

Д.ПАЙНС

**Элементарные
возбуждения
в твердых
телах**





ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

LECTURE NOTES AND SUPPLEMENTS IN PHYSICS

ELEMENTARY EXCITATIONS IN SOLIDS

BY

DAVID PINES

University of Illinois

W. A. BENJAMIN, INC., NEW YORK — AMSTERDAM 1963

Д. ПАЙНС

Элементарные возбуждения в твердых телах

Перевод с английского

Ю. В. Гуляева

Под редакцией

В. Л. Бонч-Бруевича

ИЗДАТЕЛЬСТВО «М И Р» МОСКВА 1965

Книга посвящена изложению ряда разделов теории твердого тела с единой современной точки зрения, согласно которой твердое тело рассматривается как совокупность различных элементарных возбуждений, лишь слабо взаимодействующих между собой. Представление об элементарных возбуждениях, описывающих сложное и взаимосвязанное движение многих частиц, составляющих твердое тело, оказалось исключительно плодотворным. Однако книг, в которых эти идеи последовательно использовались бы для объяснения конкретных свойств твердых тел и при этом доступных экспериментаторам по своему математическому уровню, до сих пор практически не было. Настоящая книга в какой-то мере заполняет этот пробел.

Автор книги, профессор Д. Пайнс, американский физик-теоретик, известен нашим специалистам своими работами по теории электронной плазмы в твердом теле, теории неидеального бозе-газа и т. д. Ему принадлежит значительный вклад в развитие и утверждение идеи элементарных возбуждений, что придает его книге особый интерес. Ранее на русском языке были опубликованы его книга «Проблема многих тел» (изд-во Мир, 1964) и ряд статей в сборниках по различным вопросам физики твердого тела.

Можно надеяться, что настоящая книга окажется полезной для читателей самого разного уровня — от студентов-физиков 3—4 курсов до научных работников. Особенно следует рекомендовать ее вниманию экспериментаторов.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

В течение длительного времени после своего возникновения квантовая теория твердого тела развивалась в основном по двум почти непересекающимся направлениям. С одной стороны, выполнялись довольно детальные — с претензией на точность — конкретные вычисления, основанные на ряде далеко идущих упрощений, с пренебрежением всеми взаимодействиями, какими только можно (а иногда и нельзя). С другой стороны, делались попытки логического анализа и обоснования таких приближенных схем с общих позиций квантовой механики систем многих частиц. Будучи в вычислительном отношении весьма неэффективными и не находя себе (до поры до времени!) конкретных экспериментальных применений (исключение — теория ферромагнетизма), эти попытки встречались адептами первого направления с плохо скрытым неодобрением. Постепенно, однако, стало выясняться, что «взаимодействие» между названными двумя направлениями представляет собой, пожалуй, единственное «несущественное взаимодействие» в теории твердого тела. Наоборот, явный учет корреляций, обусловленных взаимодействием электронов друг с другом, электронов с фононами и т. д., оказался необходимым не только для логического обоснования теории и для доказательства высокой образованности лиц, этим занимающихся, но и для понимания ряда важных и ин-

тересных явлений — до сверхпроводимости включительно. Вместе с тем развивались и методы математической трактовки эффектов взаимодействия, и современную вычислительную методику в неэффективности упрекнуть, вероятно, уже нельзя.

Фактически в последние годы произошла полная перестройка электронной теории твердого тела на «многочастичной» основе. Ведущую роль здесь сыграло (и продолжает играть) представление об элементарных возбуждениях системы многих тел — квазичастицах, почти идеальный газ которых имитирует поведение системы «невзаимодействующих электронов». Сейчас уже нет недостатка не только в журнальных статьях, но и в монографиях, написанных с этих позиций. Беда лишь в том, что в большинстве своем они рассчитаны на теоретиков и посвящены в основном изложению аппарата теории, а не применению его к решению конкретных задач и интерпретации конкретных опытных данных.

Очевидной стала необходимость создания учебника нового типа — основанного полностью на современных представлениях и написанного для экспериментаторов. Предлагаемая вниманию читателей книга Д. Пайнса представляет собой одну из первых попыток в этом направлении. Автор книги — американский физик-теоретик — получил широкую известность благодаря своим работам по теории электронной плазмы в твердом теле, теории неидеального бозе-газа и др. Он принимал активное участие в отмечавшейся выше перестройке теории, что придает книге особый интерес.

Вместе с тем, это же обстоятельство повлекло за собой и некоторые недостатки книги. Прежде всего при составлении такого учебника очень трудно полностью отделиться от личных склонностей и вкусов, и некоторая односторонность в выборе материала здесь, видимо, не-

избежна ¹⁾. По-видимому, именно по этой причине книга посвящена в основном металлам (если исключить стандартную теорию колебаний решетки), и притом — так называемым «простым» (не переходным) металлам. Такие важные понятия физики полупроводников, как экситон и полярон, совсем выпали из рассмотрения; та же судьба постигла и элементарные возбуждения в ферро- и антиферромагнитных системах. Далее, часть материала, содержащегося в книге, ныне представляет в основном исторический интерес. Так, сыгравший в свое время немалую роль метод коллективных переменных, довольно подробно излагаемый автором (одним из его создателей), теперь заменен более строгим и удобным методом функций Грина. Наконец, следует помнить, что даже в «простых» металлах нет особых оснований считать поверхность Ферми сферической. По этой причине расчет энергии основного состояния электронного газа (гл. III) представляет в основном методический интерес. Вероятно, книга только выиграла бы, если бы взамен того автор более подробно рассмотрел, например, элементарные возбуждения в сверхпроводящих и магнитных системах.

Легче, однако, давать советы такого типа, чем следовать им, и, отмечая недостатки книги Д. Пайнса, не следует забывать об ее достоинствах. К числу их относится не только четко и последовательно проводимая общая концепция (твердое тело как система элементарных возбуждений), но и рассмотрение ряда конкретных задач. К числу их следует, прежде всего, отнести исследование плазменного спектра и оптических свойств твердого тела. Тесно увязанная с экспериментом, ясно и в должной

¹⁾ К сожалению, известная односторонность (едва ли неизбежная) проявилась и в литературных ссылках, указываемых в книге. Редактор старался по возможности восполнить имеющиеся здесь пробелы,

степени подробно написанная, эта часть книги бесспорно будет полезна широкому кругу физиков — как экспериментаторов, так и теоретиков. Отметим также ясное изложение вопроса об определении фонов спектра по данным о рассеянии медленных нейтронов. При всей своей важности эта задача обычно не освещается в учебной литературе.

В целом можно надеяться, что книга Д. Пайнса окажется полезной для читателей самого разного уровня — от студентов физиков 3—4 курса до научных работников. Особенно следует рекомендовать ее вниманию экспериментаторов.

В. Л. Бонч-Бруевич

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

В основу настоящей книги положен курс теории твердого тела, прочитанный автором для студентов старших курсов в осеннем семестре 1961/62 г. в Иллинойском университете (США). При этом считалось, что студенты знакомы с квантовой механикой в объеме годичного курса. Никаких предварительных знаний по квантовой теории поля не предполагалось. Данный курс непосредственно следовал после курса зонной теории твердого тела. Однако ввиду того, что многие идеи и методы, развиваемые в данном курсе, могут быть широко использованы также в физике плазмы, в ядерной физике, в физике низких температур и т. д., предварительное знание физики твердого тела не рассматривалось как обязательное условие. По этой причине в гл. II и III, посвященных соответственно фононам и электронам, содержится часть материала, включаемого обычно во вводные курсы по теории твердого тела.

Курс был совершенно новым. Он был вызван необходимостью привить студенту с самого начала его научной деятельности нашу современную точку зрения на твердое тело как на систему взаимодействующих частиц, которая при определенных условиях ведет себя как совокупность почти независимых элементарных возбуждений. К такой точке зрения привели нас многочисленные исследования в области физики твердого тела в течение последнего десятилетия. Большое влияние на развитие этой точки зрения оказали также блестящие

успехи в близкой ей области — в решении задачи многих тел. Так же как в свое время «одноэлектронная» задача в физике твердого тела долго служила пробным камнем для методов элементарной квантовой механики, так и теперь теория элементарных возбуждений в твердых телах составляет весьма удобный объект для применения общих квантовомеханических методов решения задачи многих тел.

Многие из этих методов и идей являются существенно теоретико-полевыми по своей природе, и современный теоретик в области физики твердого тела несомненно нуждается в них. Однако детальное изложение метода квантовых функций Грина применительно к исследованию систем многих частиц является, по существу, темой самостоятельного курса. Кроме того, нам кажется, что до тех пор, пока соответствующие теоретико-полевые методы не станут частью стандартного курса квантовой механики, широко опираться на них при чтении курса физики твердого тела вряд ли будет рационально. В этом смысле автору пришлось пойти на весьма нелегкий компромисс.

В современной теории многих тел особенно выделяют-ся два типа результатов. Во-первых, это исследование ряда модельных задач, т. е. задач, решение которых справедливо лишь в определенной области значений характерных параметров (плотности, температуры и т. д.). Во-вторых, это создание формальной, но точной теории отклика системы на слабое внешнее воздействие. В гл. III, посвященной рассмотрению свойств электронного газа при наличии взаимодействия, приведены примеры обоих типов. В частности, детально рассмотрены приближение хаотических фаз и реакция системы электронов на продольное внешнее возмущение. Кроме того, при исследовании свойств системы как в приближении Хартри—Фока, так и в приближении хаотических фаз используются уравнения движения для операторов, характеризующих различные возбуждения в системе. С другой стороны, представление о диаграммах Фейнмана (без правил вычисления по ним) введено лишь с чисто иллюстративными целями, а о функциях Грина только упоминается. Читатели, интересующиеся этими

методами, могут найти необходимые сведения в книгах [1—3]¹⁾.

Автор пытался не только ввести некоторые основные представления, но и возможно чаще обсуждать непосредственную экспериментальную ситуацию. В большей части книги все рассмотрение (как общая теория, так и конкретные ее применения) относится к «простым» металлам — типа щелочных. Эти последние называются простыми металлами в противоположность «сложным» — таким, как «переходные» металлы и редкоземельные элементы. Очень кратко обсуждаются свойства изоляторов, а также приводятся (в гл. IV) некоторые соображения относительно роли взаимодействия между электронами в полупроводниках.

Имеется целый ряд типов элементарных возбуждений, играющих в твердом теле существенную роль. Все они кратко описаны в гл. I. Однако лишь три из них подвергнуты серьезному изучению в последующих главах книги. Такая манера изложения принята умышленно: автор полагал, что лучше подробно обсудить лишь некоторые вопросы, чем дать широкий, но неизбежно менее детальный обзор всей рассматриваемой области физики. Кроме того, общие методы и идеи, развитые в книге применительно к рассмотренным элементарным возбуждениям, легко могут быть перенесены и на другие типы возбуждений; автор надеется еще вернуться к этому вопросу в дальнейшем. А пока сделана попытка снабдить читателя списком последних работ, которые касаются элементарных возбуждений, детально не рассмотренных в книге. К этому списку следует еще добавить книгу [4], во многом дополняющую и развивающую содержание настоящего тома данной серии.

В гл. III, посвященной рассмотрению неидеального электронного газа, опущен весьма важный вопрос о применении к этой системе теории ферми-жидкости Ландау. Теория Ландау представляет собой весьма мощное орудие исследования систем типа почти свободных электронов в предельном случае больших длин волн и малых энергий возбуждения. Она позволяет, например, ответить

¹⁾ См. также [5—7]. — *Прим. перев.*

на вопрос о том, на какие свойства системы взаимодействие между электронами не оказывает существенного влияния. Кроме того, эта теория в условиях своей применимости позволяет определить минимальное число параметров, необходимых для характеристики того или иного свойства системы. С другой стороны, теория Ландау не дает явного метода вычисления нужных характеристик системы квазичастиц. Между тем такие методы расчета различных характеристик электронного газа при металлических плотностях все же существуют, хотя и являются приближенными. Поэтому автору казалось более целесообразным сосредоточить внимание на микроскопическом, хотя и приближенном, описании таких свойств системы, как теплоемкость или спиновая восприимчивость, нежели применять здесь точную, но феноменологическую теорию Ландау. К этому можно еще добавить, что к ряду вопросов, затронутых в книге, теория Ландау оказывается вообще неприменимой. Это относится, например, к вычислению корреляционной энергии электронного газа, к описанию плазмонов, к оптическим свойствам твердых тел и т. д.

Введение диэлектрической проницаемости, зависящей от частоты и от волнового вектора, позволяет рассматривать многие свойства электронного газа простым и компактным путем. Этот метод развит и использован при обсуждении приближения хаотических фаз в гл. III. Тем не менее автору казалось полезным с педагогической точки зрения дать сначала исторический обзор методов исследования электронного газа, применявшихся ранее. Можно надеяться, что этот обзор поможет читателю поместить новейшие методы на их должное место в теории твердого тела, а также установить взаимосвязь между многочисленными внешние различными подходами к рассматриваемой проблеме.

В гл. V, посвященной рассмотрению взаимодействия электронов с фононами, особый упор делается на развитие единой теории, в которой взаимодействие электронов как друг с другом, так и с фононами учитывалось бы с самого начала. При этом особое внимание уделено исследованию фононного спектра и эффективного взаимодействия электронов друг с другом и с фононами в

простых металлах. Излагаются также расчеты проводимости щелочных металлов, но подробное рассмотрение их кинетических свойств не дается. Такой ограниченный подход к задаче был принят по двум причинам: во-первых, теперь довольно просто провести элементарное рассмотрение совместного влияния взаимодействия электронов друг с другом и с фононами; во-вторых, в настоящее время в научной литературе имеется большое число хороших работ, посвященных обсуждению кинетических свойств металлов.

Все главы, кроме первой, снабжены задачами. Автор надеется, что решение их поможет читателю восполнить некоторые опущенные в тексте доказательства, а также даст возможность применить изученные методы к исследованию физических проблем, не затронутых в тексте книги.

Я хотел бы поблагодарить д-ра Сетцуо Ичимару за большую помощь при подготовке настоящей книги. Составленные им конспекты лекций оказались чрезвычайно полезными. Кроме того, д-р Ичимару принимал большое участие в составлении приложений. Я очень обязан д-ру Генри Эренрейху, который тщательно прочел всю рукопись и сделал большое число исключительно полезных замечаний. Считаю своим приятным долгом поблагодарить моих коллег профессоров Джона Бардина и Филиппа Нозьера за их полезные замечания и за обсуждение вопросов, затронутых в книге. Кроме того, я хотел бы поблагодарить Мемориальный фонд имени Д. С. Гугенгейма за финансовую поддержку во время подготовки книги, а также г-жу А. Уэллс, г-жу Р. Шадан и г-жу О. Янковичи за их помощь при перепечатке рукописи.

Дэвид Пайнс

Париж, Франция
25 февраля 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА¹⁾

1. Kadanoff L. P., Baym G., Quantum Statistical Mechanics, New York, 1962. (Имеется перевод: Каданов Л. П., Бэйм Г., Квантовая статистическая механика, ИЛ, 1964.)
2. Nozières P., Theory of Interacting Fermi Systems, New York — London, 1963.
3. Pines D., Many-Body Problem, New York, 1962. (Имеется перевод: Пайнс Д., Проблема многих тел, ИЛ, 1963.)
4. Anderson P. W., Concepts in Solids, New York, 1963.
- 5*. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, М., 1961.
- 6*. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е., Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., 1961.
- 7*. Киржниц Д. А., Полевые методы теории многих частиц, М., 1963.

¹⁾ Здесь литература, отмеченная звездочкой, добавлена переводчиком. — *Прим. ред.*

Вводный обзор

§ 1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При изучении твердого тела мы всегда имеем дело с системой многих частиц. Так, при образовании кристалла в 1 см^3 надо уместить около 10^{23} атомов. Отсюда вытекают некоторые важные следствия. В частности, ясно, что нельзя надеяться на получение точных решений. Вместо этого приходится строить приближенные модели, стараясь, чтобы они более или менее хорошо описывали реальную ситуацию. Таким образом, при построении теории обычно оказывается необходимым быть в курсе экспериментальных работ по данному вопросу и, наоборот, экспериментатор должен знать теорию. Многие важные последние достижения физики твердого тела явились результатом именно такого близкого сотрудничества физиков—теоретиков и экспериментаторов.

Именно это использование приближенных моделей составляет одну из привлекательных черт физики твердого тела. Можно сказать, что в этом смысле физика твердого тела представляет собой хороший пробный камень как для самой квантовой механики, так и для изобретательности физиков — теоретиков и экспериментаторов. Дело в том, что в отличие, скажем, от ядерной физики или физики элементарных частиц, здесь мы точно знаем, с какими частицами мы имеем дело и каковы силы взаимодействия между ними. Однако приходится приложить всю нашу сообразительность и проницательность, чтобы понять, к чему приводит это взаимодействие. Благодаря труду многих людей, особенно в течение последнего десятилетия, в настоящее время стало возможным интерпретировать большую часть выводов физики твердого

тела в терминах определенных *элементарных возбуждений*, лишь слабо взаимодействующих между собой.

Использование представления об элементарных возбуждениях для описания сложного и взаимосвязанного движения систем многих частиц оказалось исключительно эффективным орудием современной физики. Именно такой подход к твердому телу принят в настоящей книге.

При каких условиях можно рассматривать твердое тело как совокупность практически независимых элементарных возбуждений? Прежде всего необходимо, чтобы возбуждения обладали определенной энергией. Пусть возбуждения характеризуются своими импульсами (так практически обстоит дело в трансляционно-инвариантной системе). Мы увидим, что энергия данного возбуждения с импульсом $\mathbf{p}$ будет иметь вид

$$\tilde{\xi}_{\mathbf{p}} = \xi_{\mathbf{p}} - i\gamma_{\mathbf{p}}, \quad (1.1)$$

где мнимая часть энергии $\gamma_{\mathbf{p}}$ обратно пропорциональна времени жизни возбуждения. Чтобы представление об элементарном возбуждении имело точный смысл, время жизни его должно быть достаточно велико, иначе говоря, должно удовлетворяться неравенство

$$\gamma_{\mathbf{p}} \ll \xi_{\mathbf{p}}, \quad (1.2)$$

где $\xi_{\mathbf{p}}$ — вещественная часть энергии возбуждения. Возбуждения, удовлетворяющие неравенству (1.2), мы будем в дальнейшем называть хорошо определенными.

Естественно возникает вопрос, как в такой системе, как твердое тело, состоящей из сильно взаимодействующих частиц, можно выделить элементарные возбуждения, удовлетворяющие условию (1.2). Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим возможные пути затухания возбуждения. В основном их имеется два: 1) рассеяние на других возбуждениях и 2) рассеяние на «частицах фона».

Затухание первого типа оказывается несущественным, если ограничиться случаем достаточно низких температур, когда число элементарных возбуждений сравнительно невелико. Труднее указать достаточно простые условия малости затухания второго типа. Оказывается, что в ряде интересных случаев существуют определенные факторы, ограничивающие области фазового простран-

ства, где может иметь место затухание возбуждений с малыми импульсами или с большими длинами волн. (Очевидный пример составляют ограничения, налагаемые принципом Паули на вероятность рассеяния электронов в ближайшей окрестности поверхности Ферми.)

Условие (1.2) обычно ограничивает теорию случаем низких температур, а также зачастую и сравнительно низкими частотами и большими длинами волн. Даже тогда, когда эти условия не выполняются, описание данного явления в терминах элементарных возбуждений может, тем не менее, оказаться полезным. В этом случае, однако, необходимо принять во внимание конечность времени жизни возбуждений.

В условиях термодинамического равновесия при выполнении неравенства (1.2) элементарные возбуждения можно охарактеризовать функцией распределения

$$f_p(T) = \frac{1}{e^{\beta \xi_p} \pm 1}, \quad (1.3)$$

где $\beta = 1/kT$, а знаки «+» или «—» относятся соответственно к случаям, когда возбуждения подчиняются статистике Ферми—Дирака или Бозе—Эйнштейна ¹⁾. Величина $f_p(T)$ дает вероятность найти при температуре T возбуждение с импульсом p и энергией ξ_p . Зная функцию $f_p(T)$, можно непосредственно вычислить различные термодинамические свойства системы.

Высказанные замечания являются весьма общими. Чтобы почувствовать, что они означают на самом деле, надо разобрать несколько характерных примеров. Однако прежде чем перейти к этому, следует уточнить модель твердого тела, принятую в настоящей книге.

§ 2. ОСНОВНОЙ ГАМИЛЬТОНИАН

Основной гамильтониан, описывающий нашу модель твердого тела, имеет вид

$$H = H_{\text{ion}} + H_{\text{el}} + H_{\text{el-ion}}, \quad (1.4)$$

¹⁾ Энергия ξ_p здесь отсчитывается от химического потенциала системы. — *Прим. ред.*

где

$$H_{\text{ion}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j), \quad (1.5)$$

$$H_{\text{el}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.6)$$

$$H_{\text{el-ion}} = \sum_{i,j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j). \quad (1.7)$$

Оператор H_{ion} описывает совокупность ионов (одного сорта), взаимодействующих друг с другом, причем потенциал взаимодействия $V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ зависит только от расстояния между ионами. Под термином «ион» мы понимаем ядро вместе с электронами внутренних оболочек, т. е. с теми электронами, движение которых существенным образом не меняется при сближении атомов в процессе образования твердого тела. Оператор H_{el} описывает валентные электроны (электроны, находящиеся вне последней заполненной оболочки), которые, по предположению, взаимодействуют друг с другом по закону Кулона. Наконец, оператор $H_{\text{el-ion}}$ описывает взаимодействие между электронами и ионами, также характеризующееся соответствующим потенциалом.

Выбрав основной гамильтониан в виде (1.4), мы уже сделали ряд аппроксимаций. Так, межйонное взаимодействие, вообще говоря, не удастся точно охарактеризовать потенциалом $V(\mathbf{R})$, коль скоро существенную роль начинает играть взаимодействие между электронами внутренних оболочек разных ионов. Далее, описывая взаимодействие электронов с ионами только с помощью потенциала, мы не приняли во внимание тот факт, что ионы имеют сложную структуру (есть электроны внутренних оболочек). Кроме того, в условиях, когда взаимодействие валентных электронов с электронами внутренних оболочек существенно регулируется принципом Паули, это взаимодействие также нельзя описать с помощью простого потенциала. Было бы, конечно, желательно детально обсудить законность всех этих аппроксимаций, но это выходит за пределы настоящей книги. Поэтому мы просто постулируем, что для проблем, нами рассматриваемых,

принятые аппроксимации оправданы. (К этому можно добавить, что по сравнению с теми аппроксимациями, которые мы по необходимости будем вынуждены сделать ниже, данные аппроксимации действительно очень хороши!)

Обычно при рассмотрении тех или иных задач теории твердого тела используются лишь части гамильтониана (1.4). Так, например, зонная теория твердого тела основана на использовании модельного гамильтониана

$$H_B = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j0}) + V_H(\mathbf{r}_i), \quad (1.8)$$

где $\mathbf{R}_{j0}$ суть фиксированные положения равновесия ионов, а $V_H(\mathbf{r}_i)$ — периодический потенциал Хартри, описывающий силовое поле всех электронов, кроме данного. В этой теории рассматривается движение одного электрона в периодическом поле ионов и всех остальных электронов, причем принцип Паули принимается во внимание только при распределении электронов по уровням.

В такой постановке задачи эффекты межэлектронного взаимодействия учитываются только через потенциал Хартри. С другой стороны, интересуясь прежде всего влиянием межэлектронного взаимодействия в металлах, разумно рассматривать только часть гамильтониана H_{el} , (1.6), заменяя влияние ионных остатков действием равномерно распределенного положительного компенсирующего заряда. Такой подход позволяет приближенно исследовать роль межэлектронного взаимодействия, избегая при этом дополнительных трудностей, связанных с наличием периодического поля ионов. Конечно, в конце концов, желательно учесть как влияние периодического поля ионов, так и эффекты межэлектронного взаимодействия (а также и эффекты, связанные с отклонениями ионов от положений равновесия), ибо только такой подход может дать адекватное описание твердого тела.

§ 3. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Первоначально наши представления об элементарных возбуждениях в твердых телах возникли при изучении различных частей гамильтониана (1.4). Последующий

учет других членов в гамильтониане позволил рассмотреть эффекты взаимодействия между различными элементарными возбуждениями. Именно такой подход мы используем сейчас в предварительном обзоре некоторых важных элементарных возбуждений в твердых телах.

Фононы

Хорошо известно, что движение кристаллической решетки, когда каждый атом колеблется около своего положения равновесия, можно разложить на нормальные колебания, каждое из которых обычно представляет собой волну, распространяющуюся в решетке. С этой точки зрения рассматриваемая система представляет собой просто совокупность гармонических осцилляторов, причем каждому нормальному колебанию соответствует один осциллятор. Если подчинить канонические переменные квантовым правилам перестановки, то получится хорошо известный энергетический спектр системы гармонических осцилляторов. Эти элементарные «порции» возбуждения решетки называются *фононами*. Фононы подчиняются статистике Бозе и представляют собой, по-видимому, наипростейший тип элементарных возбуждений в твердых телах.

К описанию колебаний кристаллической решетки в терминах полностью независимых фононов можно прийти, взяв в качестве ионного гамильтониана выражение (1.5) и оставив в разложении потенциальной энергии только члены, квадратичные по смещениям ионов из их положений равновесия. Если же в разложении потенциальной энергии удерживать также члены третьего порядка по смещениям ионов, то появляется *фонон-фононное взаимодействие*. Это взаимодействие вызывает рассеяние фононов с различными волновыми векторами друг на друга, ограничивая время жизни каждого данного фонона. Оно приводит также к сдвигу энергии фонона.

Другой фактор, влияющий на движение фононов, составляет *электрон-фононное взаимодействие*; оно описывается членом первого порядка (по смещениям ионов из их положений равновесия) в разложении электрон-ионной части гамильтониана (1.7). В металлах учет этого взаи-

модействия приводит к существенному изменению фононных частот по сравнению с теми, которые получились бы при использовании только гамильтониана $H_{\text{фон}}$, (1.5). Это взаимодействие обуславливает также дополнительный механизм затухания фононов.

Однако, несмотря на взаимодействие фононов друг с другом и с электронами, как длинноволновые, так и коротковолновые фононы оказываются хорошо определенными возбуждениями вплоть до точки плавления твердого тела. В жидком состоянии хорошо определенными продолжают оставаться лишь сравнительно длинноволновые продольные фононы.

Квазичастицы

Хорошо известно, что в отсутствие взаимодействия электронов друг с другом и с ионами возбужденные состояния электронной системы можно описать в терминах одночастичных возбуждений с энергией

$$\epsilon_p = \frac{p^2}{2m} - \mu_0. \quad (1.9)$$

Величина ϵ_p отсчитывается от химического потенциала μ_0 системы невзаимодействующих частиц. При $T=0$ все состояния с импульсом $p \leq p_0$ заполнены, в то время как состояния с импульсом $p \geq p_0$ — пусты. Импульс p_0 , радиус заполненной сферы Ферми, просто связан с концентрацией электронов. При конечных температурах функция распределения возбуждений с импульсами p имеет вид

$$f_p^0(T) = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_p} + 1}. \quad (1.10)$$

Рассмотрим теперь электрон-электронное взаимодействие, т. е. будем считать, что гамильтониан системы дается формулой (1.6). Поскольку энергия взаимодействия между электронами отнюдь не мала, возможность существования в такой системе хорошо определенных одночастичных элементарных возбуждений далеко не очевидна. Тем не менее даже при наличии электрон-электронного взаимодействия можно ввести, как это было показано в работах Ландау, Силина, Латтинжера

и Нозьера¹⁾), функцию распределения для квазичастиц с энергией ξ_p , отсчитанной от энергии Ферми (химического потенциала) системы взаимодействующих частиц. При достаточно низких температурах эта функция распределения имеет вид

$$f_p(T) = \frac{1}{e^{\beta \xi_p} + 1}. \quad (1.11)$$

Используя формулу (1.11), можно получить, например, известную из опыта линейную температурную зависимость электронной теплоемкости.

Квазичастицу можно представлять себе как частицу, движущуюся в сопровождении облака других частиц. При своем движении частица отталкивает со своего пути одни частицы, тянет за собой другие и т. д., и именно наличие этого движущегося вместе с частицей облака других частиц приводит к изменению соотношения между импульсом и энергией частицы по сравнению с формулой (1.9).

Квазичастичное описание применимо только к возбуждениям с энергиями, лежащими непосредственно вблизи поверхности Ферми. Только такие возбуждения обладают достаточно большим временем жизни, удовлетворяющим критерию (1.2). Большое время жизни квазичастиц вблизи поверхности Ферми непосредственно вытекает из принципа Паули, ограничивающего область фазового пространства, в которой возможны столкновения между одночастичными возбуждениями. Именно оказывается, что

$$\gamma_p \sim \frac{(p - p_0)^2}{p^2} \xi_p \quad (1.12)$$

(для квазичастицы вне поверхности Ферми). Как видно из формулы (1.11), при температуре T будут возбуждаться лишь квазичастицы с импульсами p в интервале $p_0 - \delta p \leq p \leq p_0 + \delta p$, где $\delta p/p_0 \sim \kappa T/\mu$. Следовательно, время жизни такой возбужденной квазичастицы будет

$$\gamma_p(T) \sim \left(\frac{\delta p}{p_0}\right)^2 \xi_p \approx \left(\frac{\kappa T}{\mu}\right)^2 \xi_p.$$

Соответственно функцией распределения (1.11) можно

¹⁾ Для знакомства с теорией ферми-жидкости Ландау, а также с ее применениями к электронному газу см. книгу Нозьера [1].

пользоваться для описания термодинамических свойств системы, коль скоро $kT \ll \mu$.

Рассмотренная только что картина несколько меняется при учете статического взаимодействия электронов с ионами $\sum_{i,j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j0})$. В этом случае удобнее начать с модельного гамильтониана (1.8), описывающего невзаимодействующие электроны, движущиеся в периодическом поле, а лишь затем принять во внимание взаимодействие электронов друг с другом. Таким образом, в отсутствие электрон-электронного взаимодействия мы приходим к хорошо известной зонной теории твердого тела. Согласно этой теории, волновые функции электронов суть функции Блоха и им соответствуют энергии $\epsilon_{\mathbf{p}\mu}$, где $\mathbf{p}$ — импульс внутри данной зоны, а μ — зонный индекс (мы используем расширенную зонную схему). Общие свойства квазичастичных возбуждений с учетом электрон-электронного взаимодействия в этом случае подробно еще не исследованы. Ясно, однако, что, как и в рассмотренном выше примере электронного газа, элементарные возбуждения, принадлежащие зоне проводимости металла, будут хорошо определенными вблизи поверхности Ферми. Более того, в законности описания зонного состояния в терминах квазичастиц можно непосредственно убедиться, рассматривая указанные выше ограничения, налагаемые принципом Паули (а также, возможно, и соображениями симметрии).

Наконец, следует рассмотреть влияние *электрон-фононного взаимодействия* на свойства квазичастиц в твердых телах. В металлах влияние этого взаимодействия в ряде случаев оказывается чрезвычайно существенным, так как оно приводит к явлению сверхпроводимости. Как было показано Бардином, Купером и Шриффером ¹⁾, сверхпроводимость может возникнуть в металлах вследствие индуцированного фононами эффективного притяжения между электронами ²⁾. Энергетический спектр

¹⁾ См. также независимо и одновременно выполненную работу Боголюбова [6]. — *Прим. ред.*

²⁾ Прекрасный обзор теории Бардина, Купера и Шриффера можно найти в статье [2].

квазичастиц в сверхпроводнике имеет вид

$$\xi_p^s = [\xi_p^2 + \Delta^2]^{1/2}, \quad (1.13)$$

где ξ_p — обычная энергия квазичастицы, отсчитанная от поверхности Ферми, а Δ — некоторая константа. Функция распределения для квазичастиц в сверхпроводнике соответственно дается формулой

$$f_p^s(T) = \frac{1}{e^{\beta \xi_p^s} + 1}. \quad (1.14)$$

Вследствие наличия щели Δ в энергетическом спектре квазичастиц при достаточно низких температурах теплоемкость сверхпроводника оказывается пропорциональной $\exp\{-\beta\Delta\}$.

Следует добавить, что в нормальных (не сверхпроводящих) металлах электрон-фононное взаимодействие также приводит к изменению энергий квазичастиц и теплоемкости тела. Это взаимодействие дает дополнительный механизм затухания квазичастиц и ограничивает проводимость металлов при всех температурах. Оно, однако, не меняет представления о квазичастице как об элементарном возбуждении, хорошо определенном вблизи поверхности Ферми.

Плазмоны

В системе взаимодействующих электронов возможен еще один тип элементарных возбуждений, который также описывается гамильтонианом (1.6). Именно, в такой системе вследствие кулоновского взаимодействия возможны коллективные колебания плотности электронов, так называемые плазменные колебания. В пределе больших длин волн частота этих колебаний равна плазменной частоте

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m} \right)^{1/2}, \quad (1.15)$$

где N — концентрация электронов. Плазменные колебания не могут существовать в системе невзаимодействующих электронов. Они совершенно аналогичны колебаниям, изучавшимся Лэнгмюром и Тонксом в классиче-

ской плазме газового разряда. Квант плазменных колебаний называется плазмоном. Плазмоны подчиняются статистике Бозе, и их функция распределения при конечных температурах имеет характерный бозевский вид. Плазмон с малым импульсом обладает энергией $\hbar\omega_p$. Согласно (1.15), при плотностях электронов, характерных для металлов, энергии плазмонов составляют примерно от 5 до 30 эв. Следовательно, плазмоны не оказывают никакого влияния на термодинамические свойства электронной системы.

Плазмон нельзя назвать вполне хорошо определенным элементарным возбуждением, ибо он может затухать, образуя пары квазичастиц. Однако в пределе больших длин волн мнимая часть энергии плазмона с импульсом p пропорциональна $(p/p_F)^2\omega_p$, так что неравенство (1.2) легко удовлетворяется.

Если принять во внимание влияние периодического потенциала ионов на спектр плазмонов, то оказывается, что время жизни плазмона зависит от вероятности межзонных электронных переходов с изменением энергии, примерно равным $\hbar\omega_p$. В ряде твердых тел $\hbar\omega_p$ велико по сравнению с изменением энергии при наиболее важных межзонных переходах (последнее составляет обычно несколько электрон-вольт). Следовательно, в широкой группе металлов, полупроводников, полуметаллов и изоляторов плазмоны в системе валентных электронов представляют собой хорошо определенные элементарные возбуждения.

