов Ψ, Ψ^+ , то унитарный оператор $U(t, t')$, определенный в гл. 1 выражением (1.56), можно представить в виде

$$U(t, t') = \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} \int_{t'}^t \dots \int_{t'}^t dt_1 \dots dt_n T[V(t_1)V(t_2)\dots V(t_n)], \quad (21.131)$$

где T — хронологический оператор Вика.

Обычным путем введем S -матрицу, определенную соотношением

$$S \equiv U(\infty, -\infty). \quad (21.132)$$

Обозначим через Φ_0 волновую функцию основного состояния системы, описываемой гамильтонианом H_0 (в гл. 1 мы обозначали эту функцию через $|0\rangle$). Введем еще предположение об адиабатическом включении взаимодействия, согласно которому $S\Phi_0$ может отличаться от Φ_0 только фазовым множителем. Потенциал $V(t)$ в (21.131) берется в представлении взаимодействия.

Первый результат, который мы здесь не будем выводить, состоит в том, что точная одночастичная функция Грина определяется выражением

$$G(\mathbf{k}t) = -i \frac{\langle \Phi_0 | T(c_{\mathbf{k}}(t)c_{\mathbf{k}}^+(0)S) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | S | \Phi_0 \rangle}, \quad (21.133)$$

где все величины берутся в представлении взаимодействия. Полезно объединить (21.131) с (21.133); тогда получим

$$G(\mathbf{k}t) = -\frac{i}{\langle \Phi_0 | S | \Phi_0 \rangle} \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots dt_n \times \\ \times \langle \Phi_0 | T(c_{\mathbf{k}}(t)c_{\mathbf{k}}^+(0)V(t_1)\dots V(t_n)) | \Phi_0 \rangle. \quad (21.134)$$

Вычисление члена n -го порядка в разложении функции G в ряд по теории возмущений обычно производится с помощью теоремы Вика, которая позволяет определять средние от произведений

полевых операторов, сводя их к произведениям средних от парных произведений, содержащих один оператор c и один оператор c^+ . Подробное обсуждение этого вопроса имеется в книге Абрикосова и др. [1].

ЗАДАЧИ

21.1. Найти выражение для функции Грина $G(\mathbf{x}t)$ одномерного ферми-газа в основном состоянии, считая, что все одноэлектронные состояния вплоть до k_F заполнены, а для $k > k_F$ — свободны. Рассмотреть как случай $t > 0$, так и случай $t < 0$. Результат можно выразить через интегралы Френеля.

21.2. Показать, что плотность тока частиц в отсутствие магнитного поля (принимая во внимание обе возможные ориентации спина) можно выразить следующей формулой:

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}t) = -\frac{1}{m} \lim_{\substack{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' \\ t \rightarrow t' + 0}} (\text{grad}_{\mathbf{x}'} - \text{grad}_{\mathbf{x}}) G(\mathbf{x}'t'; \mathbf{x}t). \quad (21.135)$$

Заметим, что выражение для плотности частиц имеет вид

$$n(\mathbf{x}t) = -i \lim_{\substack{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' \\ t \rightarrow t' + 0}} 2G(\mathbf{x}'t'; \mathbf{x}t). \quad (21.136)$$

Литература

1. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е., Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, 1962.
2. Каданов Л., Бейм Дж., Квантовая статистическая механика, ИЛ, 1964.
3. Nozières P., Le problème à N corps, Dunod, P., 1963.
4. Пайнс Д., Проблема многих тел, ИЛ, 1963.
5. Беляев С. Т., ЖЭТФ 34, 417, 433 (1958).
6. Галицкий В. М., Мигдал А. Б., ЖЭТФ 34, 139 (1958).
7. Горьков Л. П., ЖЭТФ 34, 735 (1958).
8. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, 1961.
9. Зубарев Д. Н., УФН 71, 71 (1960).

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Теория возмущений и электронный газ

В гл. 6 было установлено, что выражение (6.4) для кулоновской энергии двух электронов, полученное во втором порядке, расходится при малых значениях переносимого импульса \mathbf{q} . В настоящем приложении мы рассмотрим этот вопрос более подробно и обсудим предложенный Бракнером метод суммирования рядов в теории возмущений в предельном случае высокой плотности. Сначала покажем, что при суммировании членов энергии $\epsilon_{ij}^{(2)}$ во втором порядке по всем парам электронов ij ферми-фона расходимость становится более слабой, но не исчезает. Мы суммируем только по незанятым виртуальным состояниям. Выполняемый здесь расчет относится только к членам прямого кулоновского взаимодействия пар электронов с антипараллельными спинами. Для простоты мы далее уже не будем говорить о спинах. Искомая сумма, с учетом множителя $1/2$ (чтобы не считать одинаковые члены дважды), имеет вид

$$E_2 = m \sum_{k_1, k_2 < k_F} \sum_{k_3, k_4 > k_F} \frac{\langle 12 | V | 34 \rangle \langle 34 | V | 12 \rangle}{k_1^2 + k_2^2 - k_3^2 - k_4^2} =$$

$$= -m \left(\frac{4\pi e^2}{\Omega} \right)^2 \left(\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \right)^3 \int d^3q \int d^3k_1 \int d^3k_2 \frac{1}{2q^2 [q^2 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)]}. \quad (\text{П.1})$$