Другие элементарные возбуждения

Укажем вкратце некоторые другие элементарные возбуждения, которые встречаются в твердых телах и которые мы не сможем детально рассмотреть в настоящей книге. В ионных кристаллах электроны в зоне проводимости сильно взаимодействуют с оптическими колебаниями решетки. В результате этого движущийся электрон сопровождается облаком фононов, которое может существенно изменить его массу. Такая квазичастица известна под названием *полярона*¹⁾.

¹⁾ См., например, [3]. (См. также [7]. — *Прим. ред.*)

Вследствие электрон-электронного взаимодействия в изоляторах и в некоторых полупроводниках возможно существование хорошо определенных элементарных возбуждений с энергиями в запрещенной зоне, разделяющей валентную зону и зону проводимости. Эти возбуждения, называемые *экситонами* [3], соответствуют связанным состояниям электронно-дырочной пары. Энергия экситона лежит внутри запрещенной зоны вследствие кулоновского притяжения между электроном, возбужденным из валентной зоны, и оставшейся там дыркой. Экситоны, подобно плазмонам, подчиняются статистике Бозе.

В ферромагнетике возбуждения с низкой энергией соответствуют колебаниям плотности электронных спинов и носят название спиновых волн. Кванты спиновых волн называются *магнонами* [4]. Они подчиняются статистике Бозе и могут использоваться при рассмотрении термодинамических свойств ферромагнитной системы.

§ 4. ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Характеристики спектра элементарных возбуждений в твердом теле можно непосредственно измерять с помощью различного рода внешних воздействий («зондов»). Идеальный случай составляет «зонд», который лишь очень слабо взаимодействует с рассматриваемым твердым телом, так что отклик системы на воздействие может быть полностью выражен через характеристики элементарных возбуждений в отсутствие «зонда». Огромные успехи в деле очистки материалов позволили экспериментаторам применять все более и более сложные воздействия, зачастую включающие как статические, так и переменные электрические и магнитные поля. Для такого рода измерений требуется высокая степень чистоты материала, так как даже весьма незначительное количество примеси может полностью замаскировать исследуемые тонкие резонансные эффекты. Один из наиболее важных успехов, достигнутых в результате развития методики измерений и очистки материалов, состоит в полу-

чении весьма детальных сведений о форме поверхности Ферми в ряде металлов¹⁾).

Большие успехи были достигнуты также в развитии методов измерений, не использующих внешнего магнитного поля. Мы укажем здесь три из них, которые будут более или менее подробно обсуждаться в дальнейших главах книги:

1. Прямое измерение фононного спектра в твердых телах путем изучения неупругого рассеяния медленных нейтронов.

2. Прямое измерение спектра возбуждений валентных электронов и в особенности плазмонов с помощью исследования неупругого рассеяния быстрых электронов.

3. Распространение оптического метода исследования спектра электронных возбуждений на область энергий от 5 до 25 эв.

Как рассеяние нейтронов, так и рассеяние быстрых электронов представляют собой примеры элементарных воздействий продольного типа. В обоих случаях внешнее возмущение непосредственно воздействует на продольные элементарные возбуждения — флуктуации плотности твердого тела. С другой стороны, измерение оптической отражательной способности твердого тела соответствует зонду поперечного типа. Здесь электромагнитная волна непосредственно взаимодействует с поперечными флуктуациями плотности тока электронов.

Одновременно с успехами эксперимента теоретиками было показано, что отклик системы на слабое внешнее возмущение можно описать в терминах точных собственных функций рассматриваемой системы многих частиц. Такое описание может служить отправным пунктом для детальных расчетов, основанных на той или иной конкретной модели системы. Кроме того, оказывается возможным, например, непосредственно связать результаты измерений спектра флуктуаций плотности с пространственно-временными корреляциями между частицами в твердом теле и достичь таким образом более глубокого понимания поведения системы.

¹⁾ См., например, лекции Диппарда [5].

§ 5. КРАТКИЙ ОБЗОР СОДЕРЖАНИЯ КНИГИ

Как ясно из оглавления, элементарные возбуждения, которые рассматриваются в книге, суть в основном электроны, фононы и плазмоны. Хотя некоторые части нашего рассмотрения будут носить сравнительно общий характер, тем не менее в большинстве конкретных приложений теории, рассматриваемых в данной книге, мы вынуждены будем иметь дело с «простыми» металлами, т. е. с металлами, поведение электронов в которых в ряде существенных черт напоминает поведение свободных электронов. (В дальнейшем мы будем говорить об этих веществах как о металлах типа электронного газа.) Таким образом, мы часто будем иметь в виду щелочные металлы (любимые металлы теоретиков!) и, наоборот, будем стараться избегать переходных металлов и редкоземельных элементов. Кроме того, следует подчеркнуть, что даже характеристики щелочных металлов не удастся вычислять точно, скажем, с точностью до 1%. На такую точность нельзя рассчитывать просто потому, что в теории имеется слишком много переменных, и слишком много аппроксимаций приходится делать по пути, если исходить только из основных уравнений квантовой механики. Поэтому говорят о «хорошем» согласии теории с экспериментом для щелочных металлов, если это согласие имеет место с точностью, скажем, 10 или 15%. Вообще же говоря, при сравнении теоретических и экспериментальных данных, касающихся какого-либо свойства твердого тела, нельзя надеяться и на такую точность.

Общий план изложения состоит в том, чтобы рассмотреть элементарные возбуждения и взаимодействия между ними, так сказать, в порядке возрастающей трудности. Таким образом, мы начнем с фононов, которые во многих отношениях представляют собой наипростейшие элементарные возбуждения в твердых телах. В гл. II дается обзор основных характеристик фононов в твердых телах и кратко обсуждается дисперсионное соотношение для фононов в простых металлах. В качестве простых примеров квантостатистического расчета в рамках модели независимых элементарных возбуждений вычисляется вклад фононов в теплоемкость тела, а также

исследуется устойчивость твердого тела вблизи температуры плавления. Сравнительно подробно описывается и метод определения фононного спектра по данным о рассеянии медленных нейтронов в твердом теле; кратко рассматриваются основные черты фонон-фононного взаимодействия.

В гл. III после описания модели свободных электронов Зоммерфельда — Хартри обсуждается аппроксимация Хартри — Фока. Затем дается предварительный и, по существу, исторический обзор работ по изучению взаимодействия в плотном электронном газе. Описаны приближения Вигнера, Бома и Пайнса и Гелл-Манна и Бракнера. Элементарным образом вводятся физически важные понятия экранирования и коллективных колебаний (плазмонов). Далее, несколько формально, даются определения динамического форм-фактора и диэлектрической проницаемости, зависящей от частоты и от волнового вектора. Показывается, как с помощью этих величин можно весьма просто вычислить ряд взаимосвязанных характеристик системы электронов. Сюда относятся, в частности, временная функция корреляции для операторов плотности, сечение рассеяния быстрых заряженных частиц, бинарная функция распределения, а также энергия основного состояния. Упор здесь делается на *точное* определение отклика системы на продольные поля, изменяющиеся как во времени, так и в пространстве. Затем в приближении хаотических фаз находится выражение для диэлектрической проницаемости системы. В этом же приближении вычисляются и все остальные характеристики, перечисленные выше. Заключительный параграф этой главы посвящен рассмотрению взаимодействия между электронами в простых металлах. Показывается, что аппроксимация хаотических фаз здесь неприменима, после чего дается расчет корреляционной энергии, удельной теплоемкости и спиновой восприимчивости щелочных металлов.

В первой части гл. IV обсуждается разница между взаимодействием электронов в твердом теле и в свободном электронном газе; в частности, рассматривается различие в характере экранирования и в спектре плазмонов. Затем довольно подробно обсуждается способ экспериментального определения спектра плазмонов по

данным, касающимся рассеяния быстрых электронов. Далее рассматриваются оптические свойства твердых тел, причем существенно используется развитая ранее общая методика для вычисления отклика системы электронов на внешнее электрическое воздействие. Описываются некоторые недавние опыты по изучению оптических свойств металлов и полупроводников и делается упор на поведение системы в высокочастотных (от 5 до 25 эв) полях.

Гл. V в основном посвящена изучению эффектов, связанных с одновременным учетом электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий в простых металлах. Детально рассмотрены изменения в фононном спектре, обусловленные взаимодействием электронов с фононами и друг с другом, а также индуцированное фононами электрон-электронное взаимодействие, которое играет столь большую роль в теории сверхпроводимости.

В качестве типичного примера неравновесных процессов в большой квантовой системе многих частиц, описываемой в терминах взаимодействующих элементарных возбуждений, рассмотрено приближение к равновесию в системе взаимодействующих электронов и фононов. Вычисляется проводимость простых металлов при высоких температурах. Гл. V заканчивается кратким описанием проводимости при низких температурах, а также ряда других характеристик простых металлов, определяемых свойствами квазичастиц в них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nozières P., *Interacting Fermi Systems*, New York — Paris, 1963, Ch. I.
2. Bardeen J., Schrieffer J. R., в книге «*Progress in Low Temperature Physics*», Amsterdam, 1961, vol. 3. (Имеется перевод: Бардин Дж., Шриффер Дж. Р., Новое в изучении сверхпроводимости, ИЛ, 1962.)
3. «*Polarons and Excitons*», The Proceedings of the Scottish University Summer School in Theoretical Physics, 1962.
4. Kittel C., в сборнике «*Low Temperature Physics*», ed. by De Witt C., Dreyfus B., de Gennes P. G., New York, 1962.
5. Pippard A. B., в сборнике «*Low Temperature Physics*», ed. by De Witt C., Dreyfus B., de Gennes P. G., New York, 1962.
- 6*. Боголюбов Н. Н., ЖЭТФ, 34, 58 (1958).
- 7*. Пекар С. И., Исследования по электронной теории ионных кристаллов, М., 1952.

Фононы

§ 1. ДИНАМИКА ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ

Закон дисперсии для волн решетки

Мы начнем изучение фононов с краткого рассмотрения динамики решетки и квантования фононного поля. Читателю, не знакомому с этими вопросами, мы рекомендуем обратиться сначала к стандартным учебникам (например, к книгам Пайерлса [1] или Займана [2]), где можно найти более подробное изложение как математической, так и физической стороны дела.

Интересуясь в основном движением решетки, мы ограничимся в этой главе только той частью гамильтониана (1.4), которая описывает взаимодействие ионов $H_{\text{ион}}$. Позже (в гл. V) мы вернемся к изучению совместного движения электронов и ионов в металлах.

Большинство характерных черт фононов можно уяснить себе на примере изучения одномерного твердого тела, т. е. линейной цепочки атомов. По этой причине мы и начнем с рассмотрения одномерной задачи, а затем произведем необходимое обобщение на трехмерный случай.

Простейшая линейная кристаллическая структура представляет собой ряд идентичных ионов с одинаковыми расстояниями между ними. Обозначим равновесную координату n -го иона через R_{n0} . Очевидно, $R_{n0} = na$, где a — постоянная решетки. Истинную координату n -го иона (с учетом колебаний) обозначим через R_n . Определяя величину δR_n как отклонение n -го иона от положения равновесия, имеем

$$R_n = R_{n0} + \delta R_n. \quad (2.1)$$

Гамильтониан нашего одномерного твердого тела дается выражением

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(R_i - R_j), \quad (2.2)$$

где R_i и P_i суть соответственно координата и импульс i -го иона.

Будем считать, что смещения ионов из положений равновесия малы, так что любую величину, зависящую от R_n , можно разложить в ряд Тэйлора по δR_n . В частности, и потенциал $V(R_i - R_j)$ можно разложить в ряд Тэйлора около равновесного расстояния между ионами, $R_{i0} - R_{j0}$.

Ограничиваясь членами не выше второго порядка по δR_i , можем переписать выражение (2.2) в виде

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(R_{i0} - R_{j0}) + \sum_{i, j} \frac{A_{ij}}{2} \delta R_i \delta R_j, \quad (2.3)$$

где

$$A_{ij} = \frac{\partial^2 V(R_i - R_j)}{\partial R_i \partial R_j}, \quad i \neq j, \quad (2.4)$$

$$A_{ii} = \sum_j \frac{\partial^2 V(R_i - R_j)}{\partial R_i^2}, \quad j \neq i. \quad (2.5)$$

Члены, линейные по δR_i , выпадают из (2.3) в силу условия равновесия $\partial V(R_i - R_j) / \partial R_i = 0$ (в равновесии суммарная сила, действующая на любой атом, равна нулю). Второй член в выражении (2.3) есть константа и его всюду можно опустить.

Уравнение движения для i -го иона имеет вид

$$\dot{P}_i = - \frac{\partial H}{\partial R_i} = M \delta \ddot{R}_i,$$

или, с учетом (2.3),

$$M \delta \ddot{R}_i = - \sum_j A_{ij} \delta R_j. \quad (2.6)$$

Интересуясь колебательными решениями этого уравнения, положим ¹⁾

$$\delta R_i(t) = e^{-i\omega t} \delta R_i. \quad (2.7)$$

Подставляя (2.7) в (2.6), получаем

$$M\omega^2 \delta R_i = \sum_j A_{ij} \delta R_j. \quad (2.8)$$

Условие периодичности расположения ионов в равновесном состоянии приводит к ряду ограничений, налагаемых на решения уравнения (2.8). Ясно, что физические свойства системы не меняются при замене

$$R_n \rightarrow R_n + na,$$

где n — целое число. Иначе говоря, движение i -го атома ничем не отличается от движения его соседей. Благодаря этому решения R_i и R_{i+1} могут различаться только фазовым множителем, т. е. можно написать

$$\delta R_{n+1} = e^{ika} \delta R_n. \quad (2.9)$$

Решение уравнения (2.9), как легко можно убедиться непосредственной подстановкой, имеет вид

$$\delta R_n = q_k e^{ikR_{n0}} = q_k e^{ikna}, \quad (2.10)$$

где q_k не зависит от n . Математическое доказательство того, что соотношения (2.9) и (2.10) непосредственно вытекают из условия периодичности, известно как теорема Флоке ²⁾. Доказательство ее предлагается в качестве задачи в конце настоящей главы.

Мы видим, таким образом, что решения уравнения (2.8) можно характеризовать волновым вектором k . До сих пор никаких соображений относительно возможных значений k не высказывалось. Совокупность этих значений определяется граничными условиями. Наиболее удобными являются периодические граничные условия,

¹⁾ Использование одних и тех же обозначений для зависящих и не зависящих от времени смещений ионов не должно привести к недоразумению.

²⁾ Элементарное рассмотрение теоремы Флоке см. в книге [3]. (См. также [42]. — Прим. ред.)

хотя бы потому, что они дают простой способ нумерации допустимых состояний. В нашем одномерном случае мы рассматриваем длинную «цепочку». Потребуем, чтобы при перемещении вдоль цепочки на расстояние $L = Na$ (где N — целое число) значение любой физической величины, скажем смещения решетки, не менялось. Исследование формулы (2.10) показывает, что при этом $kL = 2\pi n$, где n — целое число, т. е.

$$k = \frac{2\pi n}{L} = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}. \quad (2.11)$$

Можно ввести плотность состояний в k -пространстве (т. е. число нормальных колебаний на единицу значений k). Она равна

$$\frac{dn}{dk} = \frac{L}{2\pi}. \quad (2.12)$$

Чаще, однако, интересуются числом состояний на единицу частоты, т. е. величиной

$$\frac{dn}{d\omega} = \left(\frac{dn}{dk} \right) \left[1 / \frac{\partial \omega}{\partial k} \right] = \frac{L}{2\pi} \left[1 / \frac{\partial \omega}{\partial k} \right].$$

Заметим, что не все значения k независимы. Физически различно лишь конечное число их. Именно исследование формул (2.9) и (2.10) показывает, что выражение для δR_n инвариантно по отношению к замене k на $k + 2\pi/a$. Это означает, что независимый набор составляют лишь те значения k , которые лежат, например, в интервале от 0 до $2\pi/a$. Часто, однако, оказывается более удобным выбирать независимые значения k в интервале

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (2.13)$$

Число независимых значений k легко получить с помощью формулы (2.12)

$$\frac{dn}{dk} \Delta k = \left(\frac{L}{2\pi} \right) \left(\frac{2\pi}{a} \right) = \frac{L}{a} = N. \quad (2.14)$$

Таким образом, число независимых значений k равно числу ионов в цепочке длиной L .

Закон дисперсии, определяющий ω как функцию k , получается подстановкой (2.10) в (2.8) в виде

$$M\omega_k^2 = \sum_j A_{ij} e^{ik(R_{j0} - R_{i0})}. \quad (2.15)$$

Как и должно быть, сюда входят только расстояния между атомами.

Уравнение (2.15) определяет ω^2 (или ω) как функцию k . Эта функция обладает некоторыми совершенно общими свойствами. Прежде всего при $k=0$

$$M\omega^2(0) = \sum_j A_{ij} = 0. \quad (2.16)$$

В справедливости равенства (2.16) можно убедиться, либо исходя из трансляционной инвариантности системы, либо просто подстановкой (2.4) и (2.5) в (2.15) с использованием в этих уравнениях свойства $\partial/\partial R_i = -\partial/\partial R_j$. Следовательно, значения ω_k начинаются с нуля. Далее, легко усмотреть из симметрии коэффициентов A_{ij} , что ω^2 есть четная функция k . Отсюда следует, что при малых k

$$\omega^2 = s^2 k^2 + \dots, \quad (2.17)$$

где s — скорость звука.

Весьма полезно явно вычислить правую часть (2.15) для случая, когда атомы взаимодействуют только со своими ближайшими соседями. Этот расчет предлагается сделать самому читателю в качестве задачи.

Переход к нормальным колебаниям

Рассмотрим теперь преобразование от N координат R_i , характеризующих положения ионов, к N новым координатам q_k , которые описывают нормальные колебания ионов около их положений равновесия. Это преобразование дается формулами

$$P_i = \left(\frac{M}{N}\right)^{1/2} \sum_k p_k e^{ikR_{i0}}, \quad (2.18a)$$

$$\delta R_i = \frac{1}{(NM)^{1/2}} \sum_k q_k e^{ikR_{i0}}, \quad (2.18б)$$

где p_k — импульс, сопряженный с q_k . Все динамические переменные здесь зависят от времени. Из условий вещественности P_i и δR_i мы получаем $2N$ соотношений, которыми должны удовлетворять p_k и q_k :

$$\begin{aligned} p_k^+ &= p_{-k}, \\ q_k^+ &= q_{-k}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Эти соотношения уменьшают число независимых переменных с $4N$ (вещественные и мнимые части p_k и q_k) до $2N$, как это и должно быть. С помощью дисперсионного соотношения (2.15) гамильтониан (2.3) можно переписать в новых координатах. Мы имеем

$$H = \sum_k \frac{p_k^+ p_k}{2} + \omega_k^2 \frac{q_k^+ q_k}{2}, \quad (2.20)$$

где частота ω_k определяется дисперсионным соотношением (2.15). Гамильтониан (2.20) описывает систему независимых гармонических осцилляторов, соответствующих нормальным колебаниям решетки.

Квантование волн решетки

Гамильтониан, описывающий волны решетки, подобен гамильтониану совокупности независимых гармонических осцилляторов; по этой причине квантование волн решетки производится по хорошо известным правилам, развитым для отдельного осциллятора [4]. Заметим прежде всего, что правила перестановки для «решеточных» координат p_k и q_k непосредственно следуют из правил перестановки для координат и импульсов отдельных ионов. Последние правила имеют вид

$$\begin{aligned} [P_i, \delta R_j] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}, \\ [P_i, P_j] &= [R_i, R_j] = 0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Отсюда легко найти и правила перестановки для операторов p_k и q_k . Пользуясь соотношениями (2.18a) и

(2.186), мы получаем

$$\begin{aligned}[p_k, q_{k'}] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{kk'}, \\ [p_k, p_{k'}] &= [q_k, q_{k'}] = 0.\end{aligned}\tag{2.22}$$

При желании можно было бы рассматривать свойства квантованных волн решетки с помощью гамильтониана (2.20) и правил перестановки (2.22). Куда более удобно, однако, перейти к другому представлению, в котором волновые функции зависят только от числа квантованных волн решетки, имеющихсся в наличии в данных условиях. Квантованная волна решетки называется *фононом*. В этом представлении интересующие нас операторы суть не координаты и импульсы волн решетки, а операторы, изменяющие число фононов.

Искомое преобразование определяется следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}p_k &= \left[\frac{\hbar \omega_k}{2} \right]^{1/2} i (a_k^+ - a_{-k}), \\ q_k &= \left[\frac{\hbar}{2\omega_k} \right]^{1/2} (a_k + a_{-k}^+).\end{aligned}\tag{2.23}$$

Действие операторов a_k и a_k^+ состоит соответственно в уничтожении и порождении фонона с волновым вектором k и энергией $\hbar \omega_k$. Свойства этих операторов определяются их правилами перестановки:

$$\begin{aligned}[a_k, a_{k'}^+] &= \delta_{kk'}, \\ [a_k, a_{k'}] &= [a_k^+ a_{k'}^+] = 0.\end{aligned}\tag{2.24}$$

Равенства (2.24) непосредственно вытекают из соотношений (2.22) и преобразования (2.23). Гамильтониан, преобразованный к новым переменным, имеет вид

$$H = \sum_k \hbar \omega_k \left[a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right].\tag{2.25}$$

Описание различных свойств операторов a_k и a_k^+ и собственных функций гамильтониана (2.25) можно найти в любом стандартном учебнике квантовой механики [4].

Здесь мы укажем лишь наиболее существенные свойства, необходимые для дальнейшего:

$$N_k^{\text{op}} = a_k^+ a_k, \quad (2.26)$$

$$N_k^{\text{op}} |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle, \quad (2.27)$$

$$a_k |n_k\rangle = \sqrt{n_k} \cdot |n_k - 1\rangle, \quad (2.28)$$

$$a_k^+ |n_k\rangle = \sqrt{n_k + 1} \cdot |n_k + 1\rangle, \quad (2.29)$$

$$a_k |0\rangle = 0. \quad (2.30)$$

Оператор N_k^{op} в формуле (2.26) представляет собой оператор числа частиц. Он коммутирует с гамильтонианом (2.25). Его собственные значения n_k суть числа фононов в состояниях с волновыми векторами k . Величина $|n_k\rangle$ обозначает волновую функцию состояния, в котором присутствует n фононов с волновым вектором k [число других фононов в формулах (2.26) — (2.29) несущественно]. Из равенств (2.28) и (2.29) видно, что a_k и a_k^+ действительно играют роль соответственно операторов уничтожения и рождения фононов. Величина $|0\rangle$ в (2.30) обозначает волновую функцию основного состояния, в котором фононов вовсе нет. Для энергии основного состояния E_0 мы имеем

$$E_0 = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2}. \quad (2.31)$$

Это есть сумма нулевых энергий фононов. Наконец, легко видеть, что

$$H |n_k\rangle = (E_0 + n_k \hbar \omega_k) |n_k\rangle, \quad (2.32)$$

т. е. каждому фонону можно приписать энергию $\hbar \omega_k$.

Квазиимпульс фонона

Было бы весьма соблазнительно предположить, что фонон с волновым вектором k обладает импульсом $\hbar k$. Это, однако, неверно, в чем проще всего убедиться, вспомнив, что имеется всего N независимых значений k , лежащих в интервале $-\pi/a < k < \pi/a$. Таким образом, «импульс» фонона был бы определен лишь с точностью до

целого кратного $2\pi/a$. Это же можно выразить и по-другому, если рассмотреть процесс передачи ионам импульса $\hbar q$ с участием только одного фонона. Закон сохранения импульса в этом случае гласит

$$\hbar q = \hbar k + \hbar K_n, \quad (2.33)$$

где K_n — вектор обратной решетки, определяемый выражением

$$K_n = \pm n \frac{2\pi}{a} \quad (2.34)$$

(n — любое целое число). Таким образом, величина $\hbar k$ играет роль «квазиимпульса», причем решетка в силу периодичности расположения ионов всегда может поставить импульс $\hbar K_n$.

§ 2. ДИНАМИКА ТРЕХМЕРНОЙ РЕШЕТКИ

Закон дисперсии фононов

Обобщим теперь полученные результаты на случай трехмерной решетки. Пусть она состоит из N атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом $V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$; равновесные координаты их суть $\mathbf{R}_{i0}$. Гамильтониан системы дается выражением

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \quad (2.35)$$

Как и раньше, положим $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{i0} + \delta\mathbf{R}_i$ и разложим потенциал в ряд по малым смещениям ионов из положений равновесия:

$$\begin{aligned} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) &= \sum_{i \neq j} \{ V(\mathbf{R}_{i0} - \mathbf{R}_{j0}) + [(\delta\mathbf{R}_i \cdot \nabla_i)(\delta\mathbf{R}_j \cdot \nabla_j) + \\ &\quad + (\delta\mathbf{R}_i \cdot \nabla_i)(\delta\mathbf{R}_j \cdot \nabla_j)] V(\mathbf{R}_{i0} - \mathbf{R}_{j0}) \} = \\ &= \text{const} + \sum_{i, j} \delta\mathbf{R}_i \cdot \mathcal{A}_{ij} \cdot \delta\mathbf{R}_j. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Для дальнейшего полезно получить явное выражение для $\mathcal{A}_{ij}$. Будем считать, что потенциальная энергия

мы введем специальный индекс λ . В одномерном случае частоты, соответствующие данным длинам волн, давались непосредственно формулой (2.15). В трехмерном же случае, прежде чем переходить к детальному исследованию соотношения (2.39), надо сначала решить секулярное уравнение относительно $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ и $\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2$ ($\lambda = 1, 2, 3$).

Выше мы предполагали, что рассматриваемая решетка есть простая решетка Бравэ, и равновесные положения узлов даются векторами

$$\mathbf{R}_{i0} = \alpha_i \mathbf{a}_1 + \beta_i \mathbf{a}_2 + \gamma_i \mathbf{a}_3.$$

Здесь α_i , β_i и γ_i суть целые числа, а векторы $\mathbf{a}_\sigma$ представляют собой базисные векторы решетки, причем набор всевозможных комбинаций чисел α , β и γ исчерпывает все узлы решетки. В более общем случае приходится рассматривать «решетку с базисом», в каждой элементарной ячейке которой содержится несколько атомов с равновесными положениями $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{d}_r$. Благодаря большому числу степеней свободы спектр нормальных колебаний в этом случае будет иметь более сложный вид [5]¹⁾.

Обратная решетка

Из вида пространственной зависимости смещений при нормальных колебаниях непосредственно следует, что не все векторы $\mathbf{k}$ являются независимыми. Именно все векторы $\mathbf{k}$, отличающиеся друг от друга на вектор «обратной решетки» $\mathbf{K}_n$, полностью эквивалентны, т. е.

$$\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{k} + \mathbf{K}_n, \quad (2.40a)$$

где

$$\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{a}_\sigma = 2\pi p, \quad (2.40b)$$

p — целое число, а $\mathbf{a}_\sigma$ — любой вектор решетки. Все возможные векторы $\mathbf{K}_n$ можно представить в виде линейных комбинаций трех базисных векторов обратной решетки $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$:

$$\mathbf{K}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.41)$$

¹⁾ См. также [42]. — *Прим. ред.*

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, а векторы $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ даются формулами

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (2.42a)$$

Выражения (2.42a) можно записать и в более компактном виде:

$$\mathbf{b}_\lambda \cdot \mathbf{a}_\sigma = 2\pi \delta_{\lambda\sigma}. \quad (2.42b)$$

Между «прямой» решеткой, или, как говорят, решеткой в конфигурационном пространстве, и обратной решеткой имеется весьма близкое соответствие. Так, например, решетка, обратная гранецентрированной кубической решетке, является объемноцентрированной кубической и наоборот¹⁾.

Определим теперь число независимых векторов $\mathbf{k}$. Поместим систему в большой куб с ребром L и наложим периодические граничные условия. Тогда плотность состояний в $\mathbf{k}$ -пространстве будет равна

$$\left| \frac{dn}{d\mathbf{k}} \right| = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3.$$

Все независимые векторы $\mathbf{k}$ можно заключить в параллелепипед, построенный на векторах $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ и имеющий объем

$$\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} = \frac{(2\pi)^3}{V_0},$$

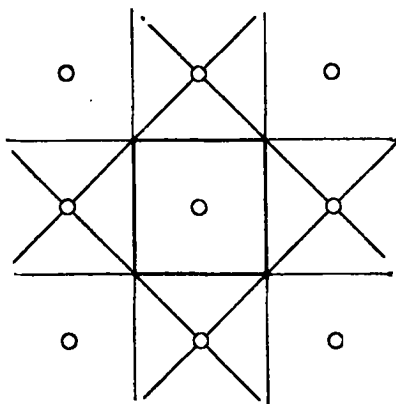
где V_0 — объем, приходящийся на один атом в конфигурационном пространстве. Следовательно, число независимых точек в $\mathbf{k}$ -пространстве равно $\frac{(2\pi)^3}{V_0} \frac{L^3}{(2\pi)^3} = N$, т. е. полному числу частиц. Таким образом, число независимых нормальных колебаний равно числу атомов в решетке.

Первая зона Бриллюэна

Первая зона Бриллюэна определяется как зона, внутри которой лежат все волновые векторы фононов. Из каждой совокупности эквивалентных векторов $\mathbf{k}$, опреде-

¹⁾ См. работу [5], стр. 148—155, а также [2], стр. 22—27.

ленной выше формулами (2.40а) и (2.40б), надо взять вектор с наименьшей длиной. Совокупность всех таких векторов оказывается симметричной относительно точки $\mathbf{k}=0$ и называется первой зоной Бриллюэна. Очевидно, что любой точки $\mathbf{k}$ -пространства можно достигнуть из подходящей точки первой зоны Бриллюэна путем смещения на соответствующий вектор обратной решетки $\mathbf{K}_n$.



Фиг. 1. Простая квадратная двумерная решетка.

Кружки соответствуют узлам решетки; жирные линии — границам первой зоны Бриллюэна; тонкие линии — перпендикуляры, проведенные через середины отрезков, соединяющих точку $\mathbf{k}=0$ с узлами решетки.

Иногда в качестве первой зоны берут иную совокупность векторов $\mathbf{k}$, эквивалентную указанной выше, например совокупность векторов внутри параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$. Эта совокупность, однако, *всегда* включает точку $\mathbf{k}=0$.

Геометрическое построение первой зоны Бриллюэна производится аналогично построению зоны Вигнера — Зейтца для прямой решетки¹⁾. Из точки $\mathbf{k}=0$ в обратной решетке проводим прямые во все ближайшие узлы решетки. Затем перпендикулярно этим прямым проводим плоскости, равноотстоящие от начала координат и от

¹⁾ См. работу [5], стр. 155—157, а также [6].

соответствующих узлов решетки. Область, ограниченная этими плоскостями, и есть первая зона Бриллюэна.

На фиг. 1 показано, как провести такое построение для простой квадратной двумерной решетки.

Условия ортогональности и нормальные колебания

Произвольное смещение узлов решетки можно разложить по нормальным колебаниям

$$\delta \mathbf{R}_l = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} q_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{l0}}, \quad (2.43a)$$

$$\mathbf{P}_l = \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} p_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{l0}}. \quad (2.43b)$$

При этом в силу вещественности $\delta \mathbf{R}_l$ и $\mathbf{P}_l$ имеем

$$\begin{aligned} p_{\mathbf{k}\lambda}^+ &= p_{-\mathbf{k}\lambda}, \\ q_{\mathbf{k}\lambda}^+ &= q_{-\mathbf{k}\lambda}, \\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} &= \mathbf{e}_{-\mathbf{k}\lambda}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Ввиду того что число атомов N очень велико, выполняется следующее условие ортогональности:

$$\sum_n e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{n0}} = N \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+\mathbf{k}_n} = N \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (2.45)$$

(последнее равенство справедливо, так как оба вектора $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ лежат в первой зоне Бриллюэна).

Далее, поскольку векторы $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$ суть решения эрмитовской задачи на собственные значения и

$$M \omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_j \mathcal{A}_{ij}^{\alpha\beta} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^{\beta} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{i0} - \mathbf{R}_{j0})}, \quad (2.39a)$$

мы имеем

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (2.46)$$

Комбинируя эти соотношения, видим, что

$$\sum_n \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{n0}} = N \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (2.47)$$

т. е. нормальные колебания действительно являются независимыми, как это и должно быть.

С помощью дисперсионного уравнения (2.39) и условий ортогональности (2.47) гамильтониан (2.35) можно привести к желаемому виду

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} p_{\mathbf{k}\lambda}^+ p_{\mathbf{k}\lambda} + \omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 q_{\mathbf{k}\lambda}^+ q_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (2.48)$$

Квантование фононного поля

Квантование фононного поля производится совершенно аналогично одномерному случаю. Будем исходить из правил перестановки для координат $\delta \mathbf{R}_i$ и сопряженных им импульсов $\mathbf{P}_i$

$$\begin{aligned} [P_{i\alpha}, \delta R_{j\beta}] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}, \\ [P_{i\alpha}, P_{j\beta}] &= 0, \quad [R_{i\alpha}, R_{j\beta}] = 0. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Используя условия ортогональности (2.47), можно показать, что соотношения (2.49) приводят к следующим правилам перестановки для новых динамических переменных $q_{\mathbf{k}\lambda}$ и $p_{\mathbf{k}\lambda}$:

$$\begin{aligned} [p_{\mathbf{k}\lambda}, q_{\mathbf{k}'\lambda'}] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \\ [p_{\mathbf{k}\lambda}, p_{\mathbf{k}'\lambda'}] &= 0, \quad [q_{\mathbf{k}\lambda}, q_{\mathbf{k}'\lambda'}] = 0. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Операторы рождения и уничтожения $a_{\mathbf{k}\lambda}^+$ и $a_{\mathbf{k}\lambda}$ вводятся соотношениями

$$\begin{aligned} p_{\mathbf{k}\lambda} &= \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2} \right)^{1/2} i (a_{\mathbf{k}\lambda}^+ - a_{-\mathbf{k}\lambda}), \\ q_{\mathbf{k}\lambda} &= \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}\lambda}} \right)^{1/2} (a_{\mathbf{k}\lambda} + a_{-\mathbf{k}\lambda}^+). \end{aligned} \quad (2.51)$$

Они подчиняются следующим правилам перестановки:

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}\lambda}, a_{\mathbf{k}'\lambda'}^+] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \\ [a_{\mathbf{k}\lambda}, a_{\mathbf{k}'\lambda'}] &= 0, \quad [a_{\mathbf{k}\lambda}^+, a_{\mathbf{k}'\lambda'}^+] = 0. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Волновые функции фононного поля можно построить таким же образом, как и в одномерном случае.

Другая форма дисперсионного уравнения

С помощью условия ортогональности можно переписать уравнение (2.39) в другой форме. Для этого сначала подставим в (2.39) выражения (2.38а) и (2.38б) для матриц $\mathcal{A}_{ij}$. Получим

$$M\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} = - \sum_{\mathbf{k}'} \mathbf{k}' (\mathbf{k}' \cdot \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) V_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_{i0} - \mathbf{R}_{j0})} + \\ + \sum_{\mathbf{k}'} \mathbf{k}' (\mathbf{k}' \cdot \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) V_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{R}_{i0} - \mathbf{R}_{j0})}. \quad (2.53)$$

Ограничение $j \neq i$ в суммах теперь уже не нужно, так как при $i=j$ суммы в (2.53) взаимно уничтожаются. Суммирование по $\mathbf{k}'$ в правой части (2.53) распространяется на все возможные значения $\mathbf{k}'$, так как это суммирование происходит от разложения потенциала $V(\mathbf{r})$ в ряд Фурье.

Используя теперь соотношение (2.45), мы получаем

$$M\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^\alpha = N \sum_{\mathbf{K}_n} \{ (k^\alpha + K_n^\alpha) (k^\beta + K_n^\beta) V_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_n} - K_n^\alpha K_n^\beta V_{\mathbf{K}_n} \} \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^\beta = \\ = N V_{\mathbf{k}} k^\alpha k^\beta \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^\beta + N \sum_{\mathbf{K}_n \neq 0} \{ V_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_n} (k^\alpha + K_n^\alpha) (k^\beta + K_n^\beta) - \\ - V_{\mathbf{K}_n} K_n^\alpha K_n^\beta \} \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^\beta. \quad (2.54)$$

Рассмотрим это дисперсионное уравнение для звуковых волн несколько более подробно. Прежде всего видно, что последний член в правой части (2.54) ответствен за поперечные колебания. Можно сказать, таким образом, что поперечные колебания связаны с периодической структурой кристалла. Чтобы убедиться в сказанном, пренебрежем полностью последним слагаемым и докажем, что при этом остаются только продольные колебания. Итак, напомним вместо (2.54)

$$N\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^\alpha = N k^\alpha (\mathbf{k} \cdot \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) V_{\mathbf{k}}. \quad (2.55)$$

Пусть единичный вектор $\hat{\mathbf{k}}$ вдоль направления распространения волны параллелен $\varepsilon_{\mathbf{k}1}$. Тогда для $\omega_{\mathbf{k}1}^2$ находим

$$M\omega_{\mathbf{k}1}^2 = N k^2 V_{\mathbf{k}}. \quad (2.56)$$

Поскольку векторы ϵ_{k_2} и ϵ_{k_3} перпендикулярны ϵ_{k_1} (а также друг другу), их скалярные произведения на вектор k (параллельный ϵ_{k_1}) равны нулю. Следовательно,

$$\begin{aligned} M\omega_{k_2}^2 \epsilon_{k_2} &= M\omega_{k_3}^2 \epsilon_{k_3} = 0, \\ \omega_{k_2}^2 &= \omega_{k_3}^2 = 0. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Правило сумм

Частоты фононов для данного направления распространения удовлетворяют простому правилу сумм, которое мы сейчас выведем. Для этого умножим равенство (2.54) скалярно на $\epsilon_{k\lambda}$ и просуммируем по всем λ . Получим

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} M\omega_{k\lambda}^2 &= NV_k \sum_{\lambda} (k \cdot \epsilon_{k\lambda})^2 + \\ &+ N \sum_{k_n \neq 0} \{V_{k+k_n} [(k+K_n) \cdot \epsilon_{k\lambda}]^2 - V_{k_n} (K_n \cdot \epsilon_{k\lambda})^2\}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Используя условие

$$\sum_{\lambda} \epsilon_{k\lambda}^{\alpha} \epsilon_{k\lambda}^{\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (2.59)$$

выражающее тот факт, что три вектора $\epsilon_{k\lambda}$ образуют ортонормированный базис, находим окончательно

$$M \sum_{\lambda} \omega_{k\lambda}^2 = NV_k k^2 + N \sum_{k_n \neq 0} \{V_{k+k_n} (k+K_n)^2 - V_{k_n} K_n^2\}, \quad (2.60)$$

что и представляет собой искомое правило сумм.

Закон дисперсии фононов в металлах

Решение уравнения (2.39) или (2.54) оказывается, вообще говоря, весьма трудным даже для металлов, где силы между ионами носят в основном центральный характер. Необходимые алгебраические выкладки оказываются далеко не тривиальными. Еще более существенно, однако, то обстоятельство, что межатомные силовые постоянные обычно весьма трудно вычислить непосредственно из «первых принципов». Один из возможных

подходов здесь существенно феноменологический. Он состоит в том, что учитывается только взаимодействие данного атома с ближайшими (или ближайшими и следующими за ними) его соседями. На первый взгляд это предположение кажется абсурдным ввиду дальнего характера кулоновских сил между ионами. Однако, как мы подробно покажем в последующих главах, электроны весьма эффективно экранируют взаимодействие между ионами, так что использование феноменологического короткодействующего потенциала взаимодействия само по себе не приводит к принципиальным трудностям.

В этом приближении теория содержит лишь некоторое ограниченное число силовых постоянных. Их значения следует выбрать так, чтобы теоретические результаты оказались в соответствии как с данными по измерению упругих констант¹⁾, так и с любой имеющейся информацией относительно спектра коротковолновых фононов (экспериментальные результаты, касающиеся этого спектра, будут обсуждаться в § 5). Таким путем удастся выяснить довольно много общих закономерностей, касающихся влияния периодичности в расположении ионов на спектр фононов [7]. Кроме того, успех или, наоборот, неудача при объяснении экспериментальных данных на основе данной феноменологической модели позволяет сделать определенные заключения относительно области действия эффективных межатомных сил. Мы еще вернемся к этому вопросу в § 5.

Другой подход, который может оказаться весьма полезным в случае простых металлов, состоит в том, что исходят непосредственно из основных уравнений теории. Силы взаимодействия между ионами и ионами и электронами при этом предполагаются чисто кулоновскими. (Некулоновскую короткодействующую часть межионного потенциала можно затем принять во внимание как возмущение.) При таком подходе сначала решается динамическая задача для ионов, взаимодействующих по за-

¹⁾ Между величинами упругих констант и поведением длинноволновых фононов существует, очевидно, тесная связь, в детали которой мы не будем здесь вдаваться. См., например, обзорную статью [7].

кону Кулона, а затем уже рассматривается реакция электронов на движение ионов. Все рассматриваемые силы являются здесь, конечно, дальнodelствующими. Ниже будут описаны основные этапы соответствующего расчета, хотя детали вычислений, касающиеся учета периодического потенциала ионов, и не будут приведены.

Закон дисперсии для кулоновской решетки

Рассмотрим решетку ионов, взаимодействующих только по закону Кулона. Для того чтобы вся система была нейтральна и стабильна, необходимо предположить также наличие компенсирующего отрицательного заряда («фона»), равномерно размазанного по решетке. Правило сумм (2.60) для такой системы приобретает особенно простой вид. Заметим прежде всего, что для кулоновского потенциала взаимодействия между ионами мы имеем

$$V_k = \frac{4\pi (Ze)^2}{k^2 L^3}, \quad (2.61)$$

где Ze — заряд отдельного иона. Подставляя теперь (2.61) в (2.60), легко находим

$$\sum_{\lambda} \omega_{k\lambda}^2 = \frac{4\pi N Z^2 e^2}{M L^3} = \Omega_p^2; \quad (2.62)$$

этот результат был впервые получен Коном¹⁾. Величина Ω_p^2 в (2.62) есть не что иное, как квадрат плазменной частоты ионов.

Общий характер закона дисперсии фононов ясен уже из равенства (2.62). В пределе больших длин волн можно говорить об одном продольном и двух поперечных колебаниях. Более того, в пределе при $k \rightarrow 0$ частоты поперечных волн стремятся к нулю, так что при $k=0$ имеется только продольная волна с частотой Ω_p . При малых k частота продольной волны имеет вид

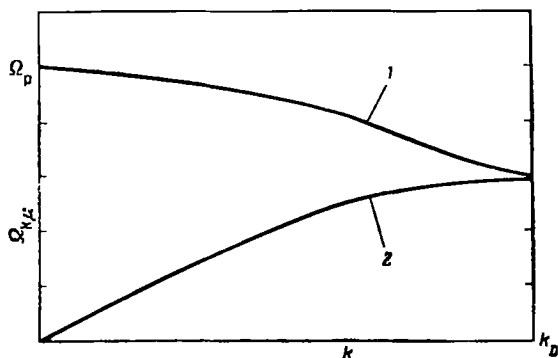
$$\omega_{k1}^2 = \Omega_p^2 - ak^2, \quad (2.63)$$

в то время как частоты поперечных волн пропорциональны k . Детальные вычисления спектра частот такой

¹⁾ Kohn, частное сообщение.

решетки были выполнены Кларком [8] и Колдуэлл-Хорсфоллом и Марадудиным [9]. Общий вид дисперсионных кривых показан на фиг. 2.

Следует подчеркнуть, что при переходе к реальному металлу частоты рассматриваемых колебаний должны измениться. Дело в том, что электроны весьма сильно



Фиг. 2. Общий вид дисперсионных кривых.

1 — продольная мода; 2 — поперечная мода.

вливают на продольные колебания ионов. При своем движении ион сопровождается экранирующим облаком электронов. В результате этого экранирования частота длинноволновых продольных колебаний меняется с Ω_p на sk . В гл. V мы покажем более или менее подробно, как это происходит.

Решетка с базисом

Рассмотрим кратко вопрос о решетке с базисом. Пусть мы имеем твердое тело, построенное из ионов двух сортов с массами M_1 и M_2 . Тогда решетку можно считать составленной из N элементарных ячеек, каждая из которых содержит по два атома. Если рассматривать только движения каждой элементарной ячейки как целого, то мы опять придем к картине, вполне аналогичной описанной выше. В частности, мы получим всего $3N$ фононов. В рассматриваемом случае, однако, имеются еще

дополнительные степени свободы, связанные с движением ионов внутри данной ячейки. Вообще говоря, здесь имеются две возможности — первая, когда ионы движутся в фазе друг с другом, и вторая — когда они движутся в противофазе.

В соответствии с этими двумя различными возможностями при каждом данном $\mathbf{k}$ мы имеем $6N$ фононных мод. Колебания, при которых ионы в данной ячейке движутся синфазно, называются *акустическими* в отличие от *оптических*, когда ионы движутся в противофазе. Интуитивно ясно, что при одном и том же векторе $\mathbf{k}$ частоты оптических колебаний будут значительно выше, чем у акустических: движение соседних ионов в противоположных направлениях может привести к заметному увеличению частоты. Оптические колебания решетки называются так потому, что в ионных кристаллах они сильно взаимодействуют с электромагнитными волнами. Последнее связано с заметным раздвижением положительных и отрицательных зарядов при таких колебаниях ионных кристаллов.

§ 3. РЕШЕТОЧНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Средняя энергия фонона

Как и все квантовые явления, квантование волн решетки оказывается существенным во всех случаях, когда характерные энергии сравнимы с энергией рассматриваемых фононов $\hbar\omega$. «Классическим» применением концепции фононного газа является вычисление вклада фононов в теплоемкость твердого тела. Этот вопрос будет кратко рассмотрен в данном параграфе. В последующих параграфах мы рассмотрим вопросы об устойчивости твердого тела при плавлении и о возможности непосредственного измерения фононного спектра в твердом теле по неупругому рассеянию нейтронов.

Уместно напомнить, что вычисление вклада фононов в теплоемкость было впервые выполнено Эйнштейном [10] и явилось одним из первых применений идеи Планка о квантовании энергии. Мы приведем здесь этот расчет, так как ряд результатов будет полезен нам в дальнейшем.

Интересуясь тепловым возбуждением фононов, мы должны вычислить среднюю энергию фонона при температуре T . Вероятность заполнения квантового состояния с энергией E дается формулой

$$W(E) = e^{-\beta E},$$

где $\beta = 1/kT$. Средняя энергия колебания с частотой ω есть

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n + 1/2) \hbar \omega e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_{\beta}, \quad (2.64)$$

где

$$z_{\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (2.65)$$

есть статистическая сумма системы. Подставляя (2.65) в (2.64), получаем

$$\langle E \rangle = \hbar \omega \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right\} = \frac{\hbar \omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta \hbar \omega}{2}. \quad (2.66)$$

Кроме того, поскольку

$$\langle E \rangle = \left\{ \langle N \rangle + \frac{1}{2} \right\} \hbar \omega,$$

для среднего числа фононов с частотой ω при температуре T мы имеем

$$\langle N \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (2.67)$$

Полная энергия системы дается формулой

$$E = \sum_{k\lambda} \hbar \omega_{k\lambda} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{k\lambda}} - 1} \right\}. \quad (2.68)$$

В общем случае вычисление суммы в формуле (2.68) затруднительно. Однако в предельных случаях высоких и низких температур получаются довольно простые результаты. Именно при высоких температурах, когда $\beta \hbar \omega \ll 1$, для среднего числа фононов с частотой ω мы получаем

$$\langle N \rangle \approx \frac{kT}{\hbar \omega}.$$

Заметим, что $\langle N \rangle \gg 1$, так что квантовые эффекты здесь оказываются несущественными. Для средней энергии нормального колебания, характеризуемого величинами k и λ , находим соответственно

$$\langle E_{k\lambda} \rangle = \kappa T \left\{ 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar \omega_{k\lambda}}{\kappa T} \right)^2 + \dots \right\}, \quad (2.69)$$

т. е. в низшем порядке по $(\beta \hbar \omega)^2$ здесь вновь получается классический результат, основанный на принципе равнораспределения. Полная энергия, очевидно, оказывается равной $3N\kappa T$, а теплоемкость $\partial E_T / \partial T$ равна $3N\kappa$, т. е. своему классическому значению.

Предельный случай низких температур

В предельном случае низких температур дело обстоит совершенно иным образом. Мы не можем определить низкотемпературную область условием $\hbar \omega_{k\lambda} \beta \gg 1$ для всех частот колебаний, так как спектр частот начинается с нуля. Однако вклад в полную энергию тех колебаний, для которых $\hbar \omega_{k\lambda}$ много больше, чем κT , будет пренебрежимо мал: из выражения (2.67) непосредственно видно, что эти колебания будут полностью «выморожены». Таким образом, при достаточно низких температурах существенный вклад будут давать только низшие частоты спектра. Для таких колебаний можно положить $\omega = sk$, где s есть скорость звука. Рассмотрим, например, область гелиевых температур (около 3°K). Здесь κT равно $1/4000$ эв, или $4 \cdot 10^{-16}$ эрг. Таким образом, существенный вклад дают те колебания, для которых $\hbar \omega \leq \kappa T = 4 \cdot 10^{-16}$ эрг. Если взять теперь $\omega = sk$ и положить $s = 2 \cdot 10^5$ см/сек, то условие $\hbar \omega \leq 1$ эквивалентно неравенству $k \leq 2 \cdot 10^6$ см $^{-1}$, или $\lambda \geq \pi \cdot 10^{-6}$ см. Существенными, следовательно, оказываются длины волн порядка сотни межатомных расстояний. Поскольку они заметно превышают радиус действия межатомных сил, можно ожидать, что мы находимся в звуковой области, в которой частота ω пропорциональна k .

Вообще говоря, закон дисперсии для звуковой волны имеет вид $\omega_{k\lambda} = s_\lambda k$. Скорость звука s_λ при данной поляризации зависит от направления k . Обозначим через

θ и φ полярные углы в k -пространстве, а через $d\Omega$ — элемент телесного угла. Разность E_T между энергией тела при $T \neq 0$ и нулевой энергией дается суммой

$$E_T = \sum_{\kappa\lambda} \frac{\hbar s_{\lambda} k}{e^{\beta \hbar s_{\lambda} k} - 1}. \quad (2.70)$$

Если объем системы L^3 и, следовательно, плотность состояний $(L/2\pi)^3$ в k -пространстве достаточно велики, то сумму в правой части (2.70) можно заменить интегралом

$$E_T = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d\Omega \int \frac{(\hbar s_{\lambda} k)^3}{e^{\beta \hbar s_{\lambda} k} - 1} dk. \quad (2.71)$$

Так как большие волновые числа все равно не дают существенного вклада в интеграл, мы можем считать, что интеграл по k берется в пределах от 0 до ∞ . Полагая теперь $x = \hbar s k / \kappa T$, имеем

$$E_T = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{(\kappa T)^4}{\hbar^3} \sum_{\lambda} \int \frac{d\Omega}{s_{\lambda}^3(\theta, \varphi)} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (2.72)$$

Интеграл по x равен $\pi^4/15$. Удобно далее ввести эффективную, или среднюю, скорость звука с помощью равенства

$$\frac{1}{s_{\text{ср}}^3} = \frac{1}{12\pi} \sum_{\lambda} \int \frac{d\Omega}{s_{\lambda}^3(\theta, \varphi)}. \quad (2.73)$$

Средняя скорость $s_{\text{ср}}$ совпадает с истинной скоростью звука, если последняя не зависит от направления распространения волны или ее поляризации. Подставляя (2.73) в (2.72), получаем

$$E_T = \frac{\pi^2}{10} \frac{L^3}{\hbar^3} \frac{(\kappa T)^4}{s_{\text{ср}}^3}. \quad (2.74)$$

Таким образом, в пределе низких температур избыточная (по сравнению с нулевой) энергия тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры. Соответственно теплоемкость тела зависит от температуры по закону T^3 . Этот вывод хорошо согласуется с данными опыта.

Модель Эйнштейна

Рассмотрим теперь две приближенные модели, предложенные соответственно Эйнштейном и Дебаем и позволяющие вычислить среднюю энергию во всем интервале температур.

Эйнштейн использовал упрощающее предположение, что все атомы колеблются с одной и той же частотой ω . Для полной энергии в этом случае получается выражение

$$E = 3N \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} \right\}. \quad (2.75)$$

Энергия E здесь стремится к своему классическому значению $3NkT$, когда температура T становится много больше температуры Эйнштейна $T_E = \hbar\omega/k$. При низких температурах избыточная (по сравнению с нулевой) энергия системы ведет себя как функция Больцмана $\exp(-\hbar\omega/kT)$. Это следует из того, что для достижения даже наинизшего возбужденного состояния системы надо сообщить ей конечную энергию $\hbar\omega$.

Модель Эйнштейна учитывает квантовомеханические эффекты и объясняет, по крайней мере качественно, уменьшение теплоемкости при низких температурах. Количественно же аппроксимация Эйнштейна приводит к хорошему согласию теории с опытом всюду, кроме области низких температур.

Модель Дебая

Мы видим, что при низких температурах $\omega_{kl} = s_\lambda k$. Дебай использовал это соотношение во всем интервале температур, предположив, кроме того, что скорость звука s постоянна, т. е. не зависит ни от поляризации, ни от направления распространения волны. Таким образом, при низких температурах, когда применима формула (2.74), аппроксимация Дебая сводится к (2.74) с $s = s_{\text{ср}}$. В промежуточной области температур она не обязана давать хорошие результаты. Однако при высоких температурах аппроксимация Дебая приводит к классическому результату. Иначе говоря, она хороша как при высоких, так и при низких температурах. Можно думать

поэтому, что она окажется не слишком грубой и в промежуточной области.

Как уже говорилось, имеется N возможных независимых значений k . Вместо того чтобы интегрировать по элементарной ячейке в обратной решетке, Дебай ввел эквивалентную сферу в k -пространстве, определив ее радиус так, чтобы число состояний внутри сферы равнялось должному числу степеней свободы. Иначе говоря, интеграл по k берется в пределах от нуля до k_D , где величина k_D определяется равенством

$$k_D^3 = \frac{(2\pi)^3 3N}{L^3 4\pi} = \frac{6\pi^2 N}{L^3}. \quad (2.76)$$

Удобно ввести дебаевскую температуру θ_D , связанную с k_D формулой

$$\hbar\omega_D = \hbar s k_D = \kappa\theta_D. \quad (2.77)$$

Таким образом, мы получаем тот же результат, что и ранее в случае низких температур, с тем лишь отличием, что теперь $s_\lambda = s$ и верхний предел интегрирования есть не бесконечность, как в формуле (2.72), а $x_0 = \hbar s k_D / \kappa T = \theta_D / T$. Поэтому вместо равенства (2.74) мы имеем

$$E_T = L^3 \frac{(\kappa T)^4}{(2\pi\hbar)^3} \frac{12\pi}{s^3} \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (2.78)$$

Выражая теперь s через θ_D , окончательно получаем

$$E_T = 9N\kappa T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (2.79)$$

Фигурирующий здесь интеграл был табулирован в зависимости от отношения θ_D/T в работе [11].

Соответствующим подбором дебаевской температуры θ_D формулу (2.79) можно согласовать с экспериментальными данными при любой температуре. Если бы дебаевская аппроксимация была точной, то определенная таким образом величина θ_D оставалась бы постоянной. Однако ввиду ряда предположений, сделанных при выводе формулы (2.79) (особенно предположения о законе

дисперсии $\omega = sk$), мы не можем ожидать точного постоянства θ_D при всех температурах, кроме, может быть, очень высоких или очень низких. Как было показано Блэкманом [12], наблюдаемые на опыте отклонения от формулы Дебая не превышают того, чего следовало ожидать согласно более точному расчету спектра колебаний решетки. Таким образом, формула (2.79), полученная в аппроксимации Дебая, точна в обоих предельных случаях высоких и низких температур и дает хорошую интерполяцию в промежуточной области.

§ 4. КРИТЕРИЙ ПЛАВЛЕНИЯ

Другой пример использования простых квантовых представлений дает нам задача о вычислении температуры плавления тела. Предположим (Линдеман [13]), что причиной плавления твердого тела является слишком большое возрастание амплитуды колебаний атомов около их положений равновесия. Таким образом, надо вычислить средний квадрат амплитуды колебаний $\langle \delta R_i^2 \rangle$ при данной температуре. Если наша гипотеза верна, то твердое тело начнет плавиться, когда величина $\langle \delta R_i^2 \rangle$ станет сравнимой с квадратом межатомного расстояния R_0 . Сравнивая расчетные значения отношения

$$\gamma = \frac{\langle \delta R_i^2 \rangle}{R_0^2} \quad (2.80)$$

для различных твердых тел, можно установить, насколько вообще верна эта идея. Согласно формуле (2.43а), мы имеем

$$\delta R_i^2 = \frac{1}{MN} \sum_{\substack{\mathbf{k}\lambda \\ \mathbf{k}'\lambda'}} q_{\mathbf{k}\lambda} q_{\mathbf{k}'\lambda'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{i0}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}. \quad (2.81)$$

При вычислении $\langle \delta R_i^2 \rangle$ нас будут интересовать только те слагаемые в правой части (2.81), которые диагональны по числам заполнения фононов $n_{\mathbf{k}}$. Другие слагаемые описывают переходы между состояниями с различными числами фононов и не дают вклада в сумму состояний.

Таким образом, удерживая только члены с $\mathbf{k}=\mathbf{k}'$, $\lambda=\lambda'$, мы получаем

$$\langle \delta R_i^2 \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \langle q_{\mathbf{k}\lambda}^+ q_{\mathbf{k}\lambda} \rangle. \quad (2.82)$$

Эта величина не зависит от положения i -го атома, как это и должно быть.

Усреднение в формуле (2.82) выполняется весьма просто. Именно

$$\begin{aligned} \langle \delta R_i^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}\lambda}} \langle (a_{\mathbf{k}\lambda} + a_{-\mathbf{k}\lambda}^+) (a_{\mathbf{k}\lambda}^+ + a_{-\mathbf{k}\lambda}) \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{MN} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}\lambda}} \left\{ \langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle + \frac{1}{2} \right\} = \frac{1}{MN} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{E_{\mathbf{k}\lambda}}{\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2}, \end{aligned} \quad (2.83)$$

где $\langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$ и $\langle E_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$ суть соответственно среднее число фононов типа $(\mathbf{k}, \lambda)$ и средняя энергия таких фононов. Таким образом, мы получаем

$$\gamma = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\langle E_{\mathbf{k}\lambda} \rangle}{MN \omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 R_0^2}. \quad (2.84)$$

При низких температурах достаточно рассмотреть только нулевые колебания. Используя приближение Дебая $\omega_{\mathbf{k}\lambda} = sk$, мы имеем

$$\begin{aligned} \gamma &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar}{2MN \omega_{\mathbf{k}\lambda} R_0^2} = \frac{3\hbar}{2MNsR_0^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} = \\ &= \frac{3}{2} \frac{\hbar}{MNsR_0^2} \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk = \frac{3}{8\pi^2} \frac{\hbar k_D^3 L^3}{MNsR_0^2}. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Принимая далее во внимание, что

$$N = \frac{k_D^3}{6\pi^2} = \frac{3}{4\pi R_0^3},$$

находим окончательно

$$\gamma \approx 0,4 \frac{\hbar k_D}{Ms} \approx 0,4 \frac{\kappa \theta_D}{Ms^2}. \quad (2.86)$$

Это выражение дает низкотемпературную оценку γ .

В области высоких температур, как мы видели в предыдущих параграфах, можно положить

$$\langle E_{кл} \rangle = \kappa T.$$

Полагая опять $\omega_{кл} = sk$, мы получаем

$$\gamma \approx 1,6 \frac{\kappa T}{Ms^2} = 1,6 \frac{\hbar^2 k_D^2}{M\theta_D^2} \kappa T. \quad (2.87)$$

Из сравнения формул (2.87) и (2.86) видно, что «классический» средний квадрат смещения превышает средний квадрат смещения, связанный с квантовыми эффектами, коль скоро $1,6 T > 0,4 \theta_D$, или $T > \theta_D/4$. (Заметим, что наше предположение о равномерном распределении энергии по степеням свободы справедливо, конечно, только если $T > \theta_D$.) Вычисление величины γ в промежуточной области температур приводится в этой главе ниже.

Таким образом, если температура плавления T_m выше дебаевской θ_D , то T_m и θ_D связаны соотношением

$$\theta_D = \left(\frac{1,6}{\gamma_m} \right)^{1/2} \left[\frac{\hbar^2}{M} \kappa T_m \left(\frac{2,4}{R_0} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (2.88)$$

Введенная здесь величина γ_m есть критическое значение γ , при котором, по предположению, начинается плавление. Равенство (2.88) можно переписать также в виде

$$\theta_D \approx C \left[\frac{\kappa T_m}{AV_0^{2/3}} \right]^{1/2}. \quad (2.89)$$

Здесь C — некоторая постоянная, A — атомный вес, $A = 6,02 \cdot 10^{23} M$, а V_0 — удельный объем $1/N$, приходящийся на один атом. Именно в этой форме соотношение между дебаевской температурой и температурой плавления было впервые получено Линдеманом [13].

В табл. 1 приведены величины T_m , θ_D и C для ряда металлов.

Из табл. 1 видно, что величина C действительно почти постоянна для щелочных и благородных металлов; для кальция она не слишком сильно отличается от этого значения. Это весьма сильный аргумент в пользу гипотезы, что плавление тела наступает при достаточно большом возрастании амплитуды колебаний атомов. Заметим также, что величина γ_m мало зависит от размеров ионного

Таблица 1

Постоянные Линдемана для ряда металлов
(по Мотту и Джонсу [3])

Постоянные Линдемана	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Ca
$T_m, ^\circ\text{K}$	459	370	355	1356	1233	1336	1033
θ_D (набл.)	400	160	100	315	215	170	230
C	115	115	116	134	140	142	131

остатка. Так, значения γ_m для Li и Au отличаются весьма мало.

Удобно переписать выражения (2.88) и (2.89) в следующем виде:

$$\theta_D = \frac{40}{\sqrt{\gamma_m}} \sqrt{\frac{T_m}{AR_s^2}}. \quad (2.90)$$

Здесь R_s — межатомное расстояние, измеренное в атомных единицах. Для натрия формула (2.90) дает

$$\gamma_m \approx \frac{1}{16}.$$

Таким образом, плавление наступает, когда среднеквадратичное смещение атома из положения равновесия составит, грубо говоря, около $1/8$ межатомного расстояния R_0 — не слишком неразумный результат. (Следует помнить, что R_0 есть радиус сферы объема V_0 , окружающей каждый атом. Таким образом, расстояние *между* атомами составляет $2 R_0$).

§ 5. РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Общие соображения

В течение последнего десятилетия изучение рассеяния нейтронов в твердых телах превратилось в мощное оружие исследования спектра колебаний решетки¹⁾. Медлен-

¹⁾ Материалы по вопросу о рассеянии нейтронов в твердых телах можно найти, в частности, в работах [14—17].

ные нейтроны, возникающие при работе реактора, представляют собой прекрасный «зонд» для исследования колебаний решетки по следующим причинам:

1. Взаимодействие нейтронов с фонами слабое.
2. Длина волны де-Бройля для нейтронов — порядка межатомных расстояний (соответственно легко наблюдать рассеяние с большой передачей импульса).
3. Энергия (почти тепловых) нейтронов достаточно низка, так что легко измерять энергию, передаваемую нейтронами фонам.

Именно это последнее обстоятельство выгодно отличает нейтроны от рентгеновских лучей, кванты которых несут энергию, огромную по сравнению с энергией фона. Рассеяние называется «упругим», если энергия рассеянного и падающего нейтронов одинаковы. Если же в процессе рассеяния происходит обмен энергией между нейтроном и решеткой, то такое рассеяние называется «неупругим». Вследствие периодической структуры решетки нейтроны могут рассеиваться когерентно, интерферируя друг с другом; такое когерентное рассеяние может быть как упругим, так и неупругим. С другой стороны, имеется большое количество факторов, нарушающих когерентность рассеяния нейтронов (например, беспорядочно распределенные различные изотопические или спиновые состояния ядер). Некогерентное рассеяние также может быть упругим и неупругим.

Опыты по рассеянию нейтронов дают следующую информацию о колебаниях решетки:

1. Измерение углового распределения нейтронов, испытавших неупругое когерентное рассеяние в результате однофонных процессов, позволяет непосредственно восстановить закон дисперсии для соответствующих фонов.

2. В кубических кристаллах поперечное сечение некогерентного однофонного неупругого рассеяния прямо пропорционально спектральной плотности $g(\omega)$ колебаний решетки; следовательно, его можно использовать для непосредственного измерения $g(\omega)$.

3. Однофонное когерентное неупругое рассеяние нейтронов позволяет исследовать также фон-фонное взаимодействие в кристаллах. Вследствие этого взаимо-

действия максимумы на интерференционной картине такого рассеяния будут уширяться и их ширину можно измерить в зависимости от температуры и от волнового числа рассматриваемых фононов.

Необходимые нам сечения рассеяния нейтронов можно вычислить с помощью двух важных предположений.

1. Взаимодействие между нейтроном и данным атомным ядром можно описать псевдопотенциалом (см. [18])

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} a \delta(\mathbf{r}), \quad (2.91)$$

где m_n — масса нейтрона, a — длина рассеяния для данного атома.

2. Можно использовать борновское приближение.

Оба предположения хорошо оправдываются на практике. Предположение 2 позволяет считать нейтрон-фононное взаимодействие слабым. Поэтому для вычисления интересующих нас сечений рассеяния можно воспользоваться стандартной теорией возмущений (второго порядка). Мы наметим здесь лишь основной ход расчета; более детальное рассмотрение можно найти, например, в работе Котари и Синджви [17].

Согласно (2.81), гамильтониан H_{int} , описывающий взаимодействие нейтронов с атомами твердого тела, можно записать в виде

$$H_{\text{int}} = \sum_i V(\mathbf{x} - \mathbf{R}_i) = \sum_{\mathbf{k}, i} \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} a_i e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{R}_i)}, \quad (2.92)$$

где $\mathbf{x}$ — радиус-вектор нейтрона, a_i — длина рассеяния для i -го атома. Рассмотрим процесс рассеяния, в котором нейтрон из состояния, описываемого плоской волной, с импульсом $\hbar\mathbf{k}_1$ переходит в состояние, также описываемое плоской волной, но с другим импульсом $\hbar\mathbf{k}_2$. Соответствующий матричный элемент дается выражением

$$\begin{aligned} H_{\text{int}}(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k}_2 | H_{\text{int}} | \mathbf{k}_1 \rangle = \int d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}} H_{\text{int}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}} = \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}, \end{aligned} \quad (2.93)$$

где

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \quad (2.94)$$

— передача импульса; мы считаем, что система заключена в ящик единичного объема. Соответственно вероятность того, что нейтрон (в единицу времени) передаст решетке импульс $\hbar \mathbf{k}$ и энергию $\hbar \omega$, есть

$$W(\mathbf{k}\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{mn} w(n) |\langle m | H_{\text{int}}(\mathbf{k}) | n \rangle|^2 \delta[\hbar\omega - (E_m - E_n)]. \quad (2.95)$$

Здесь E_n и E_m суть соответственно начальная и конечная энергии решетки, $W(n)$ — вероятность найти решетку в состоянии с энергией E_n , δ -функция выражает закон сохранения энергии, причем

$$\hbar\omega = \frac{\hbar(k_2^2 - k_1^2)}{2m_n} = E_m - E_n. \quad (2.96)$$

Принимая во внимание равенство (2.93), получаем

$$W(\mathbf{k}\omega) = \frac{8\pi^3 \hbar^2}{m_n} \sum_{mn} w(n) \left\langle m \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \right| n \right\rangle^2 \delta(\omega - \omega_{mn}), \quad (2.97)$$

где

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \quad (2.98)$$

Для случая когерентного рассеяния, когда все длины рассеяния a_i равны одной и той же величине a , выражение (2.97) можно переписать в виде

$$W(\mathbf{k}\omega) = \frac{8\pi^3 \hbar^2 a^2}{m_n} S(\mathbf{k}\omega), \quad (2.99)$$

где

$$S(\mathbf{k}\omega) = \sum_{mn} w(n) \left| \langle m | \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} | n \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{mn}). \quad (2.100)$$

Величина $S(\mathbf{k}\omega)$, как это впервые было указано Ван-Ховом [19] и Глаубером [20], дает полную информацию о пространственно-временных корреляциях между атомами в кристалле. В гл. III мы довольно подробно рассмотрим аналогичную величину для электронного газа.

Очевидно, измерение дифференциального сечения неупругого рассеяния в данный телесный угол как раз и соответствует измерению импульса и энергии, переданных решетке. Таким образом, вся информация, которую

рассеяние нейтронов может дать нам о динамике кристалла, заключается в общей формуле (2.97). Перейдем теперь к рассмотрению некоторых практически интересных случаев.