Пределы в интегралах (П.1) задаются следующими условиями:

$$k_1, k_2 < k_F; \quad |\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}| > k_F; \quad |\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}| > k_F.$$

Применение теории возмущений к проблеме многих тел ясно показывает, что, согласно представлениям вторичного квантования, при подсчете всех промежуточных состояний занятые состояния должны быть исключены. Положим, далее,

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_1 = -qk_1\xi_1, \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_2 = qk_2\xi_2; \quad (\text{П.2})$$

тем самым пределы интегрирования задаются условием положительности ξ_1 и ξ_2 . Нас интересует поведение подынтегрального выражения при малых q , поскольку мы хотим здесь выяснить

вопрос о расходимости. Итак, имеем

$$k_F^2 < k_1^2 + q^2 - 2\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{q} = k_1^2 + q^2 + 2qk_1\xi_1 \quad (\text{П.3})$$

и, следовательно, для малых q

$$2qk_1\xi_1 > (k_F - k_1)(k_F + k_1) \approx 2k_F(k_F - k_1) \quad (\text{П.4})$$

или

$$k_F > k_1 > k_F - q\xi_1. \quad (\text{П.5})$$

Аналогичное условие получаем и для ξ_2 . Эти условия, справедливые для малых значений q , мы используем для определения пределов интегрирования по k_1 и k_2 .

При вычислении части (П.1), соответствующей малым значениям q , учтем, что ξ_1 и ξ_2 положительны. Теперь будем вычислять интеграл

$$\begin{aligned} & \int d^3k_1 \int d^3k_2 \frac{1}{q^4 [q^2 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)]} = \\ & = (2\pi)^2 \int_0^1 d\xi_1 \int_0^1 d\xi_2 \int_{k_F - q\xi_1}^{k_F} k_1^2 dk_1 \int_{k_F - q\xi_2}^{k_F} k_2^2 dk_2 \frac{1}{q^4 (q^2 + qk_1\xi_1 + qk_2\xi_2)} \approx \\ & \approx \frac{(2\pi)^2}{q^4} k_F^4 \int_0^1 d\xi_1 \int_0^1 d\xi_2 \int_{k_F - q\xi_1}^{k_F} dk_1 \int_{k_F - q\xi_2}^{k_F} dk_2 \frac{1}{qk_F\xi_1 + qk_F\xi_2} = \\ & = \frac{(2\pi)^2}{q^3} k_F^3 \int_0^1 d\xi_1 \int_0^1 d\xi_2 \frac{\xi_1\xi_2}{\xi_1 + \xi_2}. \quad (\text{П.6}) \end{aligned}$$

Интегралы по ξ_1 и ξ_2 — это определенные интегралы, и, следовательно, интеграл по d^3q в (П.1) при малых q сводится к интегралу $\int q^{-1} dq$, который логарифмически расходится. Отсюда вытекает, что уже во втором порядке расчеты по теории возмущений становятся непригодными. Теперь мы покажем, что при проведении расчета по теории возмущений до бесконечно высокого порядка становится возможным просуммировать важнейшие вклады и получить нерасходящийся результат.

Метод Бракнера¹⁾. Для членов разложения в теории возмущений Рэля — Шредингера нам понадобятся сокращенные обозначения. Пусть $H = H_0 + V$, где V — потенциал кулоновского

¹⁾ Метод Бракнера весьма подробно изложен в его статье в сборнике [1].

взаимодействия, т. е.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{lm} V_{lm}. \quad (\text{П.7})$$

Здесь суммирование ведется по всем парам электронов (без учета спина). Положим, что

$$\frac{1}{b} \equiv \frac{1 - P_0}{E_0 - H_0}, \quad (\text{П.8})$$

где P_0 — проекционный оператор, который записан в виде $1 - P_0$, чтобы исключить (при суммировании по промежуточным состояниям) члены исходного состояния, которым приписывается здесь индекс нуль.

Для иллюстрации использования введенных обозначений рассмотрим сначала невозбужденную систему, содержащую лишь два электрона в состояниях \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 . Энергия возмущения в первом порядке имеет вид

$$\varepsilon^{(1)} = \langle V \rangle = \langle 12 | V_{12} | 12 \rangle = \langle 12 | V | 12 \rangle, \quad (\text{П.9})$$

где для удобства индексы электронов у V опущены. Во втором порядке для энергии возмущения получим

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(2)} &= \left\langle V \frac{1}{b} V \right\rangle = \\ &= \sum_{\substack{1'2' \\ 1''2''}} \langle 12 | V | 1''2'' \rangle \left\langle 1''2'' \left| \frac{1 - P_{12}}{E_{12} - H_0} \right| 1'2' \right\rangle \langle 1'2' | V | 12 \rangle = \\ &= \sum'_{1'2'} \langle 12 | V | 1'2' \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{1'2'}} \langle 1'2' | V | 12 \rangle, \quad (\text{П.10}) \end{aligned}$$

т. е. выражение того же типа, что и (6.1). Здесь для обозначения промежуточных состояний мы использовали штрихи, чтобы сохранить цифры для индексов, когда позднее мы введем в рассмотрение большее количество электронов. Штрих у знака суммы означает, как и раньше, что при суммировании должны быть опущены члены, соответствующие состояниям $\mathbf{k}_{1'} = \mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_{2'} = \mathbf{k}_2$.