Упругое рассеяние

Рассмотрим сначала упругое рассеяние, когда $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2|$ или $E_n = E_m$. Вероятность перехода (2.97) в этом случае можно записать в виде

$$W(\mathbf{k}) = \frac{8\pi^3 \hbar^2}{m_n} \sum_n w(n) \left\langle n \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \right| n \right\rangle^2 \rho_F, \quad (2.101)$$

где ρ_F есть плотность конечных состояний, отнесенная к единице энергии и к единичному телесному углу (соответствующему рассеянию в направлении $\mathbf{k}$),

$$\rho_F = m_n \frac{k_2}{(2\pi)^3 \hbar^2}. \quad (2.102)$$

В формуле (2.101) нас интересует множитель

$$\sum_n w(n) \left| \left\langle n \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \right| n \right\rangle \right|^2. \quad (2.103)$$

Его можно переписать в виде

$$\sum_n w(n) \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0i}} \left\langle n \left| e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_i} \right| n \right\rangle \right|^2, \quad (2.104)$$

где $\delta \mathbf{R}_i$, как и раньше, есть смещение i -го атома из его положения равновесия. Характеристики колебаний решетки входят в это выражение (2.104) только через множитель $\langle n | e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_i} | n \rangle$. Оказывается, что в силу способа усреднения (по всем возможным состояниям фоонов n при данной температуре) такие средние не зависят от конкретного типа смещений [ср. (2.82)]. Следовательно, сумму (2.104) можно переписать в виде

$$\sum_n w(n) \left| \left\langle n \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \right| n \right\rangle \right|^2 = \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i0}} \right|^2 e^{-2W}, \quad (2.105)$$

где первый множитель $\left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i0}} \right|^2$ зависит от структуры твердого тела, а второй e^{-2W} содержит всю температурную зависимость. Этот последний множитель есть

не что иное, как известный фактор Дебая—Уоллера. Он имеет вид

$$e^{-2W} = \sum_n w(n) \langle n | e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_i} | n \rangle^2. \quad (2.106)$$

Рассмотрим прежде всего сумму $\left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i0}} \right|^2$, которая отражает когерентный или некогерентный характер рассеяния, а также влияние периодической структуры решетки. Представим искомую сумму в виде

$$\begin{aligned} \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i0}} \right|^2 &= \sum_{ij} a_i a_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{i0} - \mathbf{R}_{j0})} = \\ &= N \langle a^2 \rangle + \sum_{i \neq j} a_i a_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{i0} - \mathbf{R}_{j0})}, \end{aligned} \quad (2.107)$$

где

$$\langle a^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N a_i^2}{N}. \quad (2.108)$$

Предположим, что при $i \neq j$ длина рассеяния для i -го атома не зависит от соответствующей длины для j -го атома. Тогда, вводя величину

$$\langle a \rangle = \frac{\sum_i a_i}{N}, \quad (2.109)$$

мы получаем

$$\begin{aligned} \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i0}} \right|^2 &= N \langle a^2 \rangle + \langle a \rangle^2 \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{i0} - \mathbf{R}_{j0})} = \\ &= N (\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2) + \langle a \rangle^2 \left| \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i0}} \right|^2. \end{aligned} \quad (2.110)$$

Вспомним теперь, что вследствие периодичности

$$\left| \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i0}} \right|^2 = \frac{N (2\pi)^3}{V_0} \sum_n \delta(\mathbf{k} - \mathbf{K}_n), \quad (2.111)$$

так что окончательно

$$\begin{aligned} \left| \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i0}} \right|^2 &= \left\{ N (\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{N \cdot (2\pi)^3}{V_0} \langle a \rangle^2 \sum_n \delta(\mathbf{k} - \mathbf{K}_n) \right\}. \end{aligned} \quad (2.112)$$

Первый и второй члены в фигурных скобках в правой части (2.112) описывают соответственно некогерентный и когерентный процессы рассеяния.

Значение фактора Дебая—Уоллера можно найти многими способами. Самый элегантный был предложен Глаубером [20], а последний и самый простой — Липкиным [21]. Мы приведем здесь только окончательный результат

$$e^{-2W} = \sum_n w(n) |\langle n | e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_l} | n \rangle|^2 = \\ = \exp \left\{ - \sum_n w(n) \langle n | (\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_l)^2 | n \rangle \right\}. \quad (2.113)$$

Усреднение такого типа мы уже проводили в § 4 при вычислении среднеквадратичного смещения решетки. Используя полученный там результат, находим

$$e^{-2W} = \exp \left\{ - \sum_{\mathbf{k}'\lambda} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda})^2}{2NM\omega_{\mathbf{k}'\lambda}} \coth \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}'\lambda}\beta}{2} \right\}. \quad (2.114)$$

Фактор Дебая—Уоллера убывает с ростом температуры. В рамках модели Дебая ($\omega = sk$) его можно вычислить явно:

$$e^{-2W} = \exp \left\{ - 3 \frac{\hbar^2 k^2}{M\kappa\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x}{e^x - 1} \right] \right\}. \quad (2.115)$$

В предельном случае низких температур это дает

$$e^{-2W} = \exp \left(- \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \frac{3}{2\kappa\theta_D} \right), \quad (2.116)$$

а в предельном случае высоких температур имеем

$$e^{-2W} = \exp \left(- 3 \frac{\hbar^2 k^2}{M} \frac{T}{\theta_D} \frac{1}{\kappa\theta_D} \right). \quad (2.117)$$

От формулы (2.101) легко перейти к соответствующему дифференциальному сечению рассеяния, отнесенному к одному ядру и к единице телесного угла. Для этого нужно лишь разделить правую часть (2.101) на $N I_0 = N \hbar k_l / m_n$, где I_0 есть интенсивность падающего пучка

нейтронов. Таким путем находим

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{elast}}^{\text{incoher}} = \{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2\} e^{-2W} \quad (2.118)$$

и

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{elast}}^{\text{coher}} = \frac{8\pi^3}{V_0} \langle a \rangle^2 e^{-2W} \sum_n \delta(\mathbf{k} - \mathbf{K}_n). \quad (2.119)$$

Неупругое рассеяние нейтронов; однофоновые процессы

Вернемся к нашей основной формуле для вероятности перехода (2.97). Она содержит матричный элемент перехода

$$\langle m | \sum_i a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0i}} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_i} | n \rangle \quad (2.120)$$

между двумя колебательными состояниями решетки n и m . Как мы уже видели, оператор $\delta \mathbf{R}_i$ можно выразить через соответствующие операторы рождения и уничтожения фононов

$$\delta \mathbf{R}_i = \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} \left(\frac{\hbar}{2NM\omega_{\mathbf{k}'}} \right)^{1/2} (a_{\mathbf{k}'\lambda'} + a_{-\mathbf{k}'\lambda'}^+) \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{i0}}. \quad (2.121)$$

Поскольку оператор $\delta \mathbf{R}_i$, (2.121), фигурирует в экспоненте в формуле (2.118), ясно, что состояния n и m могут различаться на какое угодно число фононов (оператор $e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_i}$ эквивалентен своему разложению в степенной ряд). Мы ограничимся здесь рассмотрением однофоновых процессов, в которых состояния n и m отличаются друг от друга наличием (или отсутствием) только одного фонона. Экспериментально именно эти процессы наиболее существенны для исследования фононного спектра в твердых телах с помощью нейтронов.

Закон сохранения энергии, конечно, должен соблюдаться. Поэтому в однофоновом процессе равенство (2.96) должно выполняться для фонона с волновым вектором $\mathbf{k}'$ и энергией $\hbar\omega(\mathbf{k}')$. Кроме того, в случае когерентного рассеяния должно выполняться условие сохранения квазиимпульса

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K}_n. \quad (2.122)$$

Это соотношение обобщает результат (2.111), справедливый для упругого когерентного рассеяния. Законы сохранения определяют основные черты рассматриваемого процесса рассеяния. Это было подчеркнуто в работе Ван-Хова и Плачека [22], к которой мы и отсылаем читателя за дальнейшими деталями.

Вероятность однофононного процесса, в котором участвует фонон с волновым вектором $\mathbf{k}'$, как можно показать [20], равна

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{8\pi^3 \hbar^2}{Nm_n M} \sum_i |a_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0i}} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{0i}}|^2 \times \\ \times \sum_{nm\lambda'} w(n) |\langle m | \mathbf{k}' \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'} q_{\mathbf{k}'\lambda'} | n \rangle|^2 \times \\ \times e^{-2W\delta} \left[\hbar^2 \frac{(\mathbf{k}_1^2 - \mathbf{k}_2^2)}{2m_n} \pm \hbar\omega_{\mathbf{k}'} \right]. \quad (2.123)$$

Знаки «+» и «—» в δ -функции относятся здесь соответственно к рассеянию с поглощением и испусканием фонона. В случае когерентного рассеяния структурный фактор $\left| \sum_i a_i e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{0i}} \right|^2$ приводит к закону сохранения квазиимпульса (2.122). В случае же некогерентного рассеяния никаких ограничений на вектор $\mathbf{k}'$ не возникает. Оставшееся усреднение в формуле (2.123) выполняется весьма легко, и его предлагается провести самому читателю в качестве упражнения. В результате получится [20]

$$\left(\frac{d\sigma_1}{dk} \right)^{\text{incoher}} = \frac{\hbar}{m_n M k_1} \{ \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 \} e^{-2W} \frac{V_0}{8\pi^3} \times \\ \times \sum_{\lambda'} \int d\mathbf{k}' \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}}{\omega_{\mathbf{k}'\lambda'}} \right)^2 \left\{ \frac{N_{\mathbf{k}'\lambda'}}{N_{\mathbf{k}'\lambda'} + 1} \right\} \delta \left(\mathbf{k}_1^2 - \mathbf{k}_2^2 \pm \frac{2m_n \omega_{\mathbf{k}'\lambda'}}{\hbar} \right), \quad (2.124)$$

$$\left(\frac{d\sigma_1}{dk} \right)^{\text{coher}} = \frac{\hbar}{m_n M k_1} \left\{ \langle a \rangle^2 e^{-2W} \sum_{\lambda} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})^2}{\omega_{\mathbf{k}\lambda}} \times \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{N_{\mathbf{k}\lambda}}{N_{\mathbf{k}\lambda} + 1} \right\} \delta \left(\mathbf{k}_1^2 - \mathbf{k}_2^2 \pm \frac{2m\omega_{\mathbf{k}\lambda}}{\hbar} \right) \right\}. \quad (2.125)$$

Здесь $N_{\mathbf{k}\lambda}$ — функция распределения фононов (2.67). Множители $N_{\mathbf{k}\lambda}$ и $N_{\mathbf{k}\lambda} + 1$ отвечают соответственно поглощению и испусканию фононов.

В кристаллах кубической симметрии формулу для сечения некогерентного рассеяния можно упростить. Возможность такого упрощения связана, во-первых, с тем, что в этом случае фактор Дебая—Уоллера не зависит от направления вектора $\mathbf{k}$, и, во-вторых, с тем, что усреднение по различным направлениям поляризации под знаком интеграла производится весьма просто. В конце концов, интеграл вычисляется явно, и в результате мы получаем [22]

$$\left(\frac{d\sigma}{dk}\right)^{\text{incoher}} = \frac{\hbar^2}{2Mm_{\pi}k_0} \{ \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 \} \{ e^{-2W} \} \times \\ \times \frac{k^2}{\omega} \left\{ \frac{N(\omega)}{N(\omega) + 1} \right\} g(\omega). \quad (2.126)$$

Здесь $g(\omega)$ — спектральная плотность колебаний решетки, т. е. число нормальных колебаний, отнесенное к единичному интервалу частот.

Экспериментальные результаты

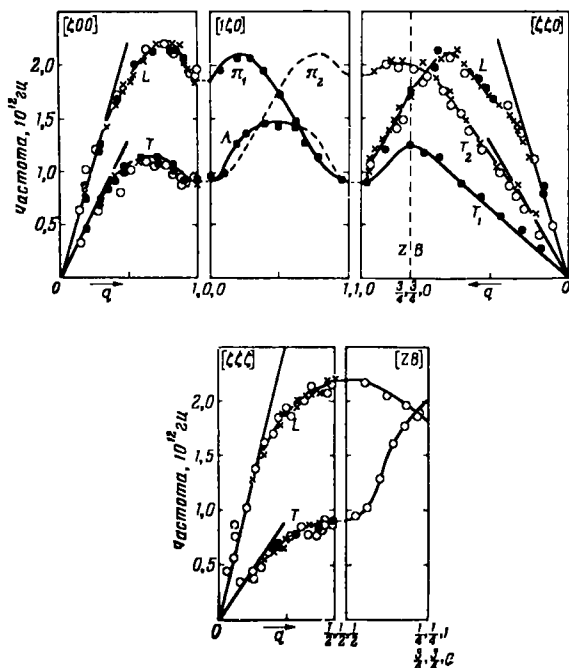
Рассмотрим теперь некоторые экспериментальные результаты, полученные при исследовании неупругого рассеяния нейтронов¹⁾. Как мы видели, угловое распределение нейтронов, когерентно рассеянных в результате однофононных процессов, состоит из дельтаобразных пиков, положения которых определяются законами сохранения. Вообще говоря, эти пики накладываются на непрерывный фон, связанный как с многофононными когерентными процессами, так и с различными процессами некогерентного рассеяния.

В настоящее время фононный спектр детально изучен уже для целого ряда твердых тел²⁾. На фиг. 3 приве-

¹⁾ Обзор экспериментальных результатов, полученных до 1959 г., см. в работе [17]. См. также сборник [23], который содержит материалы симпозиума по этому вопросу, происходившего в 1960 г. В сборнике имеются обзорные статьи, а также приводятся последние экспериментальные результаты.

²⁾ См., например, исследования фононного спектра в следующих работах: в [24, 25] — Al, в [26] — Pb, в [27] — Na.

дены дисперсионные кривые для свинца при 100°K , полученные Брокгаузом и др. [26]. Из кривых видно, что подобные эксперименты дают весьма детальную картину



Фиг. 3. Дисперсионные кривые для свинца при температуре 100°K (по Брокгаузу [26]).

Кривые построены так, чтобы показать взаимное расположение различных ветвей спектра. Прямые линии, проведенные из начала координат, указывают начальные наклоны кривых, вычисленные по упругим постоянным материала.

фононного спектра — гораздо более содержательную, нежели получалась раньше из закона дисперсии для слущая длинных волн.

Как уже отмечалось выше, эти данные можно использовать для получения некоторой информации о межатомных силах в данном твердом теле. Для этой цели следует обратиться к основному дисперсионному уравнению

для фононов (2.39). Для определенного типа колебаний, распространяющихся вдоль одной из осей симметрии кристалла, это уравнение можно переписать в виде [26]

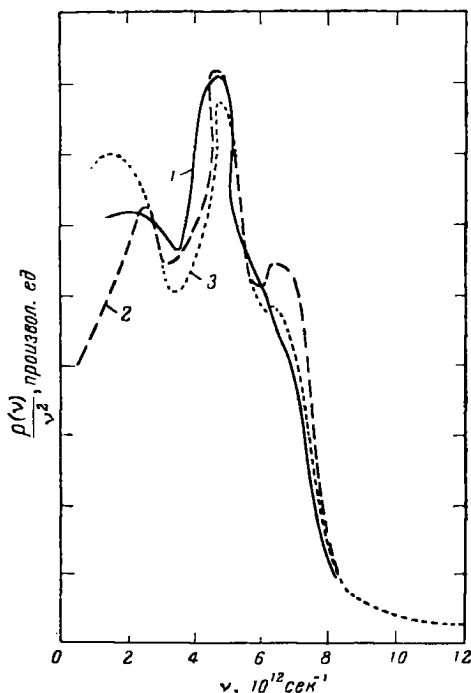
$$M\omega^2 = \sum_{n=1}^N \Phi_n \left[1 - \cos \left(\frac{n\pi q}{q_M} \right) \right]. \quad (2.127)$$

Здесь q_M есть половина расстояния до ближайшего узла обратной решетки в направлении волнового вектора фона q . Величина Φ_n есть силовая постоянная для атомных плоскостей, перпендикулярных вектору q и отстоящих друг от друга на n атомных расстояний. Пользуясь формулой (2.127) и экспериментальными данными, можно попытаться определить с помощью метода наименьших квадратов, сколь много силовых параметров Φ_n необходимо, чтобы совместить теоретическую и экспериментальную кривые. Таким путем Брокгауз и др. [26] установили, что межатомные силы в свинце носят дальнедействующий характер и иногда меняют знак. Таким образом, удовлетворить экспериментальным данным на основе простой модели (2.127) не удастся. С другой стороны, Вудсом и др. [27] было показано, что для натрия легко подогнать кривую под экспериментальные данные, учитывая взаимодействие с четырьмя или пятью ближайшими соседями. Аналогичные опыты по определению спектра фононов в германии показали, что межатомные силы там также являются дальнедействующими, и, для того чтобы удовлетворить экспериментальным данным, необходимо учитывать взаимодействие с пятью или шестью ближайшими соседями [28, 29]. Для теоретиков, интересующихся расчетом спектра колебаний, так сказать, «из первых принципов», эта область теории открывает широкое поле деятельности¹⁾.

Помимо всего прочего, Брокгаузом и др. [26] было обнаружено, что форма поверхности Ферми определенным образом отражается на спектре фононов свинца. Этот эффект, впервые предсказанный Коном [30, 31], будет рассмотрен в гл. V. Отложим также до следующего

¹⁾ Вопрос о происхождении и роли дальнедействующих сил в кристаллах типа алмаза служил предметом ряда работ К. Б. Толпыго и др. [43]. — *Прим. ред.*

параграфа рассмотрение вопроса о ширине линий на интерференционной картине рассеяния нейтронов и о той информации, которую можно получить отсюда касательно времени жизни фононов.



Фиг. 4. Сравнение результатов трех измерений фононного спектра в ванадии при комнатной температуре (300° К) (по Турберфильду и Игельштаффу [34]).

1 — кривая, полученная Стюартом и Брокгаузом [32]; 2 — Эйзенхауэром и др. [33]; 3 — по результатам работы [34].

Рассмотрим теперь некоторые опыты по некогерентному однофононному рассеянию нейтронов в кубических кристаллах. Эти опыты, как мы уже видели, позволяют непосредственно измерять спектральную плотность колебаний решетки $g(\omega)$. Опыты по измерению функции $g(\omega)$ в ванадии (где рассеяние нейтронов почти пол-

ностью некогерентное) к настоящему времени уже выполнены несколькими группами исследователей. Некоторые последние результаты исследований приведены на фиг. 4. Наличие трех пиков в спектре находится в резком противоречии с дебаевской теорией колебаний решетки. Для дебаевского спектра мы имеем

$$g_D(\omega) = \left(\frac{dn}{dk} \right) \frac{d\omega_D(k)}{dk} = \frac{\omega^2}{2\pi^2 S^2}, \quad (2.128)$$

т. е. отношение $g_D(\omega)/\omega^2$ должно быть постоянным.

Особенности в распределении частот нормальных колебаний можно обнаружить теоретически, если исходить из основного дисперсионного уравнения (2.39). Ван-Ховом [35] было показано, что функция $g(\omega)$ для кристалла имеет конечное число особенностей, связанных с периодическим расположением атомов. Частоты, соответствующие особенностям $g(\omega)$, удовлетворяют соотношениям

$$\text{grad } \omega_\lambda(k) = 0, \quad \lambda = 1, 2 \text{ или } 3. \quad (2.129)$$

Ван-Хову удалось определить также аналитический вид функции $g(\omega)$ в окрестности особенности. Заметим, что вычисление расположения особенностей доставляет нам весьма чувствительный способ проверки модели межатомных сил, принятой для данного твердого тела.

§ 6. ФОНОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

До сих пор мы ограничивались «гармоническими» членами в разложении потенциальной энергии взаимодействия между ионами, т. е. членами, квадратичными по смещениям ионов из положений равновесия. В рамках этой аппроксимации фононы представляют собой, конечно, вполне хорошо определенные элементарные возбуждения. Сейчас мы рассмотрим кратко влияние ангармонических членов в разложении потенциальной энергии, т. е. членов высшего, например третьего или четвертого, порядка по смещениям решетки¹⁾.

¹⁾ Прекрасное изложение вопроса о роли ангармонических членов и о связанных с ними эффектах можно найти, в частности, в работах [1, 14—17].

Эти ангармонические члены ответственны за ряд макроскопических явлений, например за тепловое расширение решетки и за появление линейного члена в теплоемкости при высоких температурах [1]. С микроскопической точки зрения они приводят к взаимодействию между фононами. При учете этих членов фононы уже нельзя рассматривать как вполне хорошо определенные возбуждения — они получают возможность рассеиваться друг на друге, распадаться на два и т. д. Следовательно, наличие ангармонических членов обуславливает важный механизм теплосопrotivления неметаллических твердых тел¹⁾. Более того, учет этих членов играет важную роль в интерпретации данных по однофононному неупругому когерентному рассеянию нейтронов, ибо он приводит к конечному времени жизни и к сдвигу энергии рассматриваемых фононов²⁾.

Рассмотрим, например, кубичный член в разложении потенциальной энергии. Его можно записать в виде

$$V_c = \sum_{lmn} \frac{B_{lmn}}{6} \delta R_l \delta R_m \delta R_n, \quad (2.130)$$

где B_{lmn} — тензор третьего ранга. Вводя нормальные координаты по формуле (2.43), из (2.130) мы получаем

$$V_c = \frac{1}{6} \sum_{\substack{k k' k'' \\ \mu \nu \lambda}} \frac{1}{(NM)^{3/2}} B_{lmn} \epsilon_{k\mu} \epsilon_{k'\nu} \epsilon_{k''\lambda} q_{k\mu} q_{k'\nu} q_{k''\lambda} \times \\ \times e^{ik \cdot R_0 l} e^{ik' \cdot R_0 m} e^{ik'' \cdot R_0 n}. \quad (2.131)$$

Выразим теперь, как и раньше, операторы $q_{k\mu}$ и др. через операторы рождения и уничтожения фононов. Тогда легко усмотреть, что выражение (2.131) описывает трехфононные процессы. Вследствие периодической структуры решетки имеет место закон «сохранения квазиимпульса»

$$\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' = \mathbf{K}_n. \quad (2.132)$$

¹⁾ По вопросу теплопроводности твердых тел см. книгу Р. Пайерлса [1], а также работу [36].

²⁾ Экспериментальные исследования были проведены для свинца в работе [37], а для алюминия — в работе [25]. Детальный расчет был выполнен в работе [38]; там же можно найти ссылки и на другие теоретические работы.

В справедливости равенства (2.132) легко убедиться, замечая, что величина V_c не может измениться при сдвиге всех атомов на любой вектор решетки. Кроме того, в любом процессе рассеяния должен выполняться закон сохранения энергии. Таким образом, потенциал V_c описывает процессы распада одного фонона на два или превращения двух фононов в один и т. д.

Аналогично член четвертого порядка в разложении $V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ приводит к четырехфононным процессам, в которых два фонона рассеиваются друг на друге, один фонон распадается на три или при рассеянии уничтожаются три фонона и появляется один. Опять должен выполняться закон сохранения квазиимпульса, который для четырех фононов имеет вид

$$\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' + \mathbf{k}''' = \mathbf{K}_n. \quad (2.133)$$

В общем случае без детального анализа нельзя установить, какие члены — третьего или четвертого порядка — играют более важную роль в том или ином процессе.

Пайерлс в свое время подчеркнул, что законы сохранения играют важнейшую роль в определении температурной зависимости теплопроводности изолирующих кристаллов, теплосоппротивление которых обусловлено в основном рассеянием фононов друг на друге. (Это означает, что речь идет о чистых кристаллах умеренных размеров при не очень низких температурах — так, чтобы можно было пренебречь влиянием рассеяния фононов на примесях и на границах.) Рассуждение Пайерлса состоит в следующем. Предположим, что можно пренебречь влиянием периодичности решетки в законах сохранения (2.132) и (2.133), т. е. положить $\mathbf{K}_n = 0$. В этом случае сумма волновых векторов фононов не меняется при рассеянии и полный фононный «ток»

$$\mathbf{J}_{ph} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{k} N_{\mathbf{k}\lambda} \quad (2.134)$$

также останется постоянным. Конечная величина $\mathbf{J}_{ph}$ означает, что в одном направлении движется больше фононов, чем в других, т. е. в этом направлении имеет место перенос энергии. Вообще говоря, величину $\mathbf{J}_{ph}$ в начальный момент можно считать отличной от нуля (хотя бы

просто вследствие статистических флуктуаций). Так как фонон-фононные столкновения не приводят в дальнейшем к изменению тока J_{ph} и связанного с ним потока энергии, будет иметь место перенос энергии без градиента температуры, т. е. случай бесконечно большой теплопроводности.

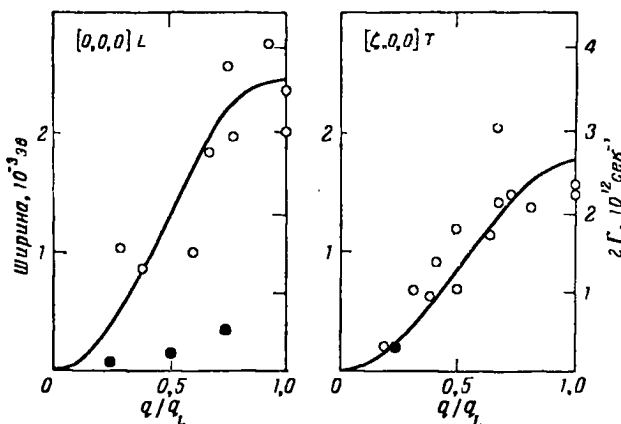
Отсюда следует, что вклад в теплосоппротивление дается только процессами рассеяния, при которых $K_n \neq 0$. Эти процессы называются процессами переброса или U -процессами (от немецкого слова Umklappprozesse, которое использовал Пайерлс в своей оригинальной работе [39]). Заметим далее, что при низких температурах ($T \ll \theta_D$) возбуждаются в основном длинноволновые фононы, волновые числа которых k заметно меньше K_0 , где K_0 — наименьшее значение K_n , фигурирующее в равенстве (2.132). В справедливости сказанного легко убедиться, если вспомнить, что K_0 — порядка обратной постоянной решетки, а длины волн тепловых фононов при $T \ll \theta_D$ — порядка нескольких сотен постоянных решетки. Простые геометрические соображения показывают, что волновое число хотя бы одного из фононов, участвующих в столкновении, должно быть сравнимо с K_0 ; соответственно частота этого фонона должна быть не меньше некоторого минимального значения $\omega_{мин}$, причем $\hbar\omega_{мин} \sim \sim \kappa\theta_D$. Поскольку $\hbar\omega_{мин} \gg \kappa T$, число таких фононов, согласно (2.67), будет пропорционально

$$\exp\left(-\frac{\hbar\omega_{мин}}{\kappa T}\right) = \exp\left(-\frac{\alpha\theta_D}{T}\right),$$

где параметр α зависит от геометрии процесса рассеяния, а также от того, какие столкновения — трех или четырех-фононные — играют главную роль. Наконец, поскольку именно такие фононы необходимы для осуществления процессов переброса и, следовательно, для появления конечного теплосоппротивления, само теплосоппротивление должно меняться с температурой как $\exp(-\alpha\theta_D/T)$. В опытах Бермана и др. [40] такая температурная зависимость была обнаружена в случаях алмаза ($\alpha=1/2,6$), твердого гелия ($\alpha=1/2,3$) и сапфира ($\alpha=1/2,1$).

Гораздо более детальную информацию о силе и характере фонон-фононного взаимодействия можно полу-

чить из опытов по неупругому рассеянию нейтронов. Как уже отмечалось, это взаимодействие ведет к сдвигу и уширению пиков в спектре рассеяния, получающихся в гармоническом приближении. Опыты, обнаружившие влияние ангармоничности, были проведены Брокгаузом и др. [37] на свинце и Ларссоном и др. [25] на алюминии. Их результаты показывают, что ширина нейтронных



Фиг. 5. Зависимость ширины пиков рассеяния нейтронов в свинце при 425° К от волнового вектора (по Коккеди [38]).

Светлые кружки соответствуют экспериментальным данным Брокгауза и др. [37], темные — результатам расчета Марадулина и Фейна [41]. Сплошной линией изображена кривая вида $\sin^2(\pi q/2q_L)$, наилучшим образом аппроксимирующая экспериментальные данные.

линий меняется с температурой почти линейно в области температур от дебаевской до точки плавления данного металла. При температуре порядка дебаевской ширина линии оказывается малой для всех рассматриваемых фононов. Это означает, что обратное время жизни фонона мало по сравнению с его энергией. Иначе говоря, фононы при этой температуре продолжают оставаться хорошо определенными элементарными возбуждениями. С другой стороны, при температурах, значительно превышающих дебаевскую, обратное время жизни коротковолновых фононов оказывается порядка их энергии, т. е.

$\hbar/\tau_{ph} \approx \hbar\omega_{ph}$. Согласно критерию, указанному в гл. I, такие фононы уже не являются хорошо определенными возбуждениями.

На фиг. 5 указаны значения ширины линии, полученные в работе [37]. Исследовался спектр рассеяния нейтронов в свинце при температуре 425° К, значительно превышающей дебаевскую (70° К). Видно, что ширина линии быстро возрастает с увеличением волнового числа (быстрее, чем соответствующая частота фонона). Таким образом, длинноволновые фононы обладают относительно большим временем жизни. Этот результат, вероятно, можно понять, если оценить область фазового пространства, в которой возможно затухание таких фононов в результате фонон-фононного взаимодействия.

Фундаментальное теоретическое исследование влияния ангармоничности на неупругое когерентное рассеяние нейтронов было выполнено Коккеди [38]¹⁾. Его расчет основан на теории возмущений и, следовательно, применим только к области температур, в которой ангармонические члены достаточно малы и фононы продолжают оставаться хорошо определенными возбуждениями. В разумной аппроксимации ширина линии оказалась пропорциональной температуре — в согласии с экспериментальными данными. Более точный расчет ширины линии затрудняется недостатком сведений о соответствующих ангармонических силовых постоянных. Марадудин и Фейн [41] предприняли попытку обойти эту трудность, используя простую модель твердого тела (в их случае — свинца). Именно, они предположили, что взаимодействие осуществляется только между ближайшими соседями, и затем попытались подобрать силовые постоянные так, чтобы удовлетворить имеющимся макроскопическим экспериментальным данным. Сравнение их результатов с данными опыта приведено на фиг. 5. Ввиду неизбежно грубого характера сделанных аппроксимаций полученное согласие по порядку величины можно считать удовлетворительным.

¹⁾ См. также цикл ранее выполненных работ М. А. Кривоглазова [44]. — *Прим. ред.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Peierls R. E., Quantum Theory of Solids, Oxford, London, 1955. (Имеется перевод: Пайерлс Р. Е., Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.)
2. Ziman J. M., Electrons and Phonons, Oxford, London, 1960. (Имеется перевод: Займан Дж., Электроны и фононы, ИЛ, 1962.)
3. Mott N. F., Jones H., The Theory of the Properties of Metals and Alloys, New York, 1958, p. 57.
4. Schiff L., Quantum Mechanics, New York, 1955. (Имеется перевод: Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1957.)
5. Brillouin L., Wave Propagation in Periodic Structures, New York, 1953, p. 147. (Имеется перевод: Бриллюэн Л., Пароди М., Распространение волн в периодических структурах, ИЛ, 1959.)
6. Zeitz F., Modern Theory of Solids, New York, 1940. (Имеется перевод: Зейтц Ф., Современная теория твердого тела. М. — Л., 1949.)
7. de Launay J., в сборнике «Solid State Physics», ed. by Seitz F. and Turnbull D., vol. 2, New York, 1956.
8. Clark C. B., Phys. Rev., **109**, 1133 (1958).
9. Coldwell-Horsfall R. A., Maradudin A. A., Journ. Math. Phys., **1**, 395 (1960).
10. Einstein A., Ann. Phys., **22**, 180, 800 (1907); **34**, 170 (1911).
11. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5th ed., Berlin, 1927.
12. Blackman M., в книге «Handbuch der Physik», Bd. VII—I, Berlin, 1955.
13. Lindemann F., Phys. Zs., **11**, 609 (1910).
14. van Hove L., Hugenholtz N., Howland L., Quantum Theory of Many-Particle Systems, New York, 1962.
15. Marshall W., Neutron Scattering, New York, 1963.
16. Shull C. G., Wollan E. D., в сборнике «Solid State Physics», ed. by Seitz F. and Turnbull D., vol. 2, New York, 1956.
17. Kothari L., Singwi K. S., в сборнике «Solid State Physics», ed. by Seitz F. and Turnbull D., vol. 8, New York, 1959.
18. Fermi E., Ricerca Sci., **7**, 13 (1936). (Имеется английский перевод в USAEC Rept. NP-2385.)
19. van Hove L., Phys. Rev., **95**, 249 (1954).
20. Glauber R. J., Phys. Rev., **98**, 1692 (1955).
21. Lipkin H. J., Ann. Phys., **9**, 332 (1960).
22. Placzek G., van Hove L., Phys. Rev., **93**, 1207 (1954).
23. «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1961.
24. Brockhouse B. N., Stewart A. T., Rev. Mod. Phys., **30**, 236 (1958).
25. Larsson K. E., Holmryd S., Dahlborg D., в сборнике «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», Vienna, 1961, p. 587.

26. Brockhouse B. N., Arase T., Caglioti G., Ras K. R., Woods A. D. B., Phys. Rev., **128**, 1099 (1962).
27. Woods A. D. B., Brockhouse B. N., March R. H., Stewart A. T., Bowers R., Phys. Rev., **128**, 1112 (1962).
28. Brockhouse B. N., Iyengar P. K., Phys. Rev., **111**, 747 (1958).
29. Ghose A., Palevsky H., Hughes D. J., Pelah I., Eisenhauer C. M., Phys. Rev., **113**, 49 (1959).
30. Kohn W., Phys. Rev. Letters, **2**, 393 (1959).
31. Woll E. J., Jr., Kohn W., Phys. Rev., **126**, 1693 (1962).
32. Stewart A. T., Brockhouse B. N., Rev. Mod. Phys., **30**, 250 (1958).
33. Eisenhauer C. M., Pelak M. I., Hughes D. J., Palevsky H., Phys. Rev., **109**, 1046 (1958).
34. Turberfield K. C., Egelstaff P. A., Phys. Rev., **127**, 1017 (1962).
35. van Hove L., Phys. Rev., **89**, 1189 (1953).
36. Carruthers P., Rev. Mod. Phys., **33**, 92 (1961).
37. Brockhouse B. N., Arase T., Gaglioti C., Sakamoto M., Sinclair R. N., Woods A. D. B., в сборнике «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», Vienna, 1961, p. 531.
38. Kokkedee J. J. J., Physica, **28**, 374 (1962).
39. Peierls R. E., Ann. Phys., (5) **3**, 1055 (1929).
40. Berman R., Simon F., Wilks J., Nature, **168**, 277 (1951).
41. Maradudin A., Fein A., Phys. Rev., **128**, 2589 (1962).
- 42*. Ансельм А. И., Введение в теорию полупроводников, М., 1963.
- 43*. Толпыго К. Б., ФТТ, **3**, 943 (1961).
- 44*. Кащев В. Н., Кривоглаз М. А., ФТТ, **3**, 1528 (1961).

Задачи

1. Применить теорему Флоке для нахождения ограничений, налагаемых на решения уравнения (2.8) условием периодичности решетки.

2. Рассмотреть одномерную модель твердого тела, в которой существенно взаимодействие только между ближайшими соседями. Показать, что закон дисперсии для звуковых волн в этом случае имеет вид

$$M\omega_k^2 = 2A_{ii} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right).$$

3. На основе критерия плавления, полученного в § 4, исследовать устойчивость твердого He⁴ в предположении, что главную роль играют продольные фононы с частотой

$\omega = sk$, причем $s = 240$ м/сек для He^4 . (Следует заметить, что результат будет применим и к He^3 , так как параметр γ зависит только от величины Ms^2 , в которую не входит масса атома.)

4. Показать, каким образом законы сохранения энергии и квазиимпульса определяют основные черты процессов однофононного неупругого рассеяния нейтронов.

5. Вывести формулы для сечений однофонного неупругого рассеяния нейтронов (2.124)—(2.126),

Электроны и плазмоны

§ 1. ЗОММЕРФЕЛЬДОВСКИЙ ГАЗ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ

Волновая функция основного состояния

Эта глава будет посвящена изучению взаимодействия между электронами в металлах. Мы воспользуемся простой моделью металла, в которой периодически распределенный заряд ионов заменен равномерно размазанным по всему кристаллу положительным компенсирующим зарядом. Такая модель «газа взаимодействующих электронов» лучше всего описывает простые металлы (например, щелочные), в которых электроны ведут себя почти как свободные, т. е. периодический потенциал может рассматриваться как малое возмущение, лишь слабо искажающее движение электронов. Возможно, что эта модель дает также неплохое приближение и для всех металлов, исключая переходные и редкоземельные; в последних двух случаях периодическое поле играет существенную роль.

Наиболее раннее (и простейшее) квантовомеханическое рассмотрение свойств газа взаимодействующих электронов принадлежит Зоммерфельду [1]. В аппроксимации Зоммерфельда взаимодействие между электронами вообще не учитывается, а многоэлектронный характер задачи принимается во внимание при распределении электронов по состояниям (плоским волнам) в соответствии с принципом Паули. Таким образом, если система заключена в куб со стороной L и на границах приняты условия периодичности, то одноэлектронные волновые функции имеют вид

$$\varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_i, \zeta_i) = \chi_i(\zeta_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i}.$$

Здесь χ_i есть спиновая часть волновой функции, а индекс α включает как направление спина, так и вектор импульса. Энергия электрона не зависит от направления спина и равна

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.1)$$

— мы принимаем во внимание только кинетическую энергию электронов. Многоэлектронная волновая функция берется просто в виде произведения одноэлектронных волновых функций

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}(x_i), \quad (3.2)$$

где x означает как пространственные, так и спиновые координаты. (Заметим, что, поскольку электроны подчиняются статистике Ферми, многоэлектронную волновую функцию следовало бы взять в виде слэтеровского детерминанта, составленного из плоских волн; соответствующие изменения будут вскоре сделаны.) Энергия всей системы равна

$$E_0 = \sum_{\alpha_i} \epsilon_{\alpha_i}.$$

Значения вектора $\mathbf{k}$ определяются периодическими граничными условиями и равны (ср. гл. II)

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n},$$

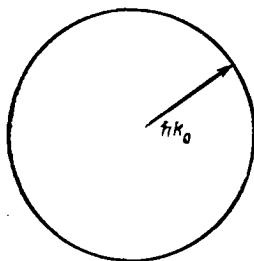
где компоненты вектора $\mathbf{n}$ суть целые числа. Следовательно, плотность узлов в $\mathbf{k}$ -пространстве (для одного направления спина) равна

$$\frac{dn_x dn_y dn_z}{d^3k} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \rho(\mathbf{k}),$$

и переход от суммирования по $\mathbf{k}$ к интегрированию в $\mathbf{k}$ -пространстве для любой функции $f(\mathbf{k})$ совершается по правилу

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int f(\mathbf{k}) d^3k.$$

Какие волновые векторы $\mathbf{k}$ должны фигурировать в волновой функции (3.2)? Согласно принципу Паули, не может быть двух электронов, характеризуемых одним и тем же набором квантовых чисел. В нашем случае это значит, что каждому значению $\mathbf{k}$ можно поставить в соответствие максимум два электрона (с противоположными спинами). Очевидно, что при $T=0$ энергия системы будет минимальна, если электроны заполнят в соответствии с принципом Паули N наименьших состояний. Таким образом, мы приходим к распределению по импульсам, представляющему собой две заполненные «сферы



Фиг. 6

Ферми» — одну для каждого направления спина, — в которых заняты все состояния с импульсами $\hbar\mathbf{k}$ вплоть до некоторого максимального импульса $\hbar k_0$ (фиг. 6). Величина k_0 определяется из условия, чтобы в занятой части пространства импульсов содержалось $N/2$ векторов (каждому из них соответствуют два занятых состояния):

$$N = \sum_{\mathbf{k}} 2 = 2 \int_0^{k_0} 4\pi k^2 dk \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{L^3 k_0^3}{3\pi^2}, \quad k_0 = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (3.3)$$

Здесь $n = N/L^3$ есть концентрация частиц в конфигурационном пространстве. Объем, приходящийся на один электрон, можно выразить через характеристический радиус r_0 :

$$V_e = \frac{1}{n} = \frac{4}{3} \pi r_0^3.$$

Удобно ввести безразмерную величину $r_s = r_0/a_0$, где $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \text{ \AA}$ есть боровский радиус. Тогда

$$k_0 r_0 = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} = 1,92, \quad k_0 = \frac{3,64}{r_s} \text{ \AA}^{-1}. \quad (3.4)$$

а максимальная энергия (энергия Ферми) дается выражением

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{3,68}{r_s^2} \text{ ридберг}. \quad (3.5)$$

Здесь $1 \text{ ридберг} = me^4/2\hbar^2 = 13,5 \text{ эв} = 2,17 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}$ (это есть потенциал ионизации атома водорода). Средняя энергия, приходящаяся на одну частицу, равна, как легко убедиться,

$$E_{\text{kin}} = \frac{\sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}}{\sum_{\mathbf{k}} 1} = \frac{3}{5} \varepsilon_F = \frac{2,21}{r_s^2} \text{ ридберг}. \quad (3.6)$$

Концентрация электронов в большинстве металлов соответствует значениям r_s в интервале

$$2 \leq r_s \leq 5,5.$$

Соответственно для k_0 и ε_F мы имеем

$$1,82 \text{ \AA}^{-1} \geq k_0 \geq 0,662 \text{ \AA}^{-1}, \quad 12,5 \text{ эв} \geq \varepsilon_F \geq 1,66 \text{ эв}.$$

Теплоемкость

При конечной температуре вероятность найти электрон с импульсом $\hbar \mathbf{k}$ и энергией $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ дается функцией распределения Ферми—Дирака

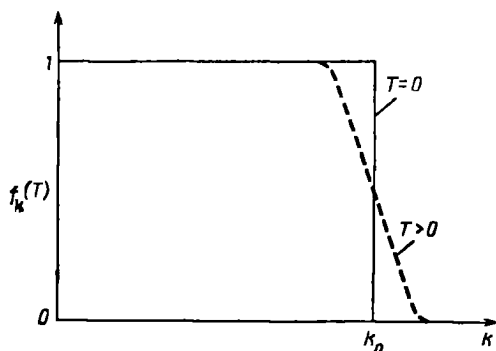
$$f_{\mathbf{k}}(T) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_0)} + 1}, \quad (3.7)$$

где $\beta = 1/\kappa T$, а μ_0 — химический потенциал, равный энергии электрона ε_F на поверхности Ферми. На фиг. 7 приведен график функции $f_{\mathbf{k}}(T)$. Из графика видно, что резкий скачок, который имела функция $f_{\mathbf{k}}(0)$ при $k = k_0$, при конечных температурах размывается. Размазка охватывает область δk около k_0 , определяемую соотношением

$$\frac{\delta k}{k_0} \approx \frac{\kappa T}{\varepsilon_F}.$$

Таким образом, можно сказать, что только доля электронов $\sim \kappa T / \epsilon_F$ принимает участие в тепловом возбуждении. Остальные электроны «выморожены» благодаря принципу Паули.

Рассмотрим теперь некоторые свойства зоммерфельдовской модели металла. Начнем с теплоемкости. Легко



Фиг. 7

показать, что электронная часть теплоемкости дается формулой (см., например, работу [2])

$$C_v = \frac{\pi^2 \kappa^2 T}{3} \frac{\rho_F(E)}{N}, \quad (3.8)$$

где $\rho_F(E)$ — плотность одночастичных состояний на поверхности Ферми, отнесенная к единице энергии. Замечая, что

$$\rho_F(E) = \left(\frac{dn}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \left[\left(\frac{dn}{d\kappa} \right) \frac{1}{\partial \varepsilon_{\kappa} / \partial \kappa} \right]_{\kappa=\kappa_0} = \frac{m \kappa_0}{\pi^2 \hbar^2}, \quad (3.9a)$$

и пользуясь формулой (3.3) для N , мы получаем

$$C_v = \frac{\pi^2 m}{\hbar^2 \kappa_0^2} \kappa^2 T. \quad (3.9b)$$

Величина κ_0 здесь определяется числом свободных электронов, которое, по предположению, приходится на один

атом данного металла. Результаты измерения C_v удобно выражать в виде отношения измеренного значения C_v

$$C_v^{\text{exp}} = \frac{\pi^2 m_e}{\hbar^2 k_0^2} \kappa^2 T \quad (3.9в)$$

к величине C_v для свободных электронов (3.9б) или, что сводится к тому же, в виде отношений масс m_e/m .

Исключая случай очень низких температур, когда решеточная теплоемкость пропорциональна T^3 , электронную часть теплоемкости твердого тела не удастся измерить обычными калориметрическими методами. При низких же температурах линейный член доминирует и ошибка при вычитании вклада решетки оказывается не слишком большой. При более высоких температурах решеточная часть теплоемкости быстро возрастает до значения $N\kappa$, где N равно числу степеней свободы решетки, в то время как электронная часть по-прежнему возрастает почти линейно вплоть до температур, намного превышающих комнатные ($\kappa T_{\text{room}}/E_0 \approx 1/80$). Другой метод измерения электронной теплоемкости, применимый к сверхпроводникам, состоит в измерении величины порогового поля, т. е. напряженности магнитного поля, как раз необходимой для разрушения сверхпроводимости. Это поле можно связать теоретически с величиной электронной теплоемкости.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 2, взяты из статьи Даунта [22].

Таблица 2

Металл	N_a	m_e/m	Металл	N_a	m_e/m
Cu	1	1,5	Al	3	1,6
Ag	1	1,0	Ga	3	0,4
Be	2	0,46	In	3	1,3
Mg	2	1,33	Tl	3	1,15
Ca	2	0,8	La	3	4,3
Zn	2	0,9	Sn	4	1,2
Cd	2	0,75	Pb	4	2,1
Hg	2	2			

Из табл. 2 видно, что модель свободных электронов при N_a равном числу валентных электронов на атом, дает хорошее приближение для всех рассмотренных металлов; соответственно их можно назвать веществами типа электронного газа. Из табл. 2 ясно, что эффективная масса m_e в этих металлах не сильно отличается от m . Это означает, что ни периодический потенциал ионов, ни взаимодействие электронов друг с другом или с фононами не оказывают существенного качественного влияния на электронную часть теплоемкости. Количественно влияние всех этих неучтенных взаимодействий действительно оказывается небольшим, и теоретикам еще предстоит понять, почему это так. Столь хорошего соответствия теории с опытом не наблюдается ни для полуметаллов типа Bi или Sb, ни для переходных металлов. В обоих этих случаях влияние периодического потенциала, по-видимому, очень велико и его следует принять во внимание с самого начала, если мы надеемся добиться согласия теории с опытом.

Спиновая восприимчивость

В качестве второго вопроса рассмотрим парамагнитную, или спиновую, восприимчивость свободного электронного газа. Следует ожидать, что в присутствии магнитного поля энергии электронов со спином, параллельным полю (спин вверх) или антипараллельным полю (спин вниз), будут различаться. Именно:

$$E_{k\uparrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu_e H,$$

$$E_{k\downarrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_e H,$$

где μ_e — магнитный момент электрона. Результирующую спиновую поляризацию p электронного газа легко вычислить, записав концентрации электронов со спинами вверх и вниз в виде

$$n_{\uparrow} = \frac{n}{2} (1 - p) = \frac{k_0^3}{6\pi^2},$$

$$n_{\downarrow} = \frac{n}{2} (1 + p) = \frac{k_0^3}{6\pi^2}$$

и разлагая затем энергию основного состояния, приходящуюся на одну частицу, в ряд по степеням отношения p/n . Последняя величина всегда мала, так как доля электронов, поляризованных под действием магнитного поля, оказывается порядка отношения $\mu_e H/\epsilon_F$. Расчет дает весьма общий результат

$$E(p) = E(0) + \alpha p^2 - p \mu_e H, \quad (3.10a)$$

где $E(0)$ есть (отнесенная к одной частице) энергия основного состояния в отсутствие поля. Из формулы (3.10a) мы получаем для числа поляризованных спинов

$$p = \frac{\mu_e H}{2\alpha}$$

и для спиновой восприимчивости на единицу объема

$$\chi_s = n \frac{\mu_e^2}{\alpha}. \quad (3.10b)$$

В аппроксимации свободных электронов рассматривается вклад в α только от кинетической энергии электронов. Легко показать, что в этом случае

$$\alpha_{\text{free}} = \frac{2}{3} \epsilon_F.$$

Таким образом, окончательно

$$\chi_s^{\text{free}} = \frac{3}{2} \frac{N \mu_e^2}{\epsilon_F}. \quad (3.11)$$

Этот результат был впервые получен Паули [3].

Спиновая восприимчивость электронов проводимости в Li и Na была непосредственно измерена Сликхтером и

Таблица 3

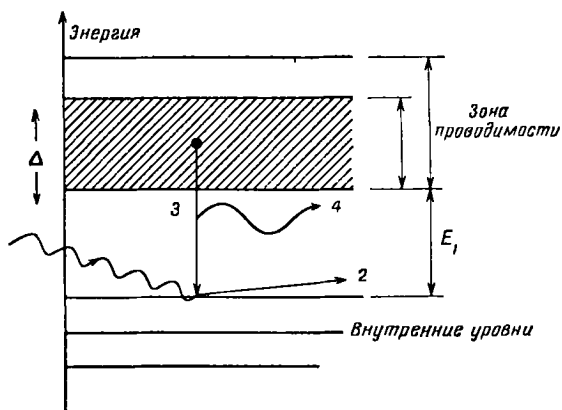
Значения χ_s

Металл	$\chi_s^{\text{free}} \cdot 10^{-6}$, ед. CGS	$\chi_s^{\text{exp}} \cdot 10^{-6}$, ед. CGS
Li	0,81	$2,08 \pm 0,1$
Na	0,64	$0,89 \pm 0,04$

Шумахером [4, 5] с помощью комбинации электронного спинового и ядерного магнитного резонансов. Сравнение их результатов с расчетом, основанным на теории свободных электронов, дано в табл. 3. Опять можно видеть, что теория свободных электронов дает правильный порядок величины χ_s .

Ширина зоны проводимости

Еще одну интересную характеристику системы представляет полная энергетическая ширина распределения Ферми $\Delta = \epsilon_F - \epsilon_0$, которая соответствует ширине зоны



Ф и г. 8. К определению ширины зоны проводимости.

1— жесткое рентгеновское излучение падает на поверхность металла; 2— из внутренней оболочки выбивается электрон; 3— электрон проводимости падает на освободившийся уровень; 4— возникает мягкое рентгеновское излучение ($E_1 \sim 50$ эв).

проводимости в металле. Ее можно измерить, выбивая электроны из внутренних оболочек и наблюдая мягкое рентгеновское излучение, возникающее при падении электронов проводимости на освободившиеся места (фиг. 8). Как видно из фиг. 8, энергии квантов излучения будут лежать между E_1 и $E_1 + \Delta$ с некоторой размазкой (фиг. 9), обусловленной в основном межэлектронным взаимодействием. С учетом поправок на

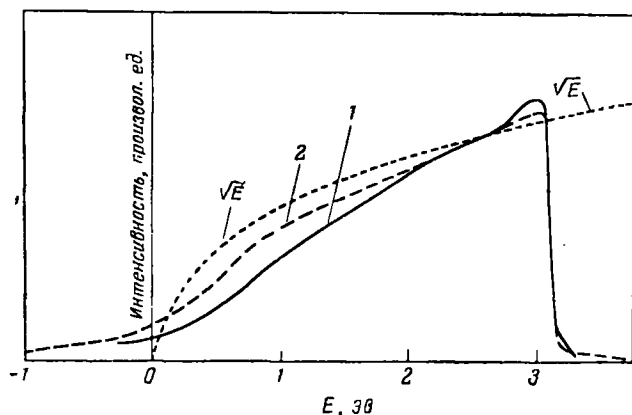
Таблица 4

Ширина зоны проводимости в некоторых металлах

Металл	Δ_{free} , эв	Δ_{exp}^1 , эв
Li	4,8	$3,7 \pm 0,5$
Na	3,2	$3,5 \pm 0,3$
Be	14,6	$13,8 \pm 1,0$
Mg	7,3	$6,2 \pm 0,3$
Al	11,9	$11,8 \pm 0,5$

¹⁾ Данные взяты из работы Скиннера [68].

указанное уширение получается весьма хорошее согласие теории с опытом, что видно из табл. 4.



Фиг. 9. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) кривые интенсивности мягкого (L_{II} , L_{III} для натрия) рентгеновского излучения (по Ландсбергу [19]).

Уточнения модели Зоммерфельда

Во всех рассмотренных нами случаях согласие между первым довольно грубым вариантом теории и экспери-

ментом могло считаться удовлетворительным. Уточнение теории следует вести в следующих направлениях:

1. Учет влияния периодической структуры решетки. При вычислении теплоемкости и спиновой восприимчивости, которые зависят только от поведения электронов в непосредственной окрестности поверхности Ферми, это можно сделать, просто введя некую эффективную массу электрона m^* , определенную (для сферической поверхности Ферми) равенством

$$\left. \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^*}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_0}{m^*},$$

где $\epsilon_{\mathbf{k}}^*$ есть одноэлектронная энергия в присутствии периодического поля решетки. Для несферической поверхности Ферми величина m^* определяется как градиент одноэлектронной энергии, усредненный по всем направлениям в $\mathbf{k}$ -пространстве¹⁾. С другой стороны, при вычислении ширины зоны проводимости надо найти, как меняется энергия связи электрона на дне зоны проводимости (ϵ_0^*) и у потолка ее [$\epsilon_{\mathbf{k}_0}^* - (\hbar^2 k_0^2 / 2m)$]. Обе эти поправки в принципе можно получить из стандартных вычислений зонной теории для каждого конкретного металла²⁾.

2. Учет влияния взаимодействия электронов друг с другом. Это взаимодействие также приводит к изменению энергии частицы с импульсом $\hbar \mathbf{k}$ в окрестности поверхности Ферми и, следовательно, влияет как на теплоемкость, так и на спиновую восприимчивость электронного газа. Влияние межэлектронного взаимодействия на ширину зоны проводимости оказывается гораздо более сложным. Меняется энергия не только электрона около

¹⁾ Точнее,

$$\frac{1}{m^*} \sim \int d\Omega \frac{1}{|\nabla \epsilon_{\mathbf{k}}|},$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла. — Прим. ред.

²⁾ Расчет влияния периодической ионной решетки на характеристики щелочных металлов, связанные со свойствами электронов в них, был выполнен недавно Хэмом [6].

поверхности Ферми, но и энергия электрона, или, скорее, дырки около дна зоны проводимости. Более того, последнее состояние вообще перестает быть хорошо определенным, ибо любой электрон с большей энергией может «упасть» в такую дырку. Именно этот эффект ответствен за уширение спектра рентгеновского излучения, упомянувшееся в предыдущем параграфе.

3. Учет влияния взаимодействия электронов с фононами. Оказывается, что этот эффект влияет на теплоемкость, но не сказывается заметным образом на спиновой восприимчивости или на ширине зоны проводимости.

Поправки первого типа отражают влияние «собственного твердого тела». Поправки второго и третьего типов связаны с заменой спектра свободных частиц спектром квазичастиц, соответствующих рассматриваемому взаимодействию.

Общий путь вычисления таких поправок состоит в следующем: сначала наилучшим возможным способом находятся «твердотельные» поправки к рассматриваемой одноэлектронной энергии. Затем сюда добавляются соответствующие поправки от межэлектронного взаимодействия, вычисленные в модели газа взаимодействующих электронов (без учета влияния периодического поля решетки). Такой способ расчета вызван, так сказать, суровой необходимостью: в настоящее время не существует удовлетворительного метода расчета, который позволил бы рассматривать влияние межэлектронного взаимодействия на свойства квазичастиц с должным учетом эффектов, обусловленных периодической структурой решетки. Иначе говоря, не существует удовлетворительного метода расчета свойств системы взаимодействующих «блоховских» электронов. По-видимому, однако, указанный выше способ не так уж плох. Дело в том, что поправки на взаимодействие электронов друг с другом связаны со всевозможными передачами импульса и поэтому влияние периодической структуры решетки как-то усредняется при вычислении их.

При рассмотрении взаимодействия электронов с фононами в простых металлах в принципе возможно учесть и влияние структуры твердого тела. Мы еще вернемся к этому вопросу в гл. V.

§ 2. ПРИБЛИЖЕНИЯ ХАРТРИ И ХАРТРИ — ФОКА

Вычисление энергии основного состояния по теории возмущений

Рассмотрим теперь влияние взаимодействия между электронами на свойства электронного газа в присутствии равномерно распределенного по всему объему компенсирующего положительного заряда («фона»). Гамильтониан такой системы дается выражением

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.12)$$

Член взаимодействия в (3.12) удобно выразить через флуктуации плотности электронного газа. Имеем

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.13)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ есть концентрация частиц в точке $\mathbf{r}$, а величины $\rho_{\mathbf{k}}$ описывают флуктуации плотности относительно среднего значения

$$\rho_0 = N$$

(мы полагаем в этом параграфе фундаментальный объем L^3 равным единице). Обращая преобразование Фурье (3.13), находим

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (3.14)$$

В виде упражнения читателю предлагается показать, что гамильтониан (3.12) можно переписать в виде

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \left(\frac{\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}}}{2} - N \right), \quad (3.15)$$

где

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi e^2}{k^2}$$

есть фурье-образ потенциала кулоновского взаимодействия.

Рассматривая электронный газ в присутствии равномерно распределенного положительного заряда, мы дол-

жны опустить член с $k=0$ в правой части (3.15). Это непосредственно следует из того, что компонента ρ_k при $k=0$ соответствует равномерно распределенному отрицательному заряду. Действие его на любой данный электрон просто компенсируется положительным зарядом фона. Последний не оказывает никакого влияния на компоненты ρ_k при $k \neq 0$. Это, однако, уже не будет иметь места, если принять во внимание реальное периодическое распределение положительных ионов решетки.

В дальнейшем окажется более удобным работать с гамильтонианом (3.15) в представлении вторичного квантования. Краткий вывод гамильтониана в этом представлении дан в приложении А. Мы имеем

$$H = \sum_{p\sigma} \varepsilon_p c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{pqk \\ \sigma\sigma'}} V_k c_{p+k, \sigma}^+ c_{q-k, \sigma'}^+ c_{q\sigma'} c_{p\sigma}, \quad (3.16)$$

где

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$$

есть энергия свободного электрона, а операторы рождения и уничтожения удовлетворяют правилам антикоммутации

$$\begin{aligned} [c_{p\sigma}, c_{p'\sigma'}]_+ &= [c_{p\sigma}^+, c_{p'\sigma'}^+]_+ = 0, \\ [c_{p\sigma}, c_{p'\sigma'}^+]_+ &= \delta_{pp'} \delta_{\sigma\sigma'}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Рассмотрим теперь в рамках приближений Хартри и Хартри—Фока энергию основного состояния и элементарные возбуждения системы с гамильтонианом (3.15). При этом мы будем придерживаться точки зрения, несколько отличной от обычно встречающейся в учебниках (см., например, прекрасное изложение в книге [2]). Вместо того чтобы рассматривать указанные аппроксимации как результаты вариационного расчета, мы получим их как первые члены ряда теории возмущений для свободного электронного газа. При таком подходе главным членом в гамильтониане считается кинетическая энергия, потенциальная же энергия рассматривается как малое возмущение. Как мы увидим ниже, такой подход хорошо оправдывается в предельном случае систем с очень высокой концентрацией электронов.

Если полностью пренебречь потенциальной энергией, то волновая функция основного состояния системы $|0\rangle$, как уже говорилось в предыдущих параграфах, будет описывать состояние с целиком заполненной сферой Ферми. В конфигурационном пространстве эта волновая функция представляет собой детерминант, составленный из плоских волн, соответствующих состояниям с наименьшими возможными импульсами, т. е. со значениями $p \leq \hbar k_0$. В представлении вторичного квантования можно определить волновую функцию основного состояния соотношениями (П.22) и (П.23) из приложения А, согласно которым

$$n_{p\sigma} = \langle 0 | c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} | 0 \rangle = \begin{cases} 1, & p \leq \hbar k_0, \\ 0, & p \geq \hbar k_0. \end{cases} \quad (3.18)$$

Энергия основного состояния системы, приходящаяся на одну частицу, в низшем (нулевом) приближении равна просто средней кинетической энергии на один электрон:

$$E_{\text{кин}} = \left(\frac{1}{N} \right) \langle 0 | \sum_{p\sigma} \epsilon_p c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} | 0 \rangle = \frac{2.21}{r_s^2} \text{ридберг}. \quad (3.19)$$

Этот результат был получен в предыдущем параграфе [ср. выражение (3.6)].

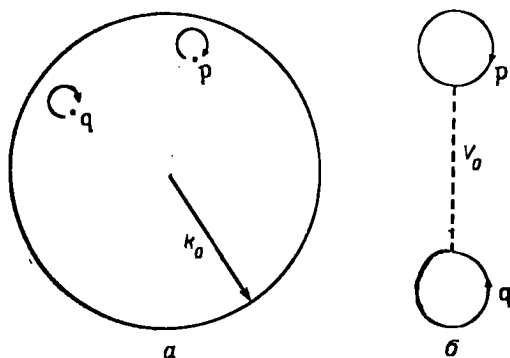
Вычислим теперь энергию основного состояния в первом приближении теории возмущений. Формально поправку первого приближения (отнесенную к одной частице) можно записать в виде

$$E_1 = \frac{1}{N} \langle 0 | \sum_{\substack{p, q, k \\ \sigma, \sigma'}} \left(\frac{V_k}{2} \right) c_{p+k, \sigma}^+ c_{q-k, \sigma'}^+ c_{q\sigma'} c_{p\sigma} | 0 \rangle. \quad (3.20)$$

Правая часть равенства (3.20) отлична от нуля для процессов, в которых уничтожаются две частицы внутри сферы Ферми, а две другие вновь возникают там, так что вся система возвращается в основное состояние. Можно указать два типа процессов.

Один из них — прямой. Рождение и уничтожение частиц в нем задается следующими парами операторов: $(c_{p+k, \sigma}^+, c_{p\sigma})$, $(c_{q-k, \sigma'}^+, c_{q\sigma'})$. Схематическая картина

этого процесса представлена на фиг. 10, а. Можно начертить также диаграмму, соответствующую этому процессу (фиг. 10, б). Здесь кружки представляют собой электронные линии с импульсом $\hbar\mathbf{k}=0$, а пунктирная линия описывает взаимодействие¹⁾. Такие процессы связаны с членами с $\mathbf{k}=0$ в гамильтониане взаимодействия. Они описывают вклад в энергию основного состояния в приближении Хартри.



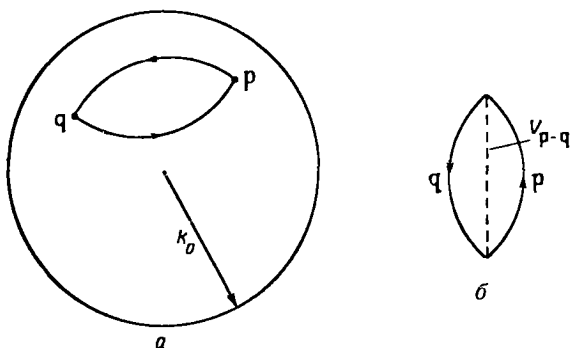
Фиг. 10

Однако, как мы только что указали, в электронном газе в присутствии равномерно размазанного положительного фона часть взаимодействия с $\mathbf{k}=0$ отсутствует. Следовательно, приближение Хартри полностью эквивалентно зоммерфельдовской модели свободных электронов. Это можно показать и другим способом, замечая, что в приближении Хартри каждый электрон движется в усредненном самосогласованном поле всех остальных частиц. Для свободного электронного газа одночастичные волновые функции суть плоские волны, поэтому самосогласованное поле создается однородным распределением отрицательного заряда. Последний, однако, компенсируется однородным фоном положительного заряда.

Другой возможный процесс — обменный. Рождение и уничтожение частицы в нем задается парами операторов:

¹⁾ В качестве вводного обзора методов квантовой теории поля в применении к задаче многих тел см. [7].

$(c_{p+k, \sigma}^+, c_{q\sigma'})$, $(c_{q-k, \sigma'}^+, c_{p\sigma})$. Очевидно, это возможно лишь при $\sigma = \sigma'$, т. е. для электронов с параллельными спинами. Диаграммы, соответствующие обменному процессу, изображены на фиг. 11. Удерживая в правой части (3.20)



Фиг. 11

только члены с $q = p + k$ и $\sigma = \sigma'$ и используя правила антикоммутации (3.17), мы получаем для энергии, приходящейся на одну частицу,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{exch}} &= \frac{1}{N} \left\langle 0 \left| \sum_{\substack{pk \\ \sigma}} \left(\frac{V_k}{2} \right) c_{p+k, \sigma}^+ c_{p\sigma}^+ c_{p+k, \sigma} c_{p\sigma} \right| 0 \right\rangle = \\
 &= -\frac{1}{N} \sum_{\substack{pk \\ \sigma}} \left(\frac{V_k}{2} \right) n_{p+k, \sigma} n_{p\sigma}.
 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Заменой переменных $k = q - p$ это выражение можно привести к виду

$$E_{\text{exch}} = -\frac{1}{N} \sum_{\substack{|p| < p_F \\ |q| < p_F}} \frac{2\pi e^2}{|p - q|^2}. \quad (3.22)$$

Дальнейшее интегрирование дает

$$E_{\text{exch}} = -\frac{0,916}{r_s} \text{ ридбег.} \quad (3.23)$$

Сравнение с вариационным расчетом

Приближения Хартри и Хартри — Фока рассматривались первоначально на основе вариационного принципа Шредингера в квантовой механике [2]. Изложим здесь этот подход в той степени, в какой это необходимо для воспроизведения результатов, полученных в предыдущем разделе.

В приближении Хартри волновая функция всей системы берется в виде произведения одноэлектронных волновых функций ψ_i :

$$\Psi = \prod_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}). \quad (3.24)$$

Можно показать, что одночастичные волновые функции ψ_{α} , минимизирующие энергию системы, должны удовлетворять уравнению Хартри

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + e^2 \sum_{\substack{\beta \\ \beta \neq \alpha}} \langle \psi_{\beta}(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (3.25)$$

Второй член в левой части (3.25) описывает среднее поле, действующее на данный электрон.

Метод является самосогласованным, если первоначально выбранные функции ψ_{α} суть собственные функции уравнения (3.25). Если это не так, то применяется способ последовательных итераций. В случае газа свободных электронов функции ψ_{α} суть плоские волны, удовлетворяющие уравнению

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (3.26)$$

Благодаря присутствию равномерно распределенного «фона» положительного заряда среднее поле, действующее на электрон, равно нулю и, следовательно, плоские волны представляют собой самосогласованные решения уравнения Хартри. Таким образом, аппроксимация Хартри, как уже отмечалось ранее, дает здесь тот же результат, что и модель свободных электронов.

Первый недостаток этой аппроксимации состоит в том, что она приводит, как мы увидим ниже на численных примерах, к совершенно неправильному значению энергии связи. Дело в том, что в данной аппроксимации взаимодействие между электронами совершенно не учитывается. Поскольку силы отталкивания отсутствуют, два электрона могут попасть точно в одно и то же место. Второй недостаток метода Хартри состоит в пренебрежении принципом Паули: волновая функция (3.24) не является антисимметричной по отношению к перестановке двух электронов.

В приближении Хартри—Фока, предложенном впервые Дираком и Фоком, вместо волновой функции (3.24) используется должным образом антисимметризованная функция. Ее (с учетом условия нормировки) можно записать в виде детерминанта Слэтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.27)$$

Вместо уравнения (3.25) одноэлектронные волновые функции должны удовлетворять теперь уравнениям Хартри—Фока

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi_\alpha(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{\beta} \langle \psi_{\beta}(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle \psi_\alpha(\mathbf{r}) - \\ - e^2 \sum_{\beta} \langle \psi_{\beta}(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_\alpha(\mathbf{r}') \rangle \psi_{\beta}(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Паралл. спины

Сравнивая их с уравнением (3.25), видим, что единственное различие состоит в появлении третьего слагаемого в левой части (3.28). Это — обменный член, обусловленный исключительно свойством антисимметричности волновой функции (3.27).