Поправка к энергии в третьем порядке приводится в обычных учебниках; она равна

$$\varepsilon^{(3)} = \left\langle V \frac{1}{b} V \frac{1}{b} V \right\rangle - \left\langle V \frac{1}{b^2} V \right\rangle \langle V \rangle, \quad (\text{П.11})$$

где второй член в правой части обусловлен поправкой, появляющейся при нормировке волновой функции в первом порядке.

Первый же член в правой части (П.11) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \langle V \frac{1}{b} V \frac{1}{b} V \rangle = \\ = \sum_{\substack{34 \\ 56}} \langle 12 | V | 56 \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{56}} \langle 56 | V | 34 \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{34}} \langle 34 | V | 12 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{П.12})$$

Как мы увидим далее, этот член может описывать взаимодействие более чем двух электронов.

Сначала посмотрим, какой вид будет иметь (П.12) при наличии всего двух электронов в состояниях k_1 и k_2 . Каждый член, дающий вклад в (П.12), зависит от трех матричных элементов. В случае чисто кулоновского взаимодействия величина каждого матричного элемента полностью описывается величиной переносимого импульса q ; в матричном элементе $\langle 1'2' | V | 12 \rangle$ величина q определяется разностью $k_1 - k_{1'}$ или $k_2 - k_{2'}$. Члены наиболее общего вида в (П.12) для случая двух электронов будут содержать те же три матричных элемента, но в них будут входить различные значения переносимого импульса, например q, q', q'' ; однако полный импульс, переносимый от исходного (k_1) к конечному ($k_{1'}$) состоянию, должен равняться нулю. Иначе говоря, должно выполняться условие

$$(k_1 - k_{1'}) + (k_1' - k_{1''}) + (k_{1''} - k_1) = q + q' + q'' = 0, \quad (\text{П.13})$$

благодаря которому состояние $|12\rangle$ вновь перейдет в состояние $\langle 12|$ после того, как произойдут три процесса рассеяния, описываемые произведением матричных элементов

$$\langle 12 | V | 1''2'' \rangle \langle 1''2'' | V | 1' 2' \rangle \langle 1'2' | V | 12 \rangle.$$

Структуру этого вклада в энергию, дающего поправку в третьем порядке, можно представить диаграммой, приведенной на рис. П.1. Для графического изображения членов в теории возмущений в виде диаграмм существует несколько способов. Диаграммы, приведенные в данном приложении, несколько отличаются от диаграмм Голдстоуна, которыми мы пользовались в гл. 6. Здесь все электроны изображаются сплошными линиями, направленными на диаграмме справа налево; взаимодействия располагаются в той же последовательности, что и члены в (П.12), или в аналогичном разложении по теории возмущений. Взаимодействия изображаются пунктирными линиями; при них указывается переносимый при «столкновении»

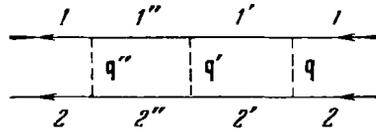


Рис. П.1. Диаграмма для поправки к энергии в третьем порядке в случае системы из двух электронов.

импульс. Заметим, что сплошные линии в области «столкновения» не изогнуты, т. е. мы даже не пытаемся как-то изобразить углы рассеяния.

Когда система содержит более двух электронов, можно применять диаграммы других типов. Рассмотрим, например, случай трех электронов 1, 2, 3; тогда потенциал

$$V_{12} + V_{13} + V_{23} \quad (\text{П.14})$$

содержит три двухчастичных взаимодействия. Раскрытие в явном виде выражения $\langle V \frac{1}{b} V \frac{1}{b} V \rangle$ оказывается теперь более

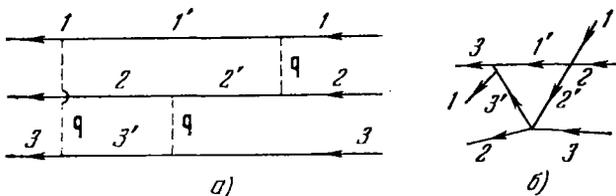


Рис. П.2. Диаграмма для поправки к энергии в третьем порядке в случае системы из трех электронов.

a — частный случай так называемой кольцевой диаграммы; она эквивалентна диаграмме *b*; *b* — та же диаграмма, изображенная несколько иначе, для того чтобы сделать более наглядной ее кольцевую структуру. В случае кольцевой диаграммы переносимые импульсы во всех вершинах должны быть одинаковы; иными словами, ни один электрон не должен возвращаться в свое исходное состояние.

сложным делом. На диаграмме рис. П.1 показаны два электрона в исходных состояниях 1 и 2; на диаграмме рис. П.2 показаны три электрона в исходных состояниях 1, 2, 3. Промежуточные состояния обозначены цифрами со штрихами 1', 2', 3'. Член энергии, соответствующий диаграмме, показанной на рис. П.2, имеет следующую структуру:

$$\langle 13 | V_{13} | 1'3' \rangle \frac{1}{E_{13} - E_{1'3'}} \langle 3'2 | V_{23} | 32' \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{1'2'}} \langle 1'2' | V_{12} | 12 \rangle. \quad (\text{П.15})$$

Этот член отвечает связанной диаграмме в том смысле, что ее нельзя разделить на две части так, чтобы между ними не проходили пунктирные линии взаимодействий. Рассматриваемая диаграмма относится к частному классу связанных диаграмм, называемых кольцевыми диаграммами.

Кольцевой диаграммой называется диаграмма, в которой в каждой вершине (кроме начальной и конечной) появляется одна новая частица, а одна имевшаяся там ранее частица покидает ее. В кольцевой диаграмме изменение импульса во всех вершинах одинаково.

Из самой схемы теории возмущений следует требование, чтобы все энергетические члены имели структуру, отвечающую возвращению частиц обратно в исходное состояние. В третьем порядке, кроме членов, соответствующих диаграммам на рис. П.1 и П.2, мы имеем члены вида

$$\langle 12 | V_{12} | 1'2' \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{1'2'}} \langle 32' | V_{23} | 32' \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{1'2'}} \langle 1'2' | V_{12} | 12 \rangle; \quad (\text{П.16})$$

пример соответствующей им диаграммы изображен на рис. П.3. В кулоновском взаимодействии член с $q=0$ равен нулю, и поэтому $\langle 32' | V_{23} | 32' \rangle = 0$; такой процесс не дает вклада в энергию.

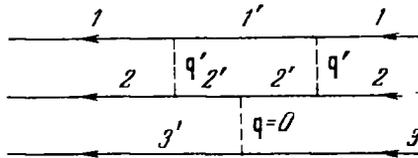


Рис. П.3. Диаграмма, иллюстрирующая рассеяние вперед на невозмущенной частице.

В случае взаимодействия более общего характера этот член будет вносить какой-то вклад; рассеяние частицы в состоянии $2'$ на частице в состоянии 3 описывается как *рассеяние вперед на невозмущенной частице* (если состояние 3 относится к числу состояний ферми-фона).

В третьем порядке имеются также члены следующей структуры:

$$\langle 12 | V | 1'2' \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{1'2'}} \langle 34 | V_{34} | 34 \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{1'2'}} \langle 1'2' | V_{12} | 12 \rangle. \quad (\text{П.17})$$

Эти члены отвечают взаимодействию четырех электронов; соответствующая диаграмма изображена на рис. П.4. Такая диаграмма называется несвязной, потому что ее можно разделить на две не зависящие друг от друга части. В случае кулоновского взаимодействия матричный элемент $\langle 34 | V_{34} | 34 \rangle$ исчезает, вклады от взаимодействия типа 12 исчезают по причине более общего характера. Дело в том, что второй член в правой части выражения (П.11) для энергии в третьем порядке, а именно $-\langle V \frac{1}{b^2} V \rangle \langle V \rangle$, точно компенсирует несвязный член (П.17),

и поэтому мы можем написать

$$\begin{aligned}
 & - \left\langle V \frac{1}{b^2} V \right\rangle \langle V \rangle = \\
 & = - \langle 12 | V_{12} | 1'2' \rangle \frac{1}{E_{12} - E_{1'2'}} \langle 1'2' | V_{12} | 12 \rangle \langle 34 | V_{34} | 23 \rangle. \quad (\text{П.18})
 \end{aligned}$$

Голдстоун доказал общую теорему о том, что *компенсация несвязных диаграмм в любом порядке всегда является точной*. Доказательство этой теоремы приведено в гл. 6.

Таким образом, в наших расчетах мы можем ограничиться только связными диаграммами. Теперь следует ввести еще одно

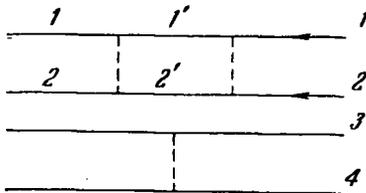


Рис. П.4. Несвязная диаграмма.

Части 3, 4 не связаны линиями взаимодействия с частями 1, 2.

упрощающее расчет приближение в решении задачи об электронном газе, а именно считать, что мы имеем дело со случаем высокой плотности (случай $r_s < 1$). При больших плотностях кольцевые диаграммы оказываются доминирующими. В данном случае при малых q во всех порядках снова имеются расходимости (что было явно показано для рассмотренных выше поправок к энергии во втором порядке, соответствующих кольцевым диаграммам). Однако здесь появляется и новое весьма важное обстоятельство — кольцевые диаграммы можно просуммировать во всех порядках и получить *сходящуюся* сумму даже при малых q . Выполнив суммирование, мы получим энергию корреляции для предельного случая высокой плотности. Заметим, что кинетическая энергия (энергия Ферми) доминирует при $r_s \rightarrow 0$, поскольку при увеличении плотности она возрастает быстрее, чем кулоновская энергия.