Задачу по-прежнему можно решать самосогласованным путем, беря в качестве ψ_α , ψ_β плоские волны. Поскольку они удовлетворяют уравнению (3.25), надо по-

казать лишь, что плоские волны являются также и собственными функциями обменного члена. Мы имеем

$$\begin{aligned}
 H_{\text{exch}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= -e^2 \sum_{\mathbf{k}'} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} = \\
 &\quad \text{Паралл. спины} \\
 &= -e^2 \sum_{\mathbf{k}'} \int d\mathbf{r}' \frac{e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \\
 &\quad \text{Паралл. спины} \\
 &= - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.29) \\
 &\quad \text{Паралл. спины}
 \end{aligned}$$

причем сумма по $\mathbf{k}'$ не содержит члена с $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Из выражения (3.29) видно, что плоские волны действительно являются собственными функциями обменной части гамильтониана H_{exch} . Энергия каждого электрона в приближении Хартри—Фока равна

$$\begin{aligned}
 \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = \\
 &\quad \text{Паралл. спины} \\
 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}+\mathbf{k}, \sigma}. \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

Таким образом, энергия основного состояния, приходящаяся на одну частицу, есть

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}' \\ \text{Паралл. спины}}} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \right\} \frac{1}{N} = \\
 &= \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} \text{ ридберг}, \quad (3.31)
 \end{aligned}$$

что в точности совпадает с результатами (3.19) и (3.23).

Физическая интерпретация обменной дырки и обменной энергии

Обсудим теперь более детально физический смысл приближений Хартри и Хартри—Фока. Для этой цели полезно ввести некоторые корреляционные функции.

Не зависящую от времени функцию корреляции плотностей частиц в разных точках пространства, $\rho(\mathbf{r})$, определим равенством

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle, \quad (3.32)$$

где ρ есть концентрация частиц (3.13), а Ψ_0 — точная волновая функция основного состояния системы. Мы называем функцию $\rho(\mathbf{r})$ «не зависящей от времени», так как величины $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$ и $\rho(\mathbf{r}')$ берутся здесь в один и тот же момент времени. Ниже будет введена и аналогичная функция корреляции, зависящая от времени. Если система инвариантна относительно пространственных и временных трансляций, то функция корреляции (3.32) не будет зависеть также и от $\mathbf{r}'$ (мы уже предположили, что рассматриваемая нами система обладает таким свойством). Очевидно, при бесконечном возрастании $\mathbf{r}$ корреляция в расположении частиц должна исчезать: свойства системы в достаточно удаленных друг от друга областях пространства должны быть статистически независимы. Таким образом, при достаточно большом $\mathbf{r}$ функция $\rho(\mathbf{r})$ должна стремиться к N .

Подставляя формулу (3.32) выражение (3.13), справедливое в системе точечных частиц, мы получаем

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle. \quad (3.33)$$

Координаты частиц $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$ (в смысле возможности одновременного их наблюдения) всегда коммутируют. Пользуясь свойством трансляционной инвариантности системы, можно переписать формулу (3.33) в виде

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle = \\ &= \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle = \\ &= \delta(\mathbf{r}) + (N-1) g(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Здесь

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N(N-1)} \langle \Psi_0 | \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle \quad (3.35)$$

есть бинарная функция распределения. Она определяет вероятность найти частицу внутри характеристического объема $v_0 = 1/(N-1)$, расположенного на расстоянии r от некоторой точки r_0 , при условии, что в последней уже находится другая частица. Очевидно, в отсутствие корреляции между положениями двух различных частиц функция $g(r)$ равна единице. Смысл перехода от формулы (3.33) к (3.34) состоит в том, что мы явно выделили сингулярную часть функции $p(r)$, описывающую корреляцию частицы с ней самой.

Вычислим теперь фурье-образ функции корреляции $p(r)$:

$$\begin{aligned} \int dr p(r) e^{-ik \cdot r} &= \frac{1}{N} \int dr \langle \Psi_0 | \sum_{ij} \delta(r + r_i - r_j) | \Psi_0 \rangle e^{-ik \cdot r} = \\ &= \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_{i,j} e^{-ik \cdot (r_i - r_j)} | \Psi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_i e^{ik \cdot r_i} \sum_j e^{-ik \cdot r_j} | \Psi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \rho_k^\dagger \rho_k | \Psi_0 \rangle = S(k). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Величина $S(k)$ называется форм-фактором (или структурным фактором). Она играет центральную роль при интерпретации опытов по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов. Очевидно, $S(k)$ представляет собой просто среднеквадратичную флуктуацию концентрации частиц в основном состоянии системы. Заметим далее, что среднее значение потенциальной энергии (отнесенной к одной частице), согласно формулам (3.36) и (3.15), дается выражением

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} &= \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_k \left(\frac{V_k}{2} \right) \rho_k^\dagger \rho_k - N | \Psi_0 \rangle = \\ &= \sum_k \left(\frac{V_k}{2} \right) \{ S(k) - 1 \}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Для газа невзаимодействующих частиц $S(k) = 1$. Действительно, выражение для $S(k)$ можно переписать в

виде

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} | \Psi_0 \rangle = \\ = 1 + \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_{i \neq j} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.38)$$

Если между координатами двух различных частиц нет никакой корреляции, то второй член в правой части (3.38) при $k \neq 0$ обращается в нуль и, следовательно, $S(\mathbf{k}) = 1$. Заметим, что при $k=0$ форм-фактор всегда равен N независимо от характера взаимодействия. В самом деле, $\rho_0 = N$, и это есть интеграл движения.

В представлении вторичного квантования функция $S(\mathbf{k})$ имеет вид

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \sum_{\substack{pq \\ \sigma\sigma'}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} c_{\mathbf{q}\sigma'} c_{\mathbf{p}\sigma} | \Psi_0 \rangle, \quad (3.39)$$

откуда особенно хорошо видна тесная связь между форм-фактором $S(\mathbf{k})$ и средней потенциальной энергией системы E_{int} .

Обратимся теперь к вычислению функции $S(\mathbf{k})$ и $g(\mathbf{r})$ в рамках приближений Хартри и Хартри—Фока.

В приближении Хартри, удерживая в правой части (3.39) только член с $k=0$, мы получаем

$$S_H(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{N} N(N-1) \delta_{0\mathbf{k}} = \\ = \begin{cases} N, & k=0, \\ 1, & k \neq 0. \end{cases} \quad (3.40)$$

[Множитель $N(N-1)$ возник потому, что в сумме (3.39) нет членов с $\mathbf{q}=\mathbf{p}$.] Такой результат для газа невзаимодействующих электронов можно было предвидеть с самого начала. Для функции $g(\mathbf{r})$ мы имеем, согласно (3.34) и (3.36),

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N-1} \sum_{\mathbf{k}} [S(\mathbf{k}) - 1] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.41)$$

Отсюда в приближении Хартри находим

$$g_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{N-1} \sum_{\mathbf{k}} (N-1) \delta_{0\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1, \quad (3.42a)$$

т. е. в этом приближении между электронами *нет* никакой корреляции. Если в начале координат расположен один из электронов, то вероятность найти другой электрон на расстоянии $\mathbf{r}$ от начала координат совершенно не зависит от этого расстояния.

В приближении Хартри—Фока мы получаем

$$\begin{aligned} S_{HF}(\mathbf{k}) &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle 0 \left| \sum_{\substack{\mathbf{p}\mathbf{q} \\ \sigma\sigma'}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{k},\sigma}^+ c_{\mathbf{q}-\mathbf{k},\sigma'}^+ c_{\mathbf{q},\sigma'} c_{\mathbf{p},\sigma} \right| 0 \right\rangle = \\ &= 1 + (N-1) \delta_{0\mathbf{k}} - \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{p}\mathbf{q} \\ \mathbf{k} \neq 0}} n_{\mathbf{p}+\mathbf{k},\sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} = \\ &= N \delta_{0\mathbf{k}} + \sum_{\substack{\mathbf{p}\mathbf{q} \\ \mathbf{k} \neq 0}} n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k},\sigma}). \end{aligned} \quad (3.43)$$

Последний член здесь представляет собой сумму по всем состояниям, в которых $n_{\mathbf{p},\sigma} = 1$, а $n_{\mathbf{p}+\mathbf{k},\sigma} = 0$. Ее можно найти, вычисляя объем заштрихованной области на фиг. 12. В результате получается ¹⁾

$$S_{HF}(\mathbf{k}) = \begin{cases} N \delta_{0\mathbf{k}} + \frac{3}{4} \frac{k}{k_0} - \frac{1}{16} \frac{k^3}{k_0^3}, & k < 2k_0, \\ 1, & k > 2k_0. \end{cases} \quad (3.44)$$

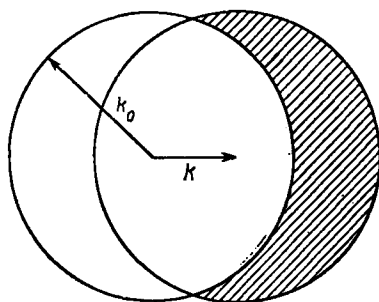
Соответственно для бинарной функции корреляции мы имеем [9]

$$\begin{aligned} g_{HF}(\mathbf{r}) &= 1 - \frac{1}{N-1} \sum_{k < 2k_0} \left[1 - \frac{3}{4} \frac{k}{k_0} + \frac{1}{16} \frac{k^3}{k_0^3} \right] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \\ &= 1 - \frac{9}{2} \left[\frac{\sin k_0 r - k_0 r \cos k_0 r}{k_0^3 r^3} \right]^2. \end{aligned} \quad (3.42b)$$

Графики функций $g_{HF}(\mathbf{r})$ и $g_H(\mathbf{r})$ приведены на фиг. 13.

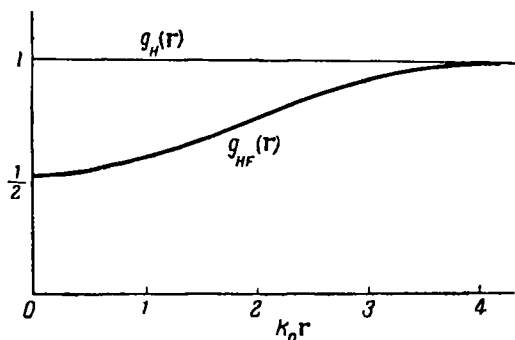
¹⁾ Детали такого расчета приведены в работе [8].

Поведение функции $g_{HF}(r)$ можно интерпретировать следующим образом. Прежде всего в аппроксимации Хартри—Фока принимается во внимание принцип Паули.



Фиг. 12

Следовательно, два электрона с одинаковыми спинами не могут находиться в одной и той же точке. Тем не менее $g_{HF}(r) = 1/2$ при $r=0$, так как мы еще не учли корреляций между электронами с антипараллельными спинами. При возрастании r от нуля функция $g_{HF}(r)$ также



Фиг. 13

растет, так как ограничения, налагаемые принципом Паули, постепенно ослабевают с расстоянием. На расстояниях, заметно превышающих длину волны электрона

на поверхности Ферми, ограничения, связанные с принципом Паули, практически перестают сказываться и $g_{HF}(\mathbf{r})$ почти совпадает с соответствующей функцией для свободного электронного газа $g_H(\mathbf{r})$. Наконец, осцилляции $g_{HF}(\mathbf{r})$ связаны с резким обрывом функции распределения электронов на поверхности Ферми. Они отражают разрыв производной $S_{HF}(\mathbf{k})$ при $k=2k_0$. Именно эта корреляция между электронами с параллельными спинами приводит к появлению обменной энергии. Поскольку мы имеем дело с силами отталкивания, любая тенденция к раздвижению электронов должна привести к понижению энергии основного состояния системы. Обменная энергия может рассматриваться как энергия, связанная со *спиновыми* корреляциями в электронном газе. Тот факт, что электроны обладают зарядами и взаимодействуют по закону Кулона, не играет никакой роли в определении поведения функции $S_{HF}(\mathbf{k})$ или $g_{HF}(\mathbf{r})$.

Появление обменной энергии можно интерпретировать и несколько иначе. Для этого заметим, что благодаря принципу Паули среднеквадратичное значение флуктуаций плотности для малых $\mathbf{k}$ уменьшается. Именно это уменьшение и приводит к понижению энергии системы.

Метод уравнений движения

Весьма поучительно воспользоваться еще одним методом определения волновой функции основного состояния и элементарных возбуждений в приближении Хартри—Фока. Этот метод состоит в решении уравнений движения для операторов, определяющих одночастичные элементарные возбуждения в системе [10—14]¹⁾. Здесь пользуются только представлением вторичного квантования. Волновая функция основного состояния Ψ_0 считается известной и ищутся операторы (обозначим их, скажем, через $O_{\mathbf{k}}^+$ и $O_{\mathbf{k}}$), которые создают или уничтожают элементарное возбуждение с импульсом $\hbar\mathbf{k}$. Эти операторы,

¹⁾ Приведенный здесь вывод близко следует работе [7], в которой можно найти ссылки и на другие работы, посвященные развитию и применению данного метода.

по определению, должны удовлетворять колебательным уравнениям движения

$$[H, O_k^+] = \hbar\omega_k O_k^+, \quad (3.45a)$$

$$[H, O_k] = -\hbar\omega_k O_k, \quad (3.45b)$$

где H — гамильтониан системы. Подействуем коммутатором $[H, O_k]$ на некоторую собственную функцию Ψ_1 , принадлежащую энергии E_1 . Поскольку $H\Psi_1 = E_1\Psi_1$, мы получим, согласно (3.45b),

$$\begin{aligned} [H, O_k] \Psi_1 &= HO_k \Psi_1 - O_k H \Psi_1 = HO_k \Psi_1 - O_k E_1 \Psi_1 = \\ &= -\hbar\omega_k O_k \Psi_1, \end{aligned}$$

т. е.

$$HO_k \Psi_1 = (E_1 - \hbar\omega_k) O_k \Psi_1.$$

Таким образом, выражение $O_k \Psi_1$ есть собственная функция гамильтониана, принадлежащая собственному значению $E_1 - \hbar\omega_k$. Иначе говоря, если уравнения (3.45a) и (3.45b) можно решить, то оператор O_k действительно уничтожает возбуждение с энергией $\hbar\omega_k$. Аналогично оператор O_k^+ рождает возбуждение с энергией $\hbar\omega_k$. Наконец, должно существовать состояние с наименьшей энергией (основное состояние), Ψ_0 , для которого

$$O_k \Psi_0 = 0. \quad (3.45в)$$

Уравнения (3.45a) — (3.45в) допускают, вообще говоря, целый ряд приближенных самосогласованных решений, определяющих Ψ_0 , O_k и ω_k с любой наперед заданной степенью точности.

Выберем теперь в качестве O_k оператор уничтожения электрона $c_{k\sigma}$. Кроме того, окажется удобным добавить в основной гамильтониан (3.16) слагаемое $-\mu N$, где μ — химический потенциал, или, что то же самое, энергия частицы на поверхности Ферми. Непосредственно применяя правила антикоммутации (3.17), находим уравнение движения для $c_{k\sigma}^+$:

$$[H - \mu N, c_{k\sigma}^+] = (\epsilon_k - \mu) c_{k\sigma}^+ + \sum_{p,q,\sigma'} V_q c_{k+q,\sigma}^+ c_{p-q,\sigma'} c_{p\sigma'}. \quad (3.45г)$$

Видно, что оператор рождения электрона связывается с «тройным» членом, действие которого состоит, вообще говоря, в порождении одного электрона и пары электрон — дырка. Этот результат является точным. Далее, можно попытаться написать уравнение движения для тройного члена. Оно будет связывать тройной член с линейным и с членом пятого порядка по операторам c^+ , c (последний член порождает электрон и две пары). Продолжая этот процесс, мы получим систему зацепляющихся уравнений, представляющую собой, очевидно, не что иное, как другой способ записи уравнения Шредингера; ее разумеется, слишком трудно решить точно. Различные приближенные способы решения этой цепочки уравнений сводятся, по существу, к разным способам обрыва ее на том или ином звене и к поискам самосогласованного решения.

В приближении Хартри—Фока в уравнениях удерживаются только линейные члены, так что из всей цепочки достаточно рассмотреть лишь написанное выше уравнение (3.45г). Мы должны теперь выделить из тройного члена в правой части (3.45г) слагаемые, которые, по существу, являются линейными. Есть два типа таких слагаемых: слагаемые с $q=0$ (спин σ' может быть произвольным), которые не дают вклада в рассматриваемом случае электронного газа, и слагаемые с $q=p-k$ (для которых σ' должно быть равно σ). В результате получаем

$$\begin{aligned}
 [H - \mu N, c_{k\sigma}^+] = & \left\{ \varepsilon_k^0 - \mu - \sum_p V_{p-k} n_{p\sigma} \right\} c_k^+ - \\
 & - \sum_p V_{p-k} \{ c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} - n_{p\sigma} \} c_k^+ + \\
 & + \sum_{\substack{pq \\ q \neq 0 \\ q \neq p-k}} V_q c_{k+q, \sigma}^+ c_{p-q, \sigma} c_{p\sigma}, \quad (3.45д)
 \end{aligned}$$

где $n_{p\sigma}$ есть среднее значение $\langle \Psi_0 | c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} | \Psi_0 \rangle$. Пренебрежем теперь вторым слагаемым в правой части (3.45д) (это эквивалентно пренебрежению флуктуациями чисел заполнения относительно их среднего значения $n_{p\sigma}$), а также отбросим и «истинно тройной» член. Тогда получим

$$[H - \mu N, c_{k\sigma}^+] = (\tilde{\varepsilon}_{k\sigma} - \mu) c_{k\sigma}^+, \quad (4.45е)$$

где

$$\tilde{\epsilon}_{k\sigma} = \epsilon_k - \sum_p V_{p-k} n_{p\sigma}. \quad (3.45ж)$$

Таким же образом получается и уравнение для оператора $c_{k\sigma}$:

$$[H - \mu N, c_{k\sigma}] = -(\tilde{\epsilon}_{k\sigma} - \mu) c_{k\sigma}. \quad (3.45з)$$

Уравнения (3.45е) и (3.45з) непосредственно определяют энергию элементарного возбуждения. Роль последнего в данном случае играет квазичастица с энергией $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}$. Можно определить также волновую функцию основного состояния Ψ_0 . Именно пусть вектор k таков, что $\tilde{\epsilon}_{k\sigma} > \mu$. Тогда из формулы (3.45в) непосредственно следует, что c_k^+ играет роль оператора рождения и

$$c_k |\Psi_0\rangle = 0, \quad \tilde{\epsilon}_{k\sigma} > \mu. \quad (3.45и)$$

С другой стороны, если $\tilde{\epsilon}_{k\sigma} < \mu$, то роль оператора рождения играет $c_{k\sigma}$ и соответственно

$$c_{k\sigma}^+ |\Psi_0\rangle = 0, \quad \tilde{\epsilon}_{k\sigma} < \mu. \quad (3.45к)$$

Чтобы удовлетворять соотношениям (3.45и) и (3.45к), волновая функция Ψ_0 должна иметь вид

$$\Psi_0 = \prod_{k\sigma} c_{k_n\sigma_n}^+ \dots c_{k_2\sigma_2}^+ c_{k_1\sigma_1}^+ |0\rangle, \quad \tilde{\epsilon}_{k\sigma} < \mu, \quad (3.45л)$$

где $|0\rangle$ есть волновая функция вакуума. Ясно, что функция (3.45л) описывает состояние с заполненной сферой Ферми; радиус сферы есть k_0 . Более того, очевидно, что

$$\mu = \tilde{\epsilon}_{k_0},$$

т. е. химический потенциал равен энергии частицы на поверхности сферы Ферми. Таким же образом можно получить уже известный нам результат для энергии основного состояния.

Рассмотренный только что способ вывода аппроксимации Хартри — Фока отнюдь не самый простой. Мы изложили его здесь, во-первых, потому, что он позволяет непосредственным образом найти энергии квазичастиц ϵ_k , и, во-вторых (что гораздо важнее), потому, что это —

сравнительно простой и в то же время довольно общий метод исследования элементарных возбуждений в твердых телах. Мы воспользуемся им в несколько измененной форме для рассмотрения электронного газа в приближении хаотических фаз как в этой главе, так и в гл. V в случае системы взаимодействующих электронов и фононов. Читатель, интересующийся дальнейшими применениями этого метода, может найти соответствующий материал в работах [7, 10—14].

Энергия связи

Чтобы получить количественное представление о точности метода Хартри — Фока, вычислим энергию связи щелочных металлов. Энергия связи определяется как разность между энергиями совокупности свободных атомов и той же совокупности атомов, объединенных в металл¹⁾. В приближении Хартри энергия связи состоит из следующих частей:

1) E_{ion} — постоянная величина, равная разности между энергией связи наиболее сильно связанного электрона проводимости (т. е. электрона на дне зоны проводимости) и энергией ионизации свободного атома;

2) средняя кинетическая энергия электронов, равная $2,21/r_s^2 (m/m_{\text{ср}}^*)$;

3) средняя энергия кулоновского взаимодействия между электронами, составляющая $1,2/r_s$ *ридберга*.

Величины E_{ion} и $m_{\text{ср}}^*$ определяются из решения одноэлектронной задачи, в которой учитывается периодический потенциал ионных остатков. Наиболее надежные расчеты такого рода были выполнены для щелочных металлов. По этой причине последними часто и ограничиваются при обсуждении вопроса об энергии связи в металлах вообще.

В приближении Хартри для полной энергии связи, приходящейся на одну частицу, получаем

$$E_H = E_{\text{ion}} + \left(\frac{2,21}{r_s^2} \right) \left(\frac{m}{m_{\text{ср}}^*} \right) + \frac{1,20}{r_s} \text{ ридберга.}$$

¹⁾ Обзор работ по вычислению энергии связи в простых металлах см. в статье [15].

Результат приближения Хартри — Фока получится, если мы добавим сюда обменную энергию (3.23)

$$E_{HF} = E_{\text{ion}} + \left(\frac{2,21}{r_s^2} \right) \left(\frac{m}{m_{\text{ср}}^*} \right) + \frac{0,284}{r_s} \text{ ридберг.}$$

Величины E_H , E_{HF} , а также экспериментально найденные значения энергии связи E_{exp} для щелочных металлов приведены в табл. 5 (за единицу принята ккал/моль).

Таблица 5

Энергия связи в щелочных металлах
(по Пайнсу [23])

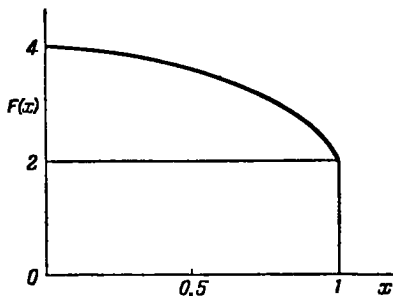
Металл	m_c/m	E_{ion}	E_H	E_{HF}	E_{exp}
Li	1,45	—87,2	74,4	—17,0	—36,5
Na	0,98	—71,3	67,6	—6,8	—26,0
K	0,93	—51,6	56,1	—4,3	—22,6
Rb	0,89	—47,6	53,4	—3,4	—18,9
Cs	0,83	—43,9	49,9	—2,9	—18,8

Заметим, что приближение Хартри — Фока по сравнению с приближением Хартри дает существенное улучшение, так как металл здесь оказывается устойчивым. Тем не менее численные значения E_{HF} весьма далеки от экспериментальных. Дело в том, что в приближении Хартри — Фока не принимается во внимание взаимное отталкивание электронов с антипараллельными спинами. Ясно, однако, что это отталкивание заставит электроны держаться подальше друг от друга и тем самым приведет к дальнейшему понижению энергии системы.

Квазичастицы

Какой характер носит движение отдельных частиц с точки зрения приближения Хартри — Фока? При движении каждого данного электрона другие электроны, обладающие тем же спином, что и данный, будут стремиться уйти с его пути. Это стремление описывается корре-

ляционной функцией $g_{HF}(\mathbf{r})$. Поэтому можно говорить об «обменной дырке» в окрестности данного электрона, т. е. об области, в которой концентрация других электронов понижена¹⁾. Таким образом, мы имеем дело не с свободным электроном, а с некоторым сложным образованием «электрон плюс связанная с ним обменная дырка». Такие «модифицированные» электроны мы будем называть *квазичастицами*.



Фиг. 14

Зависимость энергии квазичастицы от ее импульса отличается от аналогичной зависимости для свободной частицы. В приближении Хартри — Фока формула (3.30) дает

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}_{k\sigma} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}, \sigma} = \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_0}{2\pi} \left(2 + \frac{k_0^2 - k^2}{kk_0} \ln \left| \frac{k+k_0}{k-k_0} \right| \right) = \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_0}{2\pi} F\left(\frac{k}{k_0}\right).\end{aligned}\quad (3.46)$$

Вид функции $F(x)$ показан на фиг. 14.

Пользуясь формулой (3.46), можно вычислить ширину зоны проводимости

$$\Delta_{HF} = \tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_0.$$

¹⁾ Более детальное обсуждение вопроса об обменной дырке см. в работе [16].

В приближении Хартри эта величина составляет $\Delta_H = \hbar^2 k_0^2 / 2m$. В приближении Хартри — Фока мы получаем, разлагая логарифмический член в (3.46) в ряд по k/k_0 ,

$$\Delta_{HF} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \left(\frac{2}{\pi}\right) e^2 k_0 = \Delta_H + \frac{1,22}{r_s} \text{ ридберга}.$$

Добавочный член $1,22/r_s$ здесь весьма велик. Он приводит к нарушению хорошего согласия с опытом, получаемого в приближении Хартри (или в модели Зоммерфельда), как это видно из табл. 6.

Таблица 6

	Li	Na	Be	Hg	Al
$\Delta_{\text{exp. эв}}$	3,7	3,5	13,8	6,2	11,8
$\Delta_H, \text{ эв}$	4,8	3,2	14,6	7,3	11,9
$\Delta_{HF}, \text{ эв}$	8,5	7,4	20,7	13,6	20

Иной ход кривой $E(\mathbf{k})$ приводит также к изменению температурной зависимости электронной теплоемкости. Выше было показано [см. формулу (3.8)], что теплоемкость пропорциональна плотности одночастичных состояний, отнесенной к единице энергии, на поверхности Ферми. Для этой последней величины с полной общностью можно написать [ср. формулы (3.9а) и (1.11)]

$$\rho_F(\varepsilon) = \left(\frac{dn}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu} = \left[\left(\frac{dn}{d\mathbf{k}}\right) \frac{1}{(\partial \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}/\partial \mathbf{k})}\right]_{k=k_0} = \frac{k_0^2}{\pi^2} / \left(\frac{\partial \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}\right)_{k=k_0}, \quad (3.47)$$

где $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ есть энергия квазичастицы с импульсом $\mathbf{k}$, а $\mu = \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}_0}$ — энергия квазичастицы на поверхности Ферми. В приближении Хартри — Фока мы получаем, согласно (3.46),

$$\left(\frac{\partial \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}\right)_{k=k_0} = \infty,$$

т. е.

$$\rho_F(\epsilon) = 0.$$

Таким образом, здесь нельзя пользоваться простой формулой (3.8), а следует подробно рассмотреть вопрос об изменении распределения Ферми с температурой. Соответствующая выкладка была впервые проделана Бардином [17]¹⁾; его результат гласит:

$$C_v \sim \frac{T}{\ln T},$$

что ни в коей мере не согласуется с экспериментом. Точно так же оказывается, что и другие величины, зависящие от плотности состояний вблизи поверхности Ферми, например вероятности перехода, в приближении Хартри — Фока существенно меняются — и не в лучшую сторону.

Наконец, отметим трудности, возникающие при исследовании магнитных свойств электронного газа в приближении Хартри — Фока. Спиновую восприимчивость электронного газа χ_s в этом приближении легко найти с помощью формул (3.10а) и (3.10б) — просто при вычислении обменной энергии как функции p следует учесть изменение сфер Ферми для обоих направлений спина. В результате получим

$$a_{HF} = \frac{2}{3} \epsilon_F + \frac{4}{9} E_{\text{exch}}.$$

По существу, также легко учесть влияние периодического потенциала решетки на χ_s . Как уже говорилось, учет периодического потенциала сводится к изменению массы m электрона на поверхности Ферми на m^* , где

$$\frac{\hbar k_0}{m^*} = \left(\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^*}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0},$$

а $\epsilon_{\mathbf{k}}^*$ есть одноэлектронная энергия с учетом периодического поля решетки. (Для простоты мы рассматриваем

¹⁾ См. также [18].

случай сферической поверхности Ферми.) Таким образом, можно написать

$$\alpha_{HF} = \frac{2}{3} \varepsilon_F \frac{m}{m^*} + \frac{4}{9} E_{\text{exch.}}$$

Сопоставление полученных отсюда значений χ_{HF} с $\chi_{\text{free}}^* = \chi_{\text{free}}(m^*/m)$, а также с χ_s^{exp} дано в табл. 7.

Таблица 7

Значения χ

Металл	$(\frac{m^*}{m})^1$	$\chi_{\text{free}} \cdot 10^{-6}$, ед. CGS	$\chi_{\text{free}}^* \cdot 10^{-6}$, ед. CGS	$\chi_{HF}^* \cdot 10^{-6}$, ед. CGS	χ_s^{exp}
Li	1,66	0,81	1,35	12,2	$2,08 \pm 0,1$
Na	1,00	0,64	0,64	1,86	$0,89 \pm 0,04$

¹⁾ Из работы Хэма [69].

Легко понять, почему χ_s^{HF} больше, чем χ_s^{free} . Дело в том, что обменная энергия благоприятствует поляризации спинов, в то время как кинетическая энергия стремится эту поляризацию нарушить (внешнее поле, естественно, тоже способствует упорядочению спинов). Следовательно, учет обменных эффектов (в случае системы отталкивающихся частиц) приводит к увеличению χ_s .

Более того, учет обменной энергии в приближении Хартри — Фока приводит к предсказанию ферромагнетизма электронного газа умеренной плотности ($r_s = 5,5$). Чтобы убедиться в этом, сравним энергии двух состояний свободного электронного газа — с одинаковым числом спинов, направленных «вверх» и «вниз» (немагнитное состояние), и с одинаковой ориентацией всех спинов (ферромагнитное состояние). В силу принципа Паули в ферромагнитном случае энергия Ферми будет выше, чем в неферромагнитном — на упорядочение спинов требуется затратить определенную энергию. С другой стороны, мы получаем выигрыш в обменной энергии, так как в ферромагнитном случае все электроны (а не половина

их) дают вклад в нее. Численно оказывается, что если $\hbar k_0$ есть импульс Ферми в немагнитном случае, то соответствующий импульс в ферромагнитном случае будет равен $\hbar k_{\text{макс}} = 2^{1/2} \hbar k_0$ при условии, конечно, что полное число электронов в обоих случаях одно и то же. Следовательно, энергия, необходимая для упорядочения спинов, равна

$$E_{\text{kin}}(2^{1/2}k_0) - E_{\text{kin}}(k_0) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} (2^{1/2} - 1) = \frac{2,21 \cdot 0,588}{r_s^2} \text{ ридберг.}$$

С другой стороны, выигрыш в обменной энергии составляет

$$\begin{aligned} E_{\text{exch}}(2^{1/2}k_0) - E_{\text{exch}}(k_0) &= -\frac{0,916}{r_s} (2^{1/2} - 1) = \\ &= -\frac{0,916 \cdot 0,26}{r_s} \text{ ридберг.} \end{aligned}$$

Таким образом, полная разность в энергии есть

$$\Delta_{\text{ferr}} = \frac{1,30}{r_s^2} - \frac{0,238}{r_s} \text{ ридберг.}$$

Это выражение обращается в нуль при $r_s = r_s^0 = 5,46$. Следовательно, при $r_s > r_s^0$ величина Δ_{ferr} отрицательна, и система электронов должна быть ферромагнитной. Этот вывод, однако, несколько наивен, ибо мы полностью пренебрегли корреляцией между электронами с антипараллельными спинами, которая может привести к дальнейшему понижению энергии системы. Эта корреляция противодействует ферромагнитному упорядочению спинов, так как в ферромагнитном состоянии электронов с антипараллельными спинами нет и, следовательно, их вклад в энергию основного состояния *отсутствует*. Фактически корреляция между электронами с противоположными спинами оказывается весьма сильной — настолько, что электронный газ ни при какой концентрации не может стать ферромагнитным [8, 20].

Итак, свойства квазичастиц, найденные в приближении Хартри — Фока, расходятся с известными экспериментальными данными. Особенно это относится к плотности состояний (на единицу энергии) на поверхности Ферми. Можно убедиться, что логарифмическая расходи-

мость в формуле (3.47) непосредственно связана с дальнедействующим характером кулоновских сил. Если вместо кулоновского потенциала взаимодействия ввести эффективный экранированный потенциал с радиусом экранирования порядка β^{-1} , то логарифмическая особенность в формуле типа (3.47) исчезает [при $k \approx k_0$ член $\ln(k+k_0)/(k-k_0)$ заменяется на $\ln(k+k_0)/\beta$]. Этот прием был предложен некоторое время назад Ландсбергом [19] в связи с его расчетами «хвоста» мягкого рентгеновского излучения в натрии. (Мы уже отмечали, что наличие этого «хвоста» связано с размазкой дна зоны проводимости вследствие электрон-электронного взаимодействия.) Точно так же Вольфарт [18] показал, что введение экранированного потенциала снимает трудности при вычислении электронной части теплоемкости, и вообще если выбрать радиус экранирования порядка расстояния между частицами, то для всех рассмотренных нами эффектов получаются результаты, находящиеся в разумном соответствии с экспериментальными данными¹⁾. С другой стороны, однако, введение такого экранирования привело бы к резкому уменьшению обменной энергии E_{HF} , так что само существование щелочного металла оказалось бы — в рамках приближения Хартри — Фока — энергетически невыгодным. Таким образом, введение эмпирического радиуса экранирования само по себе не может привести к последовательной теории металлов, ибо оно неизбежно дает неправильные результаты для энергии связи.

§ 3. КОРРЕЛЯЦИЯ И КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ; ВВОДНЫЙ ОБЗОР

Трудности, возникающие во втором порядке теории возмущений

Попробуем теперь уточнить расчет энергии основного состояния по сравнению с приближением Хартри — Фока. Иначе говоря, поставим задачу о вычислении корре-

¹⁾ Обзор работ, сделанных на основе этой теории вплоть до 1955 г., см. в статье [23].

ляционной энергии свободного электронного газа. Последняя определяется как разность между энергией основного состояния, найденной в приближении Хартри — Фока (3.34), и ее же значением, вычисленным любым другим, более точным способом. Это определение связано с тем, что в методе Хартри — Фока принимаются во внимание только случайные корреляции, связанные с принципом Паули; корреляции же в расположении частиц, обусловленные их взаимодействием, совершенно не учитываются. В любом более точном расчете эти последние корреляции должны быть приняты во внимание.