Причины, по которым при высокой плотности оказываются доминирующими кольцевые диаграммы, можно понять из рассмотрения следующего примера. Для системы N электронов в объеме Ω сопоставим все члены третьего порядка со структурой, соответствующей диаграммам на рис. П.1, с членами, соответствующими кольцевым диаграммам на рис. П.2, с точки зрения их зависимости от плотности. Согласно диаграмме на рис. П.2 «падающая» частица может быть выбрана одним из N^3 способов; число возможностей выбора q пропорционально Ω . Диаграмма на рис. П.1 дает N^2 способов выбора «падающей» частицы, но выбор q и q' производится независимо, и поэтому для q, q' мы имеем Ω^2 способов выбора. Следовательно, отношение числа членов последнего типа (рис. П.1) к числу членов

первого типа (рис. П.2) равно $(\Omega/N) \sim r_s^3$, откуда вытекает, что при $r_s \rightarrow 0$ будут преобладать члены, соответствующие кольцевым диаграммам.

В третьем порядке для вклада кольцевых диаграмм в энергию корреляции ферми-газа получим, используя (П.15), выражение

$$\sum_{1,2,3 < k_F} \sum_{1',2',3' > k_F} 2m^2 \frac{\langle 13 | V | 1'3' \rangle \langle 3'2 | V | 32' \rangle \langle 1'2' | V | 12 \rangle}{(k_1^2 + k_3^2 - k_1'^2 - k_3'^2)(k_1^2 + k_2^2 - k_1'^2 - k_2'^2)}, \quad (\text{П.19})$$

умноженное на число возможных последовательностей или эквивалентных диаграмм, равное в третьем порядке двум. Итак,

$$E_3 = 4m^2 \left(\frac{4\pi e^2}{\Omega} \right)^3 \left(\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \right)^4 \int d^3q \int d^3q_1 \int d^3q_2 \int d^3k_3 \cdot \frac{1}{q^6} \times \\ \times \frac{1}{q^2 + q \cdot (k_2 - k_1)} \cdot \frac{1}{q^2 + q \cdot (k_3 - k_1)}, \quad (\text{П.20})$$

где $k_1 < k_F$ и $|\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}| > k_F$ (аналогичные условия справедливы и для k_2 и k_3). Следуя далее тем же путем, который привел нас к (П.6), придем для интеграла по \mathbf{q} в предельном случае малых q к выражению

$$E_3 \sim \int \frac{d^3q}{q^5} \sim \int \frac{dq}{q^3}; \quad (\text{П.21})$$

при малых q оно расходится квадратично.

Гелл-Манн и Бракнер [2] определили вид вкладов E_n кольцевых диаграмм в n -м порядке и показали, что эти вклады можно просуммировать до бесконечно высокого порядка. Мы не будем приводить здесь их расчеты, но все же изложим схематически путь рассуждений, чтобы показать, как суммирование бесконечного ряда расходящихся членов может дать сходящийся результат.

Будем считать, что вклад в энергию в n -м порядке E_n выражается расходящимся интегралом

$$E_n = \frac{(-1)^n r_s^{n-2}}{n} \int_0^\infty \frac{dq}{q^{2n-3}}, \quad (\text{П.22})$$

который правильно аппроксимирует важнейшие экспоненты. Тогда энергию корреляции E_c можно представить непосредственно

в виде суммы вкладов E_n во всех порядках

$$E_c = \sum_{n=2}^{\infty} E_n = \int_0^{\infty} dq \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n r_s^{n-2}}{n q^{2n-3}} = \\ = \frac{1}{r_s^2} \int_0^{\infty} dq q^3 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \left(\frac{r_s}{q^2}\right)^n, \quad (\text{П.23})$$

где

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \left(\frac{r_s}{q^2}\right)^n = \frac{r_s}{q^2} - \ln\left(1 + \frac{r_s}{q^2}\right). \quad (\text{П.24})$$

Интеграл $r_s \int dq q$ сходится на нижнем пределе; далее, интеграл

$$\int dq \cdot q^3 \cdot \ln\left(1 + \frac{r_s}{q^2}\right) = \int dq \cdot q^3 \cdot \ln(q^2 + r_s) - 2 \int dq \cdot q^3 \cdot \ln q \quad (\text{П.25})$$

состоит из двух частей, каждая из которых сходится при $q \rightarrow 0$ (напомним, что $\lim_{x \rightarrow 0} x^m \ln x = 0$ при $m > 0$).

Мы, таким образом, показали, что кольцевые диаграммы можно просуммировать, но нужно еще показать, что в каждом порядке они являются основными для кулоновского взаимодействия при $r_s \rightarrow 0$. Это действительно так, и по очень простой причине: каждая вершина вносит в кольцевую диаграмму вклад, пропорциональный $1/q^2$, так что в n -м порядке все вершины дают вклад, пропорциональный $1/q^{2n}$. При малых q обусловленная этим обстоятельством расходимость сильнее, чем от других диаграмм того же порядка, поскольку не существует некольцевых диаграмм, дающих такой множитель в каждой вершине. Следовательно, диаграмма на рис. П.1 дает вклад в подынтегральную функцию для $e^{(3)}$ вида

$$\frac{1}{q^2} \cdot \frac{1}{q'^2} \cdot \frac{1}{(q+q')^2};$$

эта величина при $q \rightarrow 0$ (независимо от q') стремится к бесконечности как q^{-2} . В случае кольцевой диаграммы соответствующий вклад пропорционален $1/q^6$. Детальный анализ всех остальных интегралов (включая и обменные) показывает, что r_s появляется в качестве множителя во вкладах всех диаграмм, за исключением кольцевых, и поэтому последние доминируют при $r_s \rightarrow 0$.

Энергия корреляции содержит также вклады, обусловленные обменом. Когда вместо прямого взаимодействия появляется обменное, множитель $1/q^2$ заменяется на

$$\frac{1}{(q + k_1 - k_2)^2};$$

эта величина при $q \rightarrow 0$ уже не дает расходимости. То, что замена будет именно такой, видно из сравнения матричного элемента для прямого взаимодействия

$$\langle 1'2' | V | 12 \rangle = \frac{1}{\Omega^2} \int d^3x d^3y V(x-y) \exp[-iq \cdot (x-y)] \sim \frac{1}{q^2} \quad (\text{П.26})$$

с матричным элементом для обменного взаимодействия

$$\begin{aligned} \langle 2'1' | V | 12 \rangle &= \frac{1}{\Omega^2} \int d^3x d^3y \exp[-i(k_2 - q) \cdot x] \times \\ &\quad \times \exp[-i(k_1 + q) \cdot y] V(x-y) e^{ik_1 \cdot x} e^{ik_2 \cdot y} = \\ &= \frac{1}{\Omega^2} \int d^3x d^3y V(x-y) \exp[i(k_1 - k_2 + q) \cdot (x-y)] \sim \frac{1}{(q + k_1 - k_2)^2}. \end{aligned} \quad (\text{П.27})$$

Литература

1. Brueckner K. A., в сб. «Many Body Problems», ed. by C. DeWitt, а. о., N. Y., 1959.
2. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev. 106, 364 (1957).

ОБЩАЯ БИБЛИОГРАФИЯ¹⁾

Квантовая механика

- *Бете Г., Квантовая механика, «Мир», 1965.
- *Давыдов А. С., Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
- Ландау Л. Д., Лившиц Е. М., Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
- Хенли Э., Тирринг В., Элементарная квантовая теория поля, ИЛ, 1963.
- Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1959.
- *Messiah A., Quantum Mechanics, Amsterdam, 2 vols, 1961—1962.

Физика твердого тела

- *Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963.
- *Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, 1961.
- *Ансельм А. И., Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1962.
- *Борн М., Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
- *Бриллюэн Л., Пароди М., Распространение волны в периодических структурах, ИЛ, 1959.
- *Вильсон А., Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1941.
- *Жданов Г. С., Физика твердого тела, Изд. МГУ, 1962.
- *Займан Дж., Принципы теории твердого тела, «Мир», 1966.
- *Займан Дж., Электроны и фононы, ИЛ, 1962.
- Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1962.
- *Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж., Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, «Мир», 1965.
- *Нокс Р., Теория экситонов, «Мир», 1966.
- *Пайерлс Р., Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.
- *Сликтер Ч., Основы теории магнитного резонанса, «Мир» (в печати).
- *Смит Р., Полупроводники, ИЛ, 1962.
- *Тябликов С. В., Методы квантовой теории магнетизма, «Наука», 1965.
- Low Temperature Physics, ed. by C. DeWitt. a. o., N. Y., 1962.
- Solid State Physics, Advances in Research and Applications, ed. by F. Seitz a. D. Turbull, Academic Press.

Проблема многих тел

- *Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, 1961.

¹⁾ Отмеченные звездочкой книги добавлены при переводе. (Прим. перев.)

- Пайнс Д., Проблема многих тел, ИЛ, 1963.
*Пайнс Д., Элементарные возбуждения в твердых телах, «Мир», 1965.
*Пайнс Д., Нозьер Ф., Теория квантовых жидкостей (нормальные ферми-жидкости), «Мир» (в печати).
*Таулес Д., Квантовая механика систем многих частиц, ИЛ, 1963.
Вгюеснер К. А., в сб. «Many Body Problems», ed. by C. DeWitt, N. Y., 1959.