Первое, что можно было бы попытаться сделать, — это вычислить следующий член ряда теории возмущений для энергии основного состояния. Поскольку приближение Хартри — Фока соответствует первому порядку теории возмущений, нам предстоит вычислить член второго порядка.

Во втором порядке стандартной теории возмущений имеем

$$E_2 = - \sum_n \frac{|\langle H_{\text{int}} | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (3.48)$$

где

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p} \mathbf{q} \mathbf{k} \\ \sigma \sigma'}} V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{\mathbf{q}+\mathbf{k}, \sigma'}^+ c_{\mathbf{q} \sigma'} c_{\mathbf{p} \sigma}. \quad (3.49)$$

Какие состояния n теперь дают вклад в сумму (3.48) и как ее вычислить?

Типичный акт рассеяния, описываемый гамильтонианом (3.49), состоит в следующем: электроны, находящиеся, скажем, в состояниях $\mathbf{p}$ и $-\mathbf{q}$, переходят соответственно в состояния $\mathbf{p}+\mathbf{k}$ и $-\mathbf{q}-\mathbf{k}$. Вследствие принципа Паули состояния $\mathbf{p}$ и $-\mathbf{q}$ должны находиться внутри сферы Ферми, а состояния $\mathbf{p}+\mathbf{k}$ и $-\mathbf{q}-\mathbf{k}$ — вне ее. Матричный элемент такого перехода (если он возможен) просто равен

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi e^2}{k^2}.$$

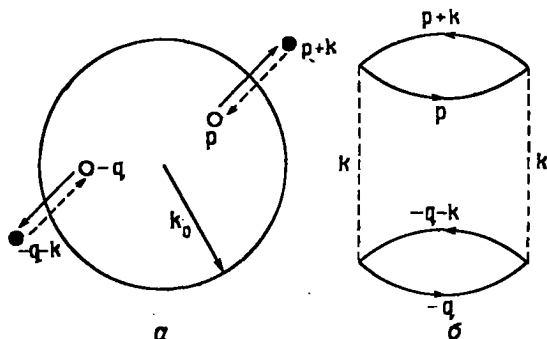
Соответствующая энергия возбуждения составляет

$$E_{\mathbf{p} \mathbf{q}}(\mathbf{k}) = \frac{(\mathbf{p}+\mathbf{k})^2}{2m} + \frac{(-\mathbf{q}-\mathbf{k})^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{q}^2}{2m} = \frac{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{q} + \mathbf{k})}{m}.$$

Запишем теперь выражение для E_2 в следующем виде:

$$E_2 = - \sum_n \frac{\langle 0 | H_{\text{Int}} | n \rangle \langle n | H_{\text{Int}} | 0 \rangle}{E_n - E_0}.$$

Отсюда явствует, что, попав в возбужденное состояние n , характеризующее наличием электронов в состояниях $p+k$ и $-q-k$ и дырок в состояниях p , $-q$, мы должны еще раз использовать оператор H_{Int} , чтобы вернуться в основное состояние. Этот возврат может осуществляться



Фиг. 15

путем двух различных процессов, которым соответствуют различные вклады в энергию основного состояния.

Первый процесс «прямой». Здесь возврат системы в основное состояние происходит точно таким же образом, как она была возбуждена; соответствующий матричный элемент равен V_k . Схема и диаграмма прямого процесса изображены на фиг. 15. Электроны, находящиеся первоначально в состояниях p и $-q$, в результате взаимодействия друг с другом «выбиваются» из сферы Ферми в состояния $p+k$ и $-q-k$ (этот процесс изображен сплошными стрелками на фиг. 15, а). Затем в результате повторного взаимодействия друг с другом они возвращаются обратно в свои первоначальные состояния (пунктирные стрелки на фиг. 15, а). Диаграмма, описывающая этот процесс, изображена на фиг. 15, б. Сплошные линии соответствуют электронам и дыркам с произ-

вольными импульсами, а пунктирные линии описывают взаимодействие с передачей импульса $\hbar\mathbf{k}$.

Вклад прямых процессов в E_2 дается формулой

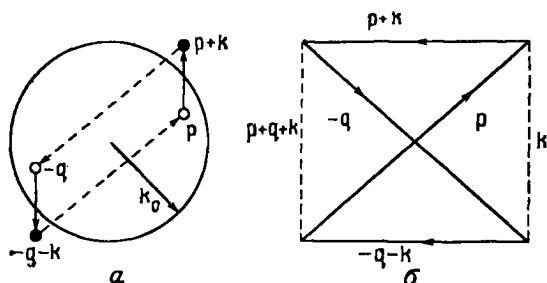
$$E_2^{(a)} = -4 \sum_{\mathbf{p}\mathbf{q}\mathbf{k}} \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^2 \frac{m}{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{q} + \mathbf{k})} \times \\ \times n_{\mathbf{p}} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}) n_{\mathbf{q}} (1 - n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}). \quad (3.50)$$

Ограничения, налагаемые принципом Паули на промежуточные состояния n , фигурирующие в (3.50), отражены с помощью функций распределения

$$n_{\mathbf{p}} = \begin{cases} 0, & |\mathbf{p}| > k_0, \\ 1, & |\mathbf{p}| < k_0; \end{cases}$$

множитель 4 учитывает суммирование со спинами.

Второй процесс «обменный». Здесь электроны из состояний $\mathbf{p} + \mathbf{k}$ и $-\mathbf{q} - \mathbf{k}$ переходят соответственно в



Фиг. 16

состояния $-\mathbf{q}$ и $\mathbf{p}$. Соответствующий матричный элемент равен

$$-V_{\mathbf{p}+\mathbf{q}+\mathbf{k}} = -\frac{4\pi e^2}{(\mathbf{p} + \mathbf{q} + \mathbf{k})^2}.$$

Знак минус связан с изменением порядка следования операторов рождения и уничтожения. Заметим также, что обменный процесс может иметь место *только* в том случае, если спины электронов в состояниях $\mathbf{p}$ и $\mathbf{q}$ парал-

лельны, в то время как для прямого процесса это условие не обязательно. Типичный пример обменного процесса изображен на фиг. 16. Вклад обменных процессов в E_2 дается формулой

$$E_2^{(b)} = 2 \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{k}} \frac{4\pi e^2}{k^2} \frac{4\pi e^2}{(\mathbf{p} + \mathbf{q} + \mathbf{k})^2} \frac{m}{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{q} + \mathbf{k})} \times \\ \times n_{\mathbf{p}} (1 - n_{\mathbf{p} + \mathbf{k}}) n_{\mathbf{q}} (1 - n_{\mathbf{q} + \mathbf{k}}). \quad (3.51)$$

Покажем, теперь, что вклад от прямых процессов $E_2^{(a)}$ логарифмически расходится. Для этой цели рассмотрим выражение (3.50) в предельном случае малых передач импульса. Заметим прежде всего, что при этом абсолютные значения $|\mathbf{p}|$ и $|\mathbf{q}|$ должны быть близки к k_0 , так как условия $|\mathbf{p}| < k_0$, $|\mathbf{p} + \mathbf{k}| > k_0$ ограничивают область возможных значений $\mathbf{p}$ (и аналогично $\mathbf{q}$) тонким слоем в ближайшей окрестности сферы Ферми (ср. фиг. 12). Толщина этого слоя будет порядка k . Ограничения, связанные с принципом Паули, в случае малых передач импульса описываются выражением

$$n_{\mathbf{p}} (1 - n_{\mathbf{p} + \mathbf{k}}) = n_{\mathbf{p}} (1 - n_{\mathbf{p}} - \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}) = \\ = n_{\mathbf{p}} \left[\frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})}{p} \right] \delta(p - p_F), \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \geq 0. \quad (3.52)$$

Здесь было использовано равенство

$$\nabla_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{p}}{p} \delta(p - p_F),$$

а также условие $p < p_F$, $|\mathbf{p} + \mathbf{k}| > p_F$, которое и привело к неравенству $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} > 0$. Таким образом, для оценки выражения (3.50) в пределе малых k можно заменить $\mathbf{p}$ и $\mathbf{q}$ на k_0 и положить

$$\sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} (1 - n_{\mathbf{p} + \mathbf{k}}) \sim N \frac{k}{k_0} \sim \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} (1 - n_{\mathbf{q} + \mathbf{k}}).$$

Переходя затем в (3.50) от суммирования к интегрированию, находим

$$\lim_{k \rightarrow 0} E_2^{(a)} \sim - \int d\mathbf{k} k^2 \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^2 \left(\frac{k^2}{k_0^2} \right) \frac{m}{\hbar^2 k k_0} \sim - \int \frac{dk}{k} \sim - \ln k. \quad (3.53)$$

Легко видеть, что эта логарифмическая особенность непосредственно связана с дальнедействующим характером кулоновских сил. Если бы взаимодействие достаточно быстро убывало с расстоянием, то функция V_k при малых k могла бы стремиться к некоторой константе и никакой расходимости не возникло бы. Следует сказать, что появление этой расходимости задержало систематическое исследование электронного газа в рамках теории возмущений примерно на 20 лет.

Расчет корреляционной энергии электронного газа высокой плотности по Вигнеру

Трудности, с которыми мы встретились во втором порядке теории возмущений, а также в задаче об одночастичном спектре в приближении Хартри — Фока, отражают явную несостоятельность стандартной бесхитростной теории возмущений в применении к электронному газу. Несмотря на огромный успех модели Зоммерфельда — Хартри, взаимодействие между электронами никак нельзя считать слабым, ибо члены, следующие за хартриевским в одночастичной энергии или за хартри-фовским в энергии основного состояния, содержат нефизические расходящиеся выражения. Ясно поэтому, что для того чтобы 1) понять причину успеха одноэлектронной модели и 2) вычислить корреляционную энергию с хорошей степенью точности, надо более точно отразить особенности, связанные с дальнедействующим характером кулоновских сил.

Один из возможных подходов к решению этой задачи был предложен Вигнером [20] в 30-х годах, и мы его сейчас вкратце обсудим. Другой подход был предложен Бомом и автором этих строк в начале 50-х годов¹⁾. Он также будет рассмотрен ниже.

Вигнер записал волновую функцию системы в виде произведения двух детерминантов, составленных из одночастичных волновых функций со спинами соответственно «вверх» и «вниз»

$$\Psi = |\Phi_{\uparrow}| \cdot |\Phi_{\downarrow}|.$$

¹⁾ Практически одновременно близкие идеи были высказаны в работе [71]. — *Прим. ред.*

Корреляции, обусловленные кулоновским взаимодействием между электронами с антипараллельными спинами, были явно приняты во внимание с помощью предположения, что одночастичные волновые функции электронов со спинами «вверх» зависят от координат всех электронов со спинами «вниз»:

$$\Psi = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1, y_1, \dots, y_n) \dots \psi_1(x_n, y_1, \dots, y_n) \\ \vdots \\ \psi_n(x_1, y_1, \dots, y_n) \dots \psi_n(x_n, y_1, \dots, y_n) \end{vmatrix} \times \\ \times \begin{vmatrix} \psi_1(y_1) \dots \psi_1(y_n) \\ \vdots \\ \psi_n(y_1) \dots \psi_n(y_n) \end{vmatrix}.$$

Далее, с помощью этой волновой функции Вигнер вычислил среднее значение энергии E и определил параметры y_i , минимизируя E . Функции $\Psi_v(x; y)$ при этом вычислялись во втором приближении теории возмущений; поправки к нормировочному множителю не учитывались. Результат оказался весьма громоздким. Численный расчет показал, что при $r_s=1$ корреляционная энергия на электрон составляет

$$E = -\frac{0.88}{7.8} \text{ ридберг} = -0.11 \text{ ридберг} (\sim -1.5 \text{ эв}). \quad (3.54)$$

Поскольку использовалась теория возмущений, значение $r_s=1$ соответствует, по-видимому, верхнему пределу, при котором расчет такого рода еще в какой-то мере точен. Можно думать, что результат (при $r_s=1$) имеет смысл, ибо он действительно мал по сравнению как с кинетической энергией (нулевой порядок), так и с обменной энергией (первый порядок).

С другой стороны, концентрациям в металлах соответствуют значения r_s , удовлетворяющие неравенству

$$1.8 \leq r_s \leq 5.5.$$

Чтобы получить разумное значение корреляционной энергии в этой области, Вигнер вычислил корреляционную

энергию при малой плотности электронного газа (скажем, $r_s \gg 20$), а затем интерполировал результаты для обоих предельных случаев на область концентраций, характерных для металлов.

*«Электронный кристалл» малой плотности
и интерполяционная формула Вигнера*

Вигнер обратил внимание на то, что при достаточно низких плотностях электроны в присутствии равномерно размазанного фона положительных зарядов будут располагаться упорядоченным образом. Этот «электронный кристалл» с малой плотностью электронов оказывается устойчивым, так как потенциальная энергия взаимодействия электронов, способствующая образованию упорядоченной структуры, пропорциональна $1/r_s$, в то время как кинетическая энергия пропорциональна $1/r_s^2$; следовательно, при достаточно больших значениях r_s кинетическая энергия не может противодействовать локализации электронов в определенных местах. Фактически, как можно было догадаться, основываясь на рассмотренной ранее задаче о плавлении твердого тела, критерий устойчивости электронного кристалла определяется амплитудой колебаний электронов около их положений равновесия. Как мы увидим ниже, амплитуда нулевых колебаний, соответствующих фононам в электронном кристалле, пропорциональна $1/r_s^{1/2}$. При достаточно низких плотностях эта величина также мала.

Грубую оценку энергии связи электронного кристалла можно получить следующим образом. Прежде всего используем приближение Вигнера — Зейтца, которое состоит в замене реальной ячейки, окружающей каждый электрон, подходящим образом выбранной сферой. Ошибка, связанная с этой аппроксимацией, действительно оказывается очень малой. Далее допустим, что различные ячейки не взаимодействуют друг с другом. Это соответствует модели Эйнштейна при вычислении частоты фононов в твердом теле. Считая теперь распределение заряда ионов однородным, для потенциала, создаваемого однородным положительным зарядом, находящимся внутри сферы, в точке на расстоянии r от центра

сферы, имеем

$$V(r) = \left[e \int_{r' > r} \frac{d^3 r'}{|r' - r|} + e \int_{r' < r} \frac{d^3 r'}{|r' - r|} \right] \left(\frac{3}{4\pi r_0^3} \right) = \\ = \frac{3}{2} \frac{e}{r_0} - \frac{er^2}{2r_0^3}. \quad (3.55)$$

Соответственно потенциальная энергия электрона, находящегося на расстоянии r от центра сферы, есть

$$E_{\text{pot}} = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2 r^2}{2r_0^3}.$$

Это есть не что иное, как потенциальная энергия гармонического осциллятора, устойчивого при малых значениях $p^2/2m$,

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{2r_0^3} r^2 - \frac{3}{2} \frac{e^2}{r_0}.$$

Из этого гамильтониана следует, что частота колебаний будет равна

$$\omega^2 = \frac{e^2}{r_0^3 m} = \frac{\omega_p^2}{3},$$

где

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m},$$

а n — концентрация электронов:

$$n = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_0^3}.$$

Так как имеются три направления колебаний, энергия основного состояния равна

$$E_{\text{solid}} = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{r_0} + \frac{\sqrt{3} \hbar \omega_p}{2}.$$

Замечая, что

$$\hbar \omega_p = \left(\frac{12}{r_s^3} \right)^{1/2} \text{ ридберг},$$

для энергии „кристалла“ получаем

$$E_{\text{solid}} = -\frac{3}{r_s} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{12}{r_s^3}} \frac{1}{\sqrt{3}} = -\frac{3}{r_s} + \frac{3}{r_s^{3/2}} \text{ ридберг}.$$

Сравним это с энергией взаимодействия, вычисленной в приближении Хартри — Фока. В этом последнем приближении электроны не локализованы в определенных местах, а, наоборот, равномерно распределены по всей сфере. Соответственно для потенциальной энергии электрона в поле всех остальных получаем

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}} &= -\frac{1}{2} \int_0^{r_0} eV(r) \frac{3}{4\pi r_0^3} d^3r = \\ &= \frac{1}{2} \int \left(\frac{3}{2} \frac{e^2}{r_0} - \frac{e^2 r^2}{2r_0^3} \right) \frac{3}{4\pi r_0^3} d^3r = \\ &= \frac{3}{2} \frac{e^2}{r_0} - \frac{9}{10} \frac{e^2}{r_0} = 0,6 \frac{e^2}{r_0} = \frac{1,2}{r_s} \text{ ридберг}. \quad (3.56) \end{aligned}$$

Чтобы не учитывать каждый электрон дважды, сюда входит множитель $1/2$. Таким образом, потенциальная энергия системы равна $1,2/r_s$ ридберг на электрон. Энергия взаимодействия электронов с равномерно распределенным положительным зарядом отрицательна и численно равна удвоенному значению E_{pot} , т. е. $-2,4/r_s$. Наконец, обменная энергия, как было показано ранее [см. формулу (3.26)], равна $-0,92/r_s$ ридберг.

Складывая эти выражения, находим полную энергию взаимодействия на электрон в приближении Хартри — Фока

$$E_{\text{HF}} = -\frac{2,12}{r_s} \text{ ридберг}.$$

Сравним это с главным членом в энергии основного состояния, вычисленной только что в рамках модели электронного газа низкой плотности,

$$E = -\frac{3}{r_s} \text{ ридберг}.$$

По определению корреляционная энергия (с точностью до членов порядка $r_s^{-3/2}$) составляет

$$E_{\text{corr}} = -\frac{0,88}{r_s} \text{ ридберг}. \quad (3.57)$$

Далее, следуя Вигнеру, построим интерполяционную формулу, связывающую области низких и высоких кон-

центраций. По условию искомая формула при больших и малых концентрациях должна давать правильные значения корреляционной энергии (3.54) и (3.57). Она имеет вид ¹⁾

$$E_{\text{corr}} = - \frac{0,88}{r_s + 7,8} \text{ ридберг.} \quad (3.58)$$

Улучшение, которое дает этот метод при определении энергии связи, видно из табл. 8.

Таблица 8

Значения энергии связи

Металл	E_{exp} , ккал/моль	E_{HF} , ккал/моль	E_{Wlg} , ккал/моль
Li	—36,5	—17,0	—41,4
Na	—26,0	—6,8	—30,3
K	—22,6	—4,3	—25,9
Rb	—18,9	—3,4	—24,4
Cs	—18,8	—2,9	—23,3

Вигнер показал также, как корреляция между электронами противодействует тенденции электронных спинов к упорядочению: при таком упорядочении часть корреляционной энергии, связанная со взаимодействием электронов с антипараллельными спинами, теряется. Наконец, он предположил, что трудности при вычислении плотности состояний в приближении Хартри — Фока также можно снять, если должным образом принять во внимание корреляцию между электронами.

Задача об электронном кристалле малой плотности в последнее время служила объектом ряда исследований. Мы приведем здесь результаты двух из них. Заме-

¹⁾ Первоначально опубликованная интерполяционная формула Вигнера для корреляционной энергии имела вид

$$E_{\text{corr}} = - \frac{0,58}{r_s + 5,1} \text{ ридберг.}$$

Такой вид формулы основывался на неправильно найденном предельном значении корреляционной энергии в случае низкой плотности электронного газа ($-0,58/r_s$ ридберг). Вигнер указывает на это в примечании к своей второй статье [20].

тим прежде всего, что модель Эйнштейна, использованная только что для определения «фоонных» частот электронного кристалла, излишне (и без необходимости) груба. Задача о вычислении этих частот совершенно идентична рассмотренной в предыдущей главе задаче о настоящем ионном кристалле с однородным фоном отрицательного заряда. Результаты, там полученные, вполне применимы и здесь. В работах [24, 25] эти результаты были использованы для оценки нулевой энергии фоонов. В расчете на один электрон получилось

$$\frac{2,66}{r_s^{3/2}} \text{ ридберг}$$

вместо $3/r_s^{1/2}$ в модели Эйнштейна. Была также дана оценка следующего члена в разложении энергии (порядка $1/r_s^2$). Этот член связан с «ангармоничностью» смещений электронов из их положений равновесия.

В работе [26] устойчивость электронного кристалла исследовалась с помощью линдemanовского критерия плавления (см. § 4 гл. III). Согласно этому критерию, кристалл начинает плавиться, когда средняя амплитуда колебаний $\langle \delta \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}$ достигает определенной критической доли межатомного расстояния R_0 :

$$\frac{\langle \delta \mathbf{R}^2 \rangle}{R_0^2} = \gamma_m.$$

Постоянная γ_m несколько меняется от одного кристалла к другому, но, как мы видели, остается порядка $1/16$ для большинства простых типов решеток. Для электронного кристалла при $T=0$ величина $\langle \delta \mathbf{R}^2 \rangle$ целиком определяется нулевыми колебаниями электронов. Предположив далее, что существенны лишь продольные фооны с частотой ω_p , мы можем только занижить величину $\langle \delta \mathbf{R}^2 \rangle$. [Это предположение не противоречит правилу сумм, являющемуся обобщением фоонного правила сумм (2.53) на случай электронного кристалла.] Окончательно находим

$$\frac{\langle \delta \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}}{R_0} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_p} \right)^{1/2} \frac{1}{r_s} = \left(\frac{1}{12r_s} \right)^{1/4}. \quad (3.59)$$

Таким образом, можно ожидать, что электронный кристалл потеряет устойчивость при $r_s \approx 20$.

*Электронный газ как квантовая плазма.
Экранирование и плазменные колебания*

Около 10 лет тому назад Бом и автор настоящей книги [10, 21, 23]¹⁾ разработали теорию газа взаимодействующих электронов, основанную на его близком сходстве с классической плазмой. Классическими плазмами принято называть сильно ионизованные совокупности электронов и положительных ионов. Они характеризуются сравнительно высокими температурами и малыми концентрациями частиц. К числу таких систем относятся, например, горячие газовые разряды и ионосфера. Типичный прием при изучении поведения электронов в классической плазме состоит в замене положительных ионов однородным фоном положительного заряда. Наша модель свободного электронного газа в металле отличается от модели классической плазмы только тем, что теперь концентрация электронов очень высока, а температура весьма мала, так что к электронам должна применяться скорее квантовая, а не классическая статистика. Естественно поэтому рассматривать свободный электронный газ при низких температурах и плотностях, характерных для металлов, как квантовую плазму.

Бом и автор настоящей книги показали, что квантовые плазмы, равно как и классические, характеризуются весьма организованным, или коллективным, поведением как раз того типа, который можно было бы ожидать, исходя из дальнедействующего характера кулоновских сил²⁾. Такое коллективное поведение проявляется двояким образом — в виде экранирования поля зарядов и в виде плазменных колебаний. Рассмотрим сначала явление экранирования.

Пусть в некоторой точке плазмы имеется несоответствие в распределении заряда — скажем, избыток положительного заряда. Тогда электроны, которые весьма подвижны и легко реагируют на силы притяжения, создаваемые избыточным положительным зарядом, будут стремиться попасть в эту область. В результате они бу-

¹⁾ См. также [71]. — *Прим. ред.*

²⁾ В случае классической плазмы аналогичные результаты были получены в работе [72]. — *Прим. ред.*

дуг *экранировать* влияние избыточного заряда, восстанавливая нейтральность плазмы в указанной области. Такое экранирование было впервые изучено в классической плазме Дебаем и Хюккелем в связи с их теорией электролитов. Соответствующую оценку для квантовой плазмы можно получить, рассматривая в приближении Томаса — Ферми реакцию системы электронов на статический заряд q [27].

Пусть заряд находится в начале координат. Тогда уравнение Пуассона имеет вид

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi q \delta(\mathbf{r}) + 4\pi e \delta \rho(\mathbf{r}), \quad (3.60)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ есть полный потенциал в плазме, а $\delta \rho(\mathbf{r})$ представляет собой изменение концентрации электронов, вызванное внесением точечного заряда q . Согласно аппроксимации Томаса — Ферми, в случае пространственно неоднородного возмущения, медленно меняющегося на расстояниях порядка межатомного, энергию Ферми также можно рассматривать как медленно меняющуюся функцию пространственных координат. Таким образом, можем написать

$$\frac{\hbar^2 k_0^2(\mathbf{r})}{2m} = \epsilon_F + e\varphi(\mathbf{r}),$$

где ϵ_F есть энергия Ферми в отсутствие потенциала $\varphi(\mathbf{r})$. Далее, для концентрации электронов мы имеем

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{[k_0(\mathbf{r})]^3}{3\pi^2} = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [\epsilon_F + e\varphi(\mathbf{r})] \right\}^{3/2} = n + \delta \rho(\mathbf{r}), \quad (3.61)$$

где n есть средняя концентрация. Линеаризуем теперь выражение (3.61), считая локальный сдвиг энергии $e\varphi(\mathbf{r})$ малым по сравнению с ϵ_F . Тогда для $\delta \rho(\mathbf{r})$ получаем

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = \frac{3}{2} n \frac{e\varphi(\mathbf{r})}{\epsilon_F}. \quad (3.62)$$

Пользуясь формулой (3.62), мы можем переписать уравнение (3.60) в виде

$$\left(\nabla^2 - \frac{6\pi n e^2}{\epsilon_F} \right) \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi q \delta(\mathbf{r}).$$

Это уравнение легко решается с помощью преобразования Фурье

$$\varphi(r) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi q e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{k^2 + \frac{6\pi n e^2}{\epsilon_F}} = \frac{q}{r} \exp\{-k_{FT} r\}, \quad (3.63)$$

где k_{FT} есть обратный радиус экранирования Томаса — Ферми

$$k_{FT} = \left(\frac{6\pi n e^2}{\epsilon_F} \right)^{1/2}. \quad (3.64)$$

Таким образом, поляризация, вызываемая зарядом, приводит к экранированию поля этого заряда на расстоянии порядка $\lambda_{FT} = k_{FT}^{-1}$. Для концентраций электронов, характерных для металлов, величина λ_{FT} — порядка расстояния между частицами, так что экранирование оказывается весьма эффективным.

Как применить этот простой расчет к описанию поведения квантовой плазмы? Во-первых, каждый электрон можно рассматривать как источник локального нарушения нейтральности плазмы, поляризующий распределение других электронов в ближайшей окрестности. В результате вблизи каждого электрона концентрация других электронов понижается. Иначе говоря, можно ожидать, что электроны будут по возможности избегать друг друга. В той мере, в какой это происходит, поле каждого электрона будет нейтрализоваться фоном положительного заряда на расстояниях порядка расстояния между частицами. Во-вторых, можно надеяться, что метод Томаса — Ферми даст удовлетворительную оценку эффекта экранирования, коль скоро:

а) рассматриваемый электрон движется достаточно медленно, так что вносимое им возмущение можно считать почти статическим;

б) оправданна использованная выше процедура линейзации;

в) рассматривается только случай больших длин волн, когда законно предположение о медленном изменении потенциала.

Условие «б» эквивалентно неравенству

$$\frac{e^2}{r_0} \ll \varepsilon_F,$$

так как существенные значения потенциальной энергии порядка e^2/r_0 , где r_0 — расстояние между частицами. Это неравенство можно переписать в виде

$$\frac{e^2}{a_0 r_s} \ll \frac{3,62}{r_s^2} \left(\frac{e^2}{2a_0} \right), \quad \text{или } r_s \ll 1.$$

Здесь использовано тождество

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{3,62}{r_s^2} \text{ ридберг}$$

и введено обозначение

$$r_s = \frac{r_0}{a_0}.$$

Это есть расстояние между частицами, измеренное в единицах боровского радиуса.

Таким образом, условие «б» выполняется только для электронного газа очень высокой концентрации. Концентрация же электронов в металлах соответствует значениям r_s между $r_s=2$ и $r_s=5,5$. Заметим, что

$$n = \frac{1}{4\pi r_0^3/3} = \frac{3}{4\pi r_s^3 a_0^3}.$$

Условие «в» позволило бы, например, при достаточно малых k написать соотношение типа

$$\Phi_k = \frac{4\pi q}{k^2 + k_{FT}^2}.$$

При больших k , однако, такое простое соотношение отнюдь не обязано выполняться. Действительно, при значениях k порядка обратного расстояния между частицами никак уж нельзя рассматривать «возмущение» как медленно меняющееся.

Наконец, поскольку большинство электронов фактически движется отнюдь не медленно, для адекватного описания процессов поляризации в электронном газе

надо разработать методы, позволяющие рассматривать реакцию системы электронов на возмущения, зависящие от времени.

Физически существование коллективных колебаний в плазме можно понять следующим образом. Пусть в какой-то области плазмы возник избыточный (скажем, положительный) заряд. Тогда электроны, стремясь экранировать его, начнут двигаться по направлению к этой области. При этом они, вообще говоря, «пролетят по инерции» несколько дальше, чем нужно, и, следовательно, в какой-то момент начнут двигаться в обратном направлении. Далее весь цикл повторится опять. В результате около состояния электрической нейтральности плазмы возникнут колебания плотности объемного заряда. Для предварительного ознакомления с ними очень полезно исследовать уравнение движения для флуктуаций плотности электронного газа [21].

Как мы уже видели, фурье-компоненты $\rho_{\mathbf{k}}$ даются формулой

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}.$$

Уравнение движения для $\rho_{\mathbf{k}}$ можно найти с помощью обычного равенства

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{i\hbar} [\rho_{\mathbf{k}}, H].$$

Вспоминая, что

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}} - N),$$

легко находим

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = -i \sum_i \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

и

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} = - \sum_i \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right)^2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} - \sum_q \frac{4\pi e^2}{mq^2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}. \quad (3.65)$$

Первый член в правой части (3.65) связан с кинетической энергией частиц, второй — со взаимодействием ме-

жду ними. Выделяя во втором члене слагаемое с $q=k$, перепишем уравнение (3.65) в виде

$$\ddot{\rho}_k + \omega_p^2 \rho_k = - \sum_l \left(\frac{k \cdot p_l}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right)^2 e^{-ik \cdot r_l} - \sum_{q \neq k} \frac{4\pi e^2}{mq^2} q \cdot k \rho_{k-q} \rho_q, \quad (3.66)$$

где

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (3.67)$$

есть так называемая плазменная частота электронного газа.

Видно, что если обоими членами в правой части (3.66) можно пренебречь, то величина ρ_k совершает гармонические колебания с частотой ω_p . Посмотрим, при каких обстоятельствах оправданно такое приближение. Первый член в правой части (3.66), очевидно, порядка $k^2 v_0^2 \rho_k$, где v_0 — скорость на поверхности Ферми. Во втором члене содержится произведение двух компонент ρ_q . При $q \neq 0$ величина

$$\rho_q = \sum_l e^{iq \cdot r_l}$$

представляет собой сумму экспонент с беспорядочно меняющимися фазами, и среднее значение ее $\langle \rho_q \rangle$ в трансляционно-инвариантной системе равно нулю. Можно думать поэтому, что рассматриваемый член представляет собой лишь малую поправку в уравнении движения для ρ_k и в первом приближении его можно опустить. Мы будем называть это *приближением хаотических фаз* (сокращенно RPA¹⁾). Название связано с хаотичностью фаз различных слагаемых в ρ_k при $k \neq 0$ (в отличие от когерентного сложения членов в $\rho_0 = N$).

¹⁾ В соответствии с первыми буквами английского названия «Random Phase Approximation» — *Прим. перев.*

В рамках применимости RPA условие существования коллективных колебаний ρ_k и, следовательно, всего электронного газа сводится к неравенству

$$\frac{k^2 v_0^2}{\omega_p^2} \ll 1, \quad k^2 \ll k_c^2,$$

где k_c^2 — величина порядка ω_p^2/v_0^2 ¹⁾. Таким образом, вообще говоря, можно ожидать, что при $k \ll k_c$ движение квантовой плазмы будет носить коллективный характер в том смысле, что она будет совершать колебания с частотой ω_p . С другой стороны, по отношению к коротковолновым возмущениям, для которых $k \gg k_c$, плазма будет вести себя как система отдельных свободных частиц, так как в этом случае главную роль играет первый член в правой части уравнения (3.66). При $k \approx k_c$ поведение системы будет более сложным, так как здесь происходит переход от индивидуальных движений к коллективному.

Приведем некоторые численные оценки. Для электронного газа в металлах значение n составляет около 10^{23} см^{-3} и, следовательно, частота плазменных колебаний $\omega_p \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1}$. Энергия плазмона (одного кванта плазменных колебаний) равна

$$\hbar \omega_p \sim 12 \text{ эв.}$$

Отсюда явствует, что тепловое возбуждение плазмонов в металле невозможно. Могут ли плазмоны возбуждаться отдельными электронами в металле? Согласно законам сохранения энергии и импульса, электрон с импульсом $\hbar p$ может возбудить плазмон с импульсом $\hbar k$, если

$$\frac{\hbar^2 p^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (p - k)^2}{2m} = \hbar \omega_p$$

¹⁾ Одним из самых существенных недостатков излагаемого здесь (и далее) метода Бома и Пайнса является необходимость искусственного введения предельного волнового числа плазмона k_c , в то время как естественнее было бы, чтобы эта величина появилась автоматически. См. дискуссию по этому поводу в работе [70]. — *Прим. перев.*

[импульс электрона в конечном состоянии есть $\hbar(\mathbf{p} - \mathbf{k})$]. Отсюда

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega_p. \quad (3.68)$$

Поскольку p не превышает k_0 , при малых $\mathbf{k}$ рассматриваемый процесс, очевидно, невозможен. Минимальное значение k , начиная с которого возможно возбуждение плазмонов отдельными электронами, составляет

$$k \approx k_{\min} = \frac{\omega_p}{v_0}. \quad (3.69)$$

Это неравенство определяет и возможность обратного процесса, когда плазмон с импульсом $\hbar \mathbf{k}$ исчезает, расходуя свою энергию на перевод электрона из состояния с импульсом $\hbar \mathbf{p}$ в состояние с импульсом $\hbar(\mathbf{p} + \mathbf{k})$. Частота $k v_0$ характеризует переходы отдельных частиц из сферы Ферми наружу. При малых k она гораздо меньше плазменной частоты, так что в рамках RPA непосредственной связи между плазмонами и одночастичными возбуждениями не имеется.

Энергия плазмона $\hbar \omega_p$ оказывается такой большой по сравнению с энергией одночастичного возбуждения $\hbar k v_0$, потому, что плазменные колебания с большими длинами волн представляют собой коррелированные движения очень большого числа электронов. Хотя ни один электрон в отдельности не испытывает сильного возмущения, энергия коллективного движения оказывается все же весьма большой, так как много электронов движется вместе когерентным образом.