Т а б л и ц ы

- *Градштейн И. С., Рыжик И. М., Таблицы интегралов, сумм рядов и произведений, Физматгиз, 1963.
Двайт Г. Б., Таблицы интегралов и другие математические формулы, «Наука», 1966.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алмаз 249, 310—317, 327
—, расчет зонной структуры 311
Алюминий 302
—, поверхность Ферми 300
—, примеси переходных элементов 407
Антимонид индия 319
- Бозе-операторы 27, 65
- Вектор состояния 94
Ветви акустические 52
— оптические 52
Взаимодействие кулоновское 48, 114, 116, 141, 167
— —, экранирование 137
— магнон — магнон 70
— обменное косвенное 409
— спин-орбитальное 216, 315—320, 327
— электрон — решетка 175
— электрон — фонон 157, 165, 339, 373
— — — в металлах 171, 373—384
— электрон — электрон 181
Второй звук 41, 42
- Германий 318, 329, 349
Гипотеза адиабатическая 17
Группа волнового вектора 238, 247
Группы симметрии 235—253
— — точечные 235, 241, 243
- Дельта-функция 15, 32, 134 и д.
—, свойства 17
Диаграммы Голдстоуна 121, 141
—, внешние линии 151
- Диаграммы кольцевые 480
— несвязные 481
— «опасные» 38
— связные 149, 480
— циклические (круговые) 155
Диэлектрическая проницаемость 51, 125, 148, 365
— —, модель Томаса—Ферми 129
— —, приближение самосогласованного поля 126, 149
— — электронного газа 152, 365
Длина когерентности 202, 205
Дырка 103, 280, 342
—, рождение 105
— Ферми 116
- Закись меди 344, 347, 351
Заряд пробный 130
Зона Бриллюэна 80, 162, 235 и д.
— — решеток 235—253, 297
— — и спин-орбитальное взаимодействие 252
— —, свойства симметрии 236
— — валентная 310
— —, край 310—337
— —, —, структура 314—337
— — запрещенная 152, 296 и д.
— — отщепленная 316
— — проводимости 290, 316
— —, край 316—337
Зоны энергетические 158, 244, 289 и д.
- Импеданс поверхностный 354, 355, 360, 369
Инверсия пространственная 219
Ионные остовы 157, 247, 290
- Квазичастица 103, 200
— составная 157, 161

- Квантование вторичное 93, 116, 202, 346, 411
 — орбит 265
 Колебания нормальные 10
 Константа связи 168, 170
 Кремний 317, 329
 Кристаллы 23 и д.
 —, дифракция нейтронов 420, 423—425
 — полупроводниковые 310 и д.
 Кюри точка 69, 438
 $k \cdot p$ -теория возмущений 221
 — — для вырожденного случая 223
 — — — края валентной зоны 315
 — — — металлов 294

 Магнетомеханическое отношение 61
 Магнетон Бора 72
 Магнетосопротивление 254, 272, 275—288
 — поперечное 275
 — продольное 286
 Магнитный момент аномальный 324, 341
 — — нейтрона 433, 434
 — пробой 267
 Магноны 23, 64—92
 — антиферромагнитные 73
 —, взаимодействие 69
 —, возбуждение методом накачки 86
 —, макроскопическая теория 79
 — ферромагнитные 64, 86
 Метод Бора — Зоммерфельда 265
 — Бракнера 122, 476, 477
 — Вигнера — Зейтца 289—294
 — ортогонализированных плоских волн 303—307
 — самосогласованного поля 123, 137, 175
 — спиновой аналогии 188
 Модель металла «желе» 171

 Носители заряда 277

 Облако фононное 161
 Обмен эффективный 88
 Обращение времени 217, 236, 251, 325
 — —, крамеровский оператор 325
 — —, симметрия 217, 252
 Оператор полевой 94
 — полного спина 67
 — «расширения» 36, 159
 — хронологический 19, 456, 474
 Орбиты дырочные 298—300
 — замкнутые 254, 267—277
 — открытые 254, 267—277, 283, 381

 Орбиты открытые аperiодические 270
 — — периодические 270
 —, свойства в магнитном поле 267—272, 381
 — электронные 298—300

 Параметр вырождения 257
 Пары куперовские 183, 186, 188, 210
 Переходы Ландау 340
 — оптические 338
 — — не прямые 339
 — — прямые 338
 Плазмоны 23, 48—63, 127, 128
 —, дисперсионный закон 50
 Плотность состояний 113
 Поверхность Ферми 137, 180, 186, 258, 261, 267, 275, 281 и д.
 — — замкнутая 276
 — — открытая 277
 — —, построение 297—308
 Подрешетка 77
 —, намагниченность 77
 Поляризацiонные петли 148
 Поляроны 23, 157, 161, 168
 —, эффективная масса 157, 169
 Правило сумм 154
 — — Фриделя 387, 389—392
 — f -сумм 154, 221, 345
 Представление вторичного квантования 202
 — дельта-функции 15
 — импульсное 220
 — Лемана 462
 — малое 238
 —, характеры 240—253
 Преобразование Холстейна — Примакова 15, 74
 Приближение Борна 420
 — молекулярного поля 190
 — почти свободных электронов 294, 297, 302
 — — —, теория 302—307
 — самосогласованного поля 121
 — сильной связи 312
 — Томаса — Ферми 129
 — Хартри 94, 105—108, 469
 — — для электронного газа 105
 — — модифицированное 108
 — Хартри — Фока 93, 99, 101—109, 403, 468
 — — — для электронного газа 105
 Принцип Паули 93, 94, 115
 Проводимость эффективная 279, 357, 380
 Процесс переброса 160
 Псевдопотенциал 412, 425

- Рассеяние вперед 481
 —, длина 423
 — когерентное 425, 426
 — нейтронов 423, 426, 433
 — — магнитное 433, 434
 — — ядерное 426, 434
 — некогерентное 425, 426
 — парамагнитное 437
 — решеточное 428
 —, сечение 140, 425 и д.
 — электронов 140 и д.
 Расщепление спин-орбитальное 314
 Резонанс антиферромагнитный 77
 — спиновый 321, 324, 369, 370
 — ферромагнитный 79
 — циклотронный 254, 310—337
 — — в металлах 273, 361—365
 — ядерный 397
 Релаксация 163
 —, время 276, 353
 —, — носителей заряда 277
 —, скорость 163, 164, 170, 276
 — спиновая ядерная 208
 Решетка бесконечная 214
 — Браве 64, 68, 236
 — гранцентрированная 68, 235, 248
 — квадратная 235, 239
 — кубическая 235, 241
 — обратная 11, 220, 427
 — объемноцентрированная 68, 235, 247
 — пустая 244

 Сверхпроводимость 157, 180, 469
 —, электродинамика 202
 Сверхпроводники 202
 — жесткие 206
 —, квантование магнитного потока 208
 Сверхтекучесть 40, 41
 — жидкого гелия 41
 Символ Кронекера 13, 36
 Система центра масс 184
 Скин-слой 353, 361
 —, толщина 353
 Скин-эффект 353, 369
 — аномальный 353—358
 — —, теория 358—361
 Скорость дрейфовая 277, 383
 Соотношения дисперсионные 463, 468
 — совместности 240
 — — для решетки квадратной 241
 — — — кубической 245
 Сопряжение 220
 Состояния виртуальные 398
 — локализованные магнитные 402

 Состояния примесные 310—337
 Сульфид кадмия 349, 350
 Схема приведенных зон 297
 — зонная расширенная

 Температура дебаевская 46, 448
 — Нееля 78
 Теорема Блоха 214
 — Крамерса 218, 352
 — Купмана 102
 — Лауэ 387
 — о жесткой зоне 392
 — — связанных диаграммах 121, 149
 — об ускорении 225
 — Стокса 266
 Теория БКШ 188, 469
 — групп 235
 Теплоемкость магнитная 70
 — фононная 71

 Уравнение БКШ 188
 — —, решение 196
 — Лондона 202
 — Хартри — Фока 101
 Уровни акцепторные 329, 332
 — донорные 329
 — Ландау 258, 329—337
 — Ферми 103, 183, 257 и д.

 Фактор Дебая — Валлера 432, 448
 — структурный 47, 134, 155
 — — для жидкости 47, 155
g-фактор 324, 342
 Ферми-газ 105, 183
 —, взаимодействующий 460
 —, невзаимодействующий 455
 Фермионы 23, 103
 — как квазичастицы 103
 Ферми-фон 103, 259
 Флуктуации анизотропии 26, 31
 — давления 28, 32
 — — плотности 135
 Фононы 23
 — акустические 23—47, 159
 — в бозонном газе 36
 — — изотропном кристалле 33
 —, дисперсионный закон 39, 50
 — оптические 48—63, 159 и д.
 — —, взаимодействие с фотонами 56
 — — продольные 159, 160, 165
 — ультразвуковые 373
 — —, затухание в металлах 373
 — —, —, влияние магнитного поля 380

- Формализм диэлектрический 130
 Формфактор 425
 — магнитный 435
 Функция Блоха 102, 159, 214—234, 401
 — Ванье 231, 312, 400
 — корреляционная 153
 Функции Грина 454 и д.
- Частота ларморовская 77
 — плазменная 49, 50, 128, 353
 — — ионов 174
 — циклотронная 171, 255, 264, 267, 341
- Экранирование 135
 —, длина 136
 — диэлектрическое 135
 — кулоновского взаимодействия 137
 —, метод самосогласованного поля 137
 —, модель Томаса — Ферми 136
 —, приближение Хартри 137
- Экситоны 23, 338—351
 — Мотта 342
 — поперечные 347
 — продольные 347
 — смешанные 349
 — Френкеля 342
 Электрон проводимости 157
 —, эффективная масса 139, 265, 366
 Электронный газ 48, 105, 143, 365 и д.
 — — вырожденный 121
 — —, обменный интеграл 111
 — —, энергия корреляции 121
 — —, — собственная 49, 113
 Энергия дебаевская 182
 — корреляции 113, 121, 480
 — —, расчет 138
 — обменная 82—86, 109, 187
 — резонансная 399
 — сцепления 113, 114, 139, 294
 Эффект де Гааза — Ван Альфена 254, 257, 301
 — когерентности 207
 — Мейснера 202, 207, 209
 — Мессбауэра 442
 — Шубникова — де Гааза 257

Чарльз Киттель

Квантовая теория твердых тел

М., 1967 г., 492 стр. с илл.

Редактор *Н. А. Райская*

Техн. редактор *А. А. Благовещенская*

Корректоры *Ю. И. Зварич* и *О. А. Сигал*

Сдано в набор 27/III 1967 г. Подписано к печати
24/VIII 1967 г. Бумага 60×90^{1/16}, тип. № 1.
Физ. печ. л. 30,75. Условн. печ. л. 30,75.
Уч.-изд. л. 29,25. Тираж 20 000 экз.
Цена книги 2 р. 31 к. Заказ № 637.

Издательство «Наука»

Главная редакция

физико-математической литературы.

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ленинградская типография № 2 имени
Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров
СССР. Измайловский проспект, 29.