Плазменные колебания в некотором смысле напоминают звуковые волны, ибо они также связаны с колебаниями плотности частиц. Однако их физическая природа и закон дисперсии совершенно другие. Существование обычных звуковых волн обусловлено частыми столкновениями между частицами: эти столкновения ведут к восстановлению локального термодинамического равновесия. Если попытаться изменить концентрацию частиц в некоторой точке, то частые столкновения частиц будут играть роль восстанавливающей силы, противодействующей любому такому изменению. Таким образом, звуковая волна может существовать, если в течение одного

периода колебаний происходит *много* столкновений между частицами. Будем характеризовать столкновения частиц за счет «близкой» части взаимодействия (короткодействующих сил) временем релаксации τ . Тогда упомянутое условие можно записать в виде

$$\omega\tau \ll 1.$$

В случае плазменных колебаний, как мы увидим в следующем параграфе, восстанавливающая сила обусловлена усредненным действием большого числа других частиц. Столкновения разрушают это упорядоченное действие и тем самым приводят к затуханию коллективных колебаний. Поэтому условием существования плазменных колебаний является обратное неравенство

$$\omega\tau \gg 1,$$

где τ — введенное выше время релаксации.

Заметим, что если рассматривать прохождение посторонней заряженной частицы через плазму, то условию (3.68) легко удовлетворить и плазмоны могут возбуждаться. Этот процесс аналогичен черенковскому излучению световых волн быстрыми электронами, движущимися в диэлектрической среде со скоростью, превышающей фазовую скорость света там. В нашем случае электрон, движущийся со скоростью, превышающей фазовую скорость плазменной волны ω_p/k , будет излучать плазмоны в узком конусе позади себя. Это явление играет важную роль при прохождении быстрых частиц через тонкие пленки. Мы рассмотрим его в гл. IV.

Посмотрим теперь, каким образом представления об экранировании и о плазменных колебаниях позволяют преодолеть трудности, связанные с расходимостью вклада прямых процессов $E_{\text{direct}}^{(2)}$ в корреляционную энергию. Ограничимся пока качественным рассмотрением. Запишем гамильтониан электронного газа в виде

$$H = \sum_l \frac{p_l^2}{2m} + \sum_{k > k_c} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k^+ \rho_k - N) + \sum_{k < k_c} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k^+ \rho_k - N).$$

Вторая сумма в этом выражении описывает экранированное взаимодействие между электронами; «радиус

действия» соответствующих сил равен $\hbar c^{-1}$. Третья сумма представляет собой «дальнюю» часть кулоновского взаимодействия, которая, в сущности, и приводит к указанным выше расходимостям. Изучая уравнения движения для фурье-компонент $\rho_{\mathbf{k}}$, мы видели, что при должном выборе параметра k_c компоненты $\rho_{\mathbf{k}}$ при $k \leq k_c$ изображают существенно коллективные движения — колебания с частотой, близкой к ω_p . Следовательно, их можно считать пропорциональными неким коллективным переменным (обозначим их, скажем, через $q_{\mathbf{k}}$), описывающим гармонические осцилляторы с частотой ω_p .

При $T=0$ эти осцилляторы будут находиться в основных состояниях и только их нулевая энергия даст вклад в энергию основного состояния системы. (Мы видели, что плазмоны с малыми волновыми векторами $k \leq \omega_p/V_0$ не могут возбуждаться за счет энергии индивидуальных движений электронов). Члену

$$\frac{2\pi e^2}{k^2} \rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}}$$

можно поставить в соответствие, скажем, потенциальную энергию

$$\frac{\omega_p^2 q_{\mathbf{k}}^+ q_{\mathbf{k}}}{2}.$$

Вклад его в энергию основного состояния равен $\hbar \omega_p/4$ на каждый осциллятор (так как потенциальная энергия равна половине нулевой энергии). Другая половина нулевой энергии представляет собой среднее значение кинетической энергии, вычисленное с помощью волновых функций плазмонов.

Итак, плазменные колебания приводят к тому, что энергия, связанная с дальней частью кулоновского взаимодействия, эффективно «вымораживается» — она полностью содержится в энергии нулевых колебаний плазмы. Вклад ее в энергию основного состояния системы равен просто

$$E_{\text{pl}}^{l,r} = \sum_{k < k_c} \frac{\hbar \omega_p}{2} - \frac{2\pi N e^2}{k^2}.$$

Если эта величина меньше вычисленной в приближении Хартри — Фока

$$E_{HF}^{l, r} = \sum_{k < k_c} \frac{2\pi N e^2}{k^2} \{S_{HF}(k) - 1\},$$

то учет плазменных колебаний приводит к уменьшению энергии основного состояния. Тем самым мы находим вклад от дальней части взаимодействия в корреляционную энергию.

У нас осталась теперь система электронов, взаимодействующих друг с другом посредством короткодействующих сил с радиусом действия $\sim k_c^{-1}$. Как уже замечалось, рассмотрение квазичастиц в такой системе не связано с появлением расхождений. Поэтому можно надеяться получить удовлетворительные результаты, рассматривая соответствующий гамильтониан взаимодействия

$$H_{s. r.} = \sum_{\substack{k > k_c \\ i \neq j}} \frac{2\pi e^2}{k^2} \exp[ik \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)]$$

просто как малое возмущение. Расчет в первом порядке теории возмущений (с учетом только обменного вклада в энергию квазичастиц) был произведен несколько лет назад [8]. Более точное вычисление спектра квазичастиц во втором порядке теории возмущений по $H_{s. r.}$ было дано позднее в работе [28]. Выяснилось, что с учетом экранирования кулоновское взаимодействие между электронами приводит лишь к незначительным изменениям результатов теории Зоммерфельда — Хартри. Таким образом, можно надеяться провести детальное сравнение теории с экспериментом.

Следует подчеркнуть, что учету экранирования неизбежно сопутствовало введение плазменных колебаний. Только таким путем удалось сохранить существенный вклад в энергию связи — обменную энергию, обусловленную дальней частью кулоновского взаимодействия. Более того, выбирая должным образом значение k_c , можно даже получить выигрыш в корреляционной энергии при введении плазмонов. (Как мы вскоре увидим, учет близ-

кой части взаимодействия $H_{\text{в.г.}}$ во втором порядке теории возмущений приведет к еще большему возрастанию корреляционной энергии.)

Приведенные рассуждения являются несколько качественными. Мы предполагали справедливость RPA и полностью пренебрегали взаимодействием между плазменными волнами и индивидуальными движениями электронов. Законность обеих этих аппроксимаций можно исследовать, переходя к коллективному описанию электронного газа. Рассмотрению его посвящен следующий раздел.

Коллективное описание электронного газа

В настоящем разделе мы наметим способ, с помощью которого можно ввести определенную совокупность коллективных переменных для описания плазмонов, а затем, производя ряд канонических преобразований, перейти к представлению, в котором (в рамках применимости RPA) плазмоны представляют собой независимые элементарные возбуждения системы взаимодействующих электронов [10].

Такой подход известен под названием метода *коллективных переменных*, так как основной упор в нем делается на выяснение роли нового явления — коллективных колебаний, обусловленных кулоновским взаимодействием между электронами. Метод коллективных переменных сейчас уже несколько устарел. Тем не менее мы сочли полезным обсудить его здесь, во-первых, потому, что он приводит к особенно простому примеру системы частиц, взаимодействующих с полем, и, во-вторых, потому, что он позволяет понять некоторые черты поведения электронного газа, которые не так уж просто исследовать другими методами.

Основная идея метода коллективных переменных состоит в том, чтобы с самого начала ввести совокупность полевых координат, призванных описывать плазмоны. С физической точки зрения следует ожидать, что такое описание будет возможно. Действительно, плазмоны являются гораздо лучше определенными элементарными возбуждениями, чем фононы в модели металла со

свободными электронами, — в том смысле, что время жизни длинноволновых плазмонов больше времени жизни длинноволновых фононов. Однако, пытаясь получить явное описание плазмонов, мы встречаемся с трудностями, которые не возникают в случае фононов. В этом последнем случае, как мы видели в гл. II, надо просто перейти к фоновым координатам и импульсам. Вместо $3N$ координат и импульсов частиц (для моноатомной системы) вводится $3N$ координат и импульсов фононов. В случае же электронного газа, даже если бы и удалось полностью описать электроны в терминах полевых координат, это было бы бесполезным. Дело в том, что хорошо определенными коллективными колебаниями являются только длинноволновые плазмоны. Число их (обозначим его через N') равно $k_c^3/6\pi^2$. Поскольку плазмоны описывают только продольные коллективные колебания и, кроме того, для электронов в металлах $N' \ll N$, очевидно, бесполезно пытаться дать полное описание отдельных частиц только в терминах коллективных координат¹⁾.

По этой причине в методе, предложенном Бомом и автором настоящей книги, для описания плазмонов вводится лишь ограниченное число коллективных координат. Этого можно добиться, вводя новый модельный гамильтониан системы электронов, описывающий бозонное поле (типа фононного), взаимодействующее с электронами. В качестве такого гамильтониана был взят оператор

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k^+ \rho_k - N) + \\ + \sum_{k < k_c} \frac{\Pi_k^+ \Pi_k}{2} + \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^{1/2} \Pi_k^+ \rho_k. \quad (3.70)$$

Последние два члена здесь — новые. Они описывают соответственно кинетическую энергию полевых осцилляторов с импульсами Π_k и взаимодействие этого поля с флуктуациями плотности электронов. Всего имеется n'

¹⁾ Общее рассмотрение метода коллективных переменных можно найти в лекциях Бома [29].

полевых координат, где

$$n' = \frac{k_c^3}{6\pi^2},$$

а k_c представляет собой максимальный волновой вектор, для которого еще имеет смысл явно вводить понятие плазмонов.

Новый гамильтониан будет эквивалентен исходному, если наложить дополнительные условия на переменные Π_k :

$$\Pi_k \Psi = 0, \quad (3.71)$$

где Ψ есть волновая функция системы взаимодействующих электронов и поля. Вообще говоря, ввести подобные дополнительные условия необходимо, ибо гамильтониан (3.70) описывает систему с $3n + n'$ степенями свободы. Можно, однако, показать — в этом и состоит сила и целесообразность нашего выбора модельного гамильтониана, — что энергия основного состояния для модельного гамильтониана (3.70) совпадает с таковой для первоначального гамильтониана [30]¹⁾. Следовательно, при вычислении энергии основного состояния для гамильтониана (3.70) дополнительные условия (3.71) можно не учитывать.

Вводить модельный гамильтониан имеет смысл лишь тогда, когда при этом получается задача, более простая, чем первоначальная. Посмотрим, как обстоит дело в нашем случае. Прежде всего совершим каноническое преобразование

$$\Psi_{\text{old}} = e^{iS/\hbar} \Psi_{\text{new}},$$

порождаемое эрмитовым оператором S . Последний дается равенством

$$S = \sum_{k < k_c} M_k Q_k p_k,$$

где

$$M_k = \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^{1/2}. \quad (3.72)$$

¹⁾ См. также задачу 4.

а Q_k суть полевые координаты, канонически сопряженные с импульсами Π_k , удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[\Pi_k, Q_{k'}] = -i\hbar\delta_{kk'}. \quad (3.73)$$

С помощью правил перестановки (3.73) легко вывести следующие соотношения:

$$\begin{aligned} [\Pi_k, S] &= -i\hbar M_k \rho_k, \\ [S, [S, \Pi_k]] &= 0, \quad [\rho_k, S] = 0, \\ [p_l, S] &= -\hbar \sum_{k < k_c} M_k Q_k k e^{-ik \cdot r_l}, \\ [p_l, [p_l, S]] &= 0, \quad [Q_k, S] = 0. \end{aligned} \quad (3.74a)$$

Соотношение между любым оператором O в старом представлении и соответствующим новым оператором O_{new} дается формулой

$$\begin{aligned} O_{\text{new}} &= e^{-iS/\hbar} O e^{iS/\hbar} = \\ &= O - \frac{i}{\hbar} [S, O] - \frac{1}{2\hbar^2} [S, [S, O]] + \dots \end{aligned} \quad (3.74б)$$

Комбинируя равенства (3.74a) и (3.74б), для новых операторов получаем

$$\begin{aligned} (\Pi_k)_{\text{new}} &= \Pi_k + M_k \rho_k, \\ (Q_k)_{\text{new}} &= Q_k, \\ (p_l)_{\text{new}} &= -i \sum_{k < k_c} M_k Q_k k \cdot e^{-ik \cdot r_l} + p_l, \\ (\rho_k)_{\text{new}} &= \rho_k. \end{aligned} \quad (3.75)$$

Соответственно преобразованный гамильтониан принимает вид (мы опускаем индекс «new»)

$$\begin{aligned} H &= \sum_l \frac{p_l^2}{2m} + i \sum_{k < k_c} M_k \left\{ \frac{k \cdot p_l}{2m} Q_k e^{-ik \cdot r_l} + e^{-ik \cdot r_l} \frac{k \cdot p_l}{2m} Q_k \right\} - \\ &- \sum_{\substack{k, k' < k_c \\ l}} Q_k Q_{k'} M_k M_{k'} \frac{k \cdot k'}{2m} e^{-i(k+k') \cdot r_l} + \frac{1}{2} \sum_{k < k_c} \Pi_k^\dagger \Pi_k - \\ &- \sum_{k < k_c} \frac{2\pi n e}{k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k > k_c} M_k^2 (\rho_k^\dagger \rho_k - n). \end{aligned} \quad (3.76a)$$

Выделяя из третьего члена в правой части (3.76а) слабое с $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$, можно переписать гамильтониан в виде

$$H = \sum_l \frac{p_l^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_c} \left\{ \frac{\Pi_{\mathbf{k}}^+ \Pi_{\mathbf{k}}}{2} + \omega_p^2 \frac{Q_{\mathbf{k}}^+ Q_{\mathbf{k}}}{2} - \frac{2\pi n e^2}{k^2} \right\} + \\ + H_{s. r.} + H_{int} + U, \quad (3.76б)$$

где

$$H_{s. r.} = \sum_{\mathbf{k} > \mathbf{k}_c} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}} - n), \quad (3.77)$$

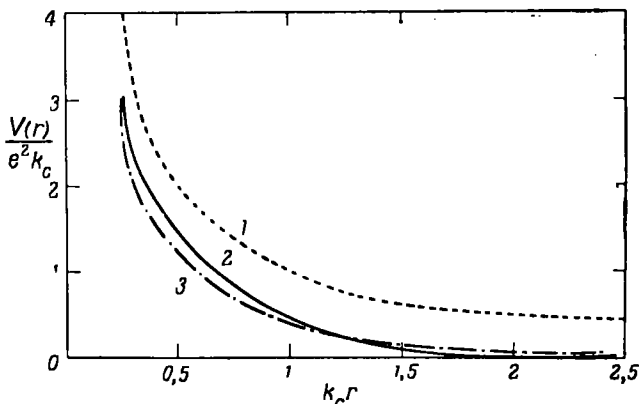
$$H_{int} = i \sum_{\substack{\mathbf{k} < \mathbf{k}_c \\ l}} \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_l}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) M_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l}, \quad (3.78)$$

$$U = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}' \\ l}} Q_{\mathbf{k}}^+ Q_{\mathbf{k}'} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'}{k k'} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_l}. \quad (3.79)$$

Гамильтониан (3.76) дает нам первый пример системы взаимодействующих частиц и полей. Частицы суть электроны, взаимодействующие между собой посредством короткодействующих сил, описываемых частью гамильтониана $H_{s. r.}$. Кванты поля представляют собой плазмоны с частотой ω_p . Взаимодействие между электронами и плазмонами описывается операторами H_{int} и U .

Допустим, что взаимодействием электронов с плазмонами можно пренебречь. Тогда гамильтониан (3.76) описывает систему электронов, взаимодействующих друг с другом по экранированному закону Кулона, и совокупность $n' (= k_c^3/6\pi^2)$ плазмонов. Последние в этой модели представляют собой независимые элементарные возбуждения электронного газа. Это как раз та ситуация, к которой нас привели рассуждения предыдущего параграфа. Экранированный потенциал взаимодействия между электронами весьма близок к тому, что получается в модели Томаса — Ферми. Действительно, потенциал $H_{s. r.}$ очень сходен с потенциалом Юкавы $(e^2/r) \exp(-k_c r)$, как это видно из фиг. 17. Радиус действия потенциала k_c^{-1} оказывается несколько большим,

чем k_{FT}^{-1} . Как мы увидим ниже, удобно положить $k_c^{-1} \approx 2k_{FT}^{-1}$. Отметим, наконец, что пренебрежение величиной H_{int} соответствует пренебрежению первым членом в правой части уравнения (3.66), в то время как пренебрежение оператором U есть не что иное, как приближение хаотических фаз. Связь с методом уравнения



Фиг. 17. 1 — $V(r) = e^2/r$; 2 — $V(r) = H_{s.r.}(r)$; 3 — $V(r) = (e^2/r) \exp(-k_c r)$.

движения можно сделать еще более явной, если заметить, что дополнительные условия (3.71) после преобразования принимают вид

$$\left(\Pi_k - \sqrt{\frac{4\pi e^2}{k^2}} \rho_k \right) \Psi_{new} = 0. \quad (3.80)$$

Таким образом, переменные Π_k непосредственно соответствуют флуктуациям плотности.

Суть проделанного выше расчета состоит в том, что мы выразили дальнюю часть кулоновского взаимодействия

$$\sum_k \frac{2\pi e^2}{k^2} \rho_k^\dagger \rho_k$$

в терминах плазмонов. Фактически от плазменных волн остаются только нулевые колебания, так что дальняя часть кулоновского взаимодействия оказалась «выморо-

женной». Легко вычислить уменьшение энергии системы, связанное с этим обстоятельством. Именно энергия системы теперь равна

$$E_0^{(1)} = \langle 0 \left| \sum_l \frac{p_l^2}{2m} \right| 0 \rangle + \sum_{k < k_c} \frac{\hbar \omega_p}{2} - \frac{2\pi N e^2}{k^2} + \langle 0 | H_{s.r.} | 0 \rangle,$$

где волновая функция $|0\rangle$ описывает невозмущенную сферу Ферми (т. е. представляет собой детерминант Слэтера, составленный из плоских волн). Корреляционная энергия есть разность между этой величиной и энергией системы, вычисляемой в приближении Хартри — Фока

$$E_0^{HF} = \langle 0 \left| \sum_l \frac{p_l^2}{2m} \right| 0 \rangle + \sum_{k < k_c} \frac{2\pi e^2}{k^2} \langle 0 | \rho_k^+ \rho_k - N | 0 \rangle + \langle 0 | H_{s.r.} | 0 \rangle.$$

В результате для корреляционной энергии, связанной с дальней частью кулоновского взаимодействия ($k < k_c$), мы получаем

$$E_c^{l.r.} = \frac{E_0^{(1)} - E_0^{HF}}{N} = \frac{1}{N} \sum_{k < k_c} \left\{ \frac{\hbar \omega_p}{2} - \frac{2\pi e^2}{k^2} \langle 0 | \rho_k^+ \rho_k | 0 \rangle \right\}. \quad (3.81)$$

Пользуясь далее формулой (3.44) для $S_{HF}(k)$, находим

$$\begin{aligned} E_c^{l.r.} &= \sum_{k < k_c} \left\{ \frac{\hbar \omega_p}{N} - \left(\frac{3}{4} \frac{k}{k_0} - \frac{3}{48} \frac{k^3}{k_0^3} \right) \frac{2\pi e^2}{k^2} \right\} = \\ &= -\frac{0,46\beta^2}{r_s} + \frac{0,87\beta^3}{r_s^{3/2}} + \frac{0,019\beta^4}{r_s} \text{ ридберга}. \end{aligned} \quad (3.82)$$

Мы совершили здесь переход от суммирования к интегрированию и ввели число

$$\beta = \frac{k_c}{k_0}$$

— максимальное волновое число плазмона, измеренное в единицах k_0 .

Выигрыш в энергии получился потому, что среднеквадратичное значение флуктуаций плотности, связанных с нулевыми колебаниями плазмы, оказывается меньше, чем в приближении Хартри — Фока. Это уменьшение

энергии можно выразить, вводя новый форм-фактор

$$S_{pl}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_p}$$

вместо старого хартри-фоковского значения (3.44).

Отметим, что при $\beta \leq 0,5r_s^{1/2}$ вводить плазмоны энергетически выгодно.

Интересно посмотреть, как выглядит теперь волновая функция системы в конфигурационном пространстве. Мы имеем

$$\Psi = \psi_{osc} |0\rangle,$$

где ψ_{osc} есть волновая функция основного состояния системы полевых осцилляторов. В импульсном представлении для осцилляторов

$$\psi_{osc} = \exp \left[- \sum_{k < k_c} \frac{\Pi_k^+ \Pi_k}{2\hbar\omega_p} \right].$$

Вспомним теперь, что импульсы Π_k через дополнительные условия (3.80) связаны с флуктуациями плотности ρ_k . Для основного состояния можно просто заменить одни переменные на другие; тогда получается

$$\psi_{osc} = \exp \left\{ - \sum_{k < k_c} \frac{2\pi e^2}{k^2} \frac{\rho_k^+ \rho_k}{\hbar\omega_p} \right\}$$

и, следовательно,

$$\Psi = \left\{ \exp \left[- \sum_{\substack{k < k_c \\ ij}} \frac{2\pi e^2}{k^2} \frac{e^{ik \cdot (r_i - r_j)}}{\hbar\omega_p} \right] \right\} |0\rangle. \quad (3.83)$$

Корреляции между электронами содержатся здесь в экспоненциальном множителе перед слэтеровским детерминантом $|0\rangle$. Этот множитель учитывает только дальние корреляции в расположении электронов. Он приводит к тому, что вероятность найти два электрона на некотором расстоянии r друг от друга уменьшается по сравнению с ее значением в приближении Хартри — Фока.

Рассмотрим теперь влияние отброшенных ранее членов H_{int} и U . Вводя операторы рождения и уничтожения плазмонов по формуле типа (2.23)

$$Q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_p}} (A_k + A_{-k}^+),$$

видим, что

$$H_{\text{int}} = i \sum_{\substack{\mathbf{k} < \mathbf{k}_c \\ \mathbf{p}}} \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^{1/2} \left(\frac{\hbar}{2\omega_p} \right)^{1/2} \times \\ \times (A_k + A_{-k}^+) c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{p}}. \quad (3.84)$$

Таким образом, оператор H_{int} описывает либо возникновение плазмона с импульсом $\mathbf{k}$ при рассеянии электрона из состояния с импульсом $\mathbf{p}$ в состояние с импульсом $\mathbf{p} - \mathbf{k}$, либо распад плазмона на дырку и электрон с импульсами соответственно $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p} + \mathbf{k}$. Реальные процессы такого типа могут иметь место только при условии сохранения энергии. Однако, как мы уже видели в начале этого параграфа, для плазмонов с волновым вектором

$$k \leq k_{\text{макс}} = \frac{\omega_p}{v_0} = 0,47 r_s^{1/2} k_0 \quad (3.85)$$

такой процесс в действительности запрещен. Будем впредь предполагать, что $k_c \leq k_{\text{макс}}$. Тогда оператор H_{int} будет описывать только *виртуальные* плазменные процессы. Последние приводят:

1) к сдвигу энергии плазмонов от старого значения $\hbar\omega_p$ к новому $\hbar\omega_k$;

2) к введению некоего эффективного взаимодействия между электронами, соответствующего обмену виртуальными плазмонами;

3) к небольшому увеличению эффективной массы каждого электрона.

Взаимодействие между электронами и плазмонами, описываемое гамильтонианом H_{int} , можно охарактеризовать константой связи

$$g^2 = \left\langle \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_l}{m\omega_p} \right)^2 \right\rangle_{\text{ср}} = \frac{\beta^2}{r_s}.$$

Для значений $\beta < \beta_{\text{макс}} = 0,47 r_s^{1/2}$ все указанные поправки невелики и, как мы вскоре увидим, могут быть приняты во внимание в рамках теории возмущений с помощью подходящего канонического преобразования.

С другой стороны, гамильтониан взаимодействия U содержит члены, описывающие излучение или поглощение двух плазмонов, а также рассеяние плазмонов. Как уже отмечалось, пренебрежение именно этим членом соответствует RPA. Законность этой аппроксимации и тем самым степень точности RPA можно оценить с помощью теории возмущений второго порядка. Соответствующее изменение энергии, отнесенное к одному электрону, равно

$$\Delta E = -\frac{1}{N} \sum_n \frac{|(U)_{n0}|^2}{E_n - E_0} \approx \frac{\beta^7}{48} \hbar \omega_p. \quad (3.86)$$

Сравнивая это с нулевой энергией плазмона

$$E_{\text{pl}} = \frac{\beta^3}{4} \hbar \omega_p,$$

находим

$$\frac{\Delta E}{E_{\text{pl}}} = \frac{\beta^4}{12}.$$

Таким образом, видно, что член U в гамильтониане дает лишь малую поправку к нулевой энергии плазмона. Для $\beta = 0,47 r_s^{1/2}$ и $r_s = 5,5$ (Cs) эта поправка составляет не более 10%, так что пренебрежение членом U вполне оправданно.

Эффект оператора H_{int} легко учесть с помощью канонического преобразования, которое с точностью до членов порядка g^2 исключает H_{int} из основного гамильтониана (3.76). (Такие канонические преобразования дают больше информации, чем, скажем, теория возмущений Рэлея — Шредингера во втором порядке.) Выкладка протекает следующим образом. Ищем преобразование S в виде

$$\Psi = e^{iS/\hbar} \chi,$$

где оператор S удовлетворяет уравнению

$$-\frac{i}{\hbar} [S, H_0] = -H_{\text{int}}. \quad (3.87)$$

Здесь H_0 есть гамильтониан системы невзаимодействующих электронов и плазмонов с новой частотой ω . Последняя определяется самосогласованным образом. Подробности относительно выбора оператора S и самих расчетов такого рода можно найти в оригинальной литературе [10]. (Упрощенный вариант такого преобразования дается в качестве задачи в конце главы.) Преобразованный гамильтониан будет иметь следующий схематический вид:

$$H = H_{el} + H_{pl} + H_{rp} + H_{s.r.} + U + i[S, H_{s.r.}]. \quad (3.88)$$

Здесь, как и раньше, оператор H_{el} описывает кинетическую энергию электронов, а H_{pl} — совокупность независимых плазмонов с частотой ω_k :

$$H_{pl} = \sum_k \left[\frac{\Pi_k^+ \Pi_k}{2} + \omega_k^2 \frac{Q_k^+ Q_k}{2} - \frac{2\pi N e^2}{k^2} \right]. \quad (3.89)$$

Частота ω_k определяется из дисперсионного уравнения

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{1}{\left(\omega_k - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i}{m} \right)^2 - \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2}}. \quad (3.90a)$$

Суммирование в правой части (3.90a) легко выполняется, если для всех рассматриваемых волновых векторов $\mathbf{k}$ и импульсов $\mathbf{p}_i$ выполняется условие

$$\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} < \omega_k.$$

Это есть как раз условие того, чтобы ни один электрон в системе не мог создать плазмон с импульсом $\hbar \mathbf{k}$ и энергией $\hbar \omega_k$ [ср. (3.68)]. Усредняя теперь дисперсионное уравнение (3.90a) по невозмущенному распределению Ферми, получаем

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{p\sigma} \frac{n_{p\sigma}}{\left(\omega_k - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} \right)^2 - \hbar^2 k^4 / 4m^2}. \quad (3.90b)$$

Соответственно плазмоны не будут возбуждаться отдельными электронами и не будут затухать, распадаясь на

пары, если

$$\frac{k p_0}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} < \omega_k, \quad (3.91)$$

где $\mathbf{k}$ есть волновой вектор плазмона. Мы еще вернемся к обсуждению этого условия в § 5 настоящей главы.

При малых k , разлагая правую часть уравнения (3.90б) в ряд по k^2 , легко находим

$$\omega_k^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5} k^2 v_0^2 + \frac{\hbar k^4}{4m^2} + \dots \quad (3.90в)$$

Таким образом, сдвиг энергии плазмона оказывается пропорциональным k^2 , как и следовало ожидать, исходя из наших прежних оценок уравнений движения.

Оператор H_{rp} описывает дальнюю часть эффективно-го экранированного взаимодействия между электронами, связанного с обменом виртуальными плазмонами. Приближенное выражение для него имеет вид

$$H_{rp} = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi e^2}{k^2} \frac{1}{\omega_p^2} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m} c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{q}+\mathbf{k}} c_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{p}}. \quad (3.92)$$

Заметим, что поправки к ω_p оказываются порядка g^2 , в то время как H_{rp} — порядка константы g^2 , умноженной на первоначальный дальнедействующий кулоновский потенциал.

Прежде чем двигаться дальше, уточним, что мы понимаем под RPA. При выводе уравнений движения для $\rho_{\mathbf{k}}$ говорилось, что эта аппроксимация соответствует пренебрежению связью между флуктуациями плотности с различными длинами волн. Следовательно, как мы видели, RPA соответствует пренебрежению взаимодействием между длинноволновыми плазмонами (которые, в конце концов, также представляют собой флуктуации плотности) либо между плазмонами и коротковолновыми флуктуациями плотности, описываемыми гамильтонианом $H_{в.т.}$. Точнее говоря, при вычислении в рамках RPA любой характеристики системы (вклада в корреляционную энергию, функции $S(\mathbf{k})$ и т. д.), зависящей от определенной передачи импульса $\mathbf{k}$, удерживаются только те компоненты кулоновского взаимодействия, которые соответствуют той же передаче импульса $\mathbf{k}$. Таким образом,

пользуясь RPA, мы полностью пренебрегаем связью между различными передачами импульса — как для электрон-плазмонного, так и для электрон-электронного взаимодействия.

Слагаемое $i[S, H_{s.r.}]$ в операторе (3.88) описывает взаимодействие электронов с плазмонами, которое не учитывается в RPA. Оно приводит к сдвигу плазмонных частот, равному [26]

$$-\frac{3}{40} \frac{k^2}{k_0^2} \omega_p, \quad (3.93)$$

и, следовательно, дает вклад в энергию основного состояния

$$E^{(3)} = -\frac{9}{400} \beta^5 \hbar \omega_p.$$

Отношение его к нулевой энергии плазмона составляет

$$\frac{E^{(3)}}{E_{pl}} = \frac{9}{100} \beta^2.$$

Ясно, что при $\beta < \beta_{\max}$ и при концентрациях электронного газа, характерных для реальных металлов, эта поправка пренебрежимо мала. Можно добавить, что этот член приводит также к затуханию длинноволновых плазмонов, которое оказывается порядка k^2 при $k \rightarrow 0$ (Дюбуа [31]). Таким образом, только в предельном случае больших длин волн плазмон действительно обладает большим временем жизни. Этого и следовало ожидать. Действительно, одночастичные возбуждения электронного газа лежат энергетически ниже плазмонов. Поэтому должен найтись какой-нибудь способ связать их с плазмонами так, чтобы последние могли затухать. При этом оказываются существенными когерентные эффекты, в силу чего время жизни плазмона обратно пропорционально k^2 и стремится к бесконечности при $k \rightarrow 0$.

Обратимся теперь вновь к вычислению в рамках RPA корреляционной энергии, связанной с кулоновским дальноводствием. Учет члена H_{int} приводит к поправкам двух типов. Одни из них связаны с поправками к нулевой энергии плазмонов вследствие сдвига частоты, даваемого формулой (3.90в). Вклад в корреляционную энергию,

связанный с поправкой $(3/10)(k^2 v_0^2 / \omega_p)$ к ω_p , составляет

$$0,70 \frac{\beta^5}{r_s^{5/2}} \text{ ридберг.}$$

Поправки высшего порядка ($\beta^7/r_s^{7/2}$ и т. д.) пренебрежимо малы при $\beta \leq \beta_{\text{макс}}$ и концентрациях, типичных для металлов. Поправки второго типа связаны с членом H_{rp} в гамильтониане; их можно вычислить обычными методами теории возмущений. Таким образом, для «обменной энергии», связанной с этим далеким экранированным взаимодействием, мы получаем

$$\frac{\langle 0 | H_{rp} | 0 \rangle}{N} = -0,52 \frac{\beta^4}{r_s^2} \text{ ридберг.}$$

Кроме того, имеется еще совокупность членов высшего порядка, которые также следует учитывать при последовательном подходе в рамках RPA. Их можно вычислить с помощью метода Гелл-Манна и Бракнера [32], который мы рассмотрим в следующем разделе. В результате оказывается [26], что учет члена H_{rp} приводит к появлению члена порядка β^4/r_s^2 в «дальней» части корреляционной энергии:

$$\Delta E_{rp} = -0,98 \frac{\beta^4}{r_s^2} \text{ ридберг.}$$

Кроме того, будут еще члены порядка β^6/r_s^3 и т. д., но при $\beta \leq \beta_{\text{макс}}$ и концентрациях электронного газа, типичных для металла, они пренебрежимо малы.

Итак, корреляционную энергию, связанную с дальней частью кулоновского взаимодействия, можно записать в виде ряда

$$E_{\text{corr}}^{\text{л.г.}}(\beta) = -0,46 \frac{\beta^2}{r_s} + 0,87 \frac{\beta^3}{r_s^{3/2}} - 0,98 \frac{\beta^4}{r_s^2} + 0,070 \frac{\beta^5}{r_s^{5/2}} + \dots \quad (3.94)$$

При $\beta \leq 0,47 r_s^{1/2}$ и концентрациях электронного газа, типичных для металла, эта формула дает точность порядка 10%. Фактически мы могли бы просто положить $\beta = 0,47 r_s^{1/2}$. При этом затухание плазмонов в рамках RPA

отсутствует, а вклад дальней части кулоновского взаимодействия в корреляционную энергию учитывается достаточно аккуратно. Таким образом,

$$E_{\text{сорт}}^{l. r.} (\beta = 0,47r_s^{1/2}) \approx -0,043 \text{ ридберг.} \quad (3.95)$$

Нам осталось вычислить вклад короткодействующего экранированного взаимодействия $H_{s. r.}$ в корреляционную энергию, а также рассчитать другие физически интересные величины — теплоемкость, спиновую восприимчивость и т. д. Существенным облегчением здесь, однако, является то, что ввиду отсутствия расходимостей при решении всех этих задач можно пользоваться стандартной теорией возмущений: как уже отмечалось, система электронов, взаимодействие между которыми экранировано, ведет себя вполне хорошо. Можно, например, вычислить вклад прямого и обменного членов (3.50) и (3.51) в корреляционную энергию во втором порядке теории возмущений. Для части $E_2^{(a)}$, связанной с экранированным кулоновским потенциалом, мы получаем, в частности [23]

$$E_2^{(a)} = -\{0,050 - 0,0125 \ln \beta + 0,0128\beta^2\} \text{ ридберг.} \quad (3.96)$$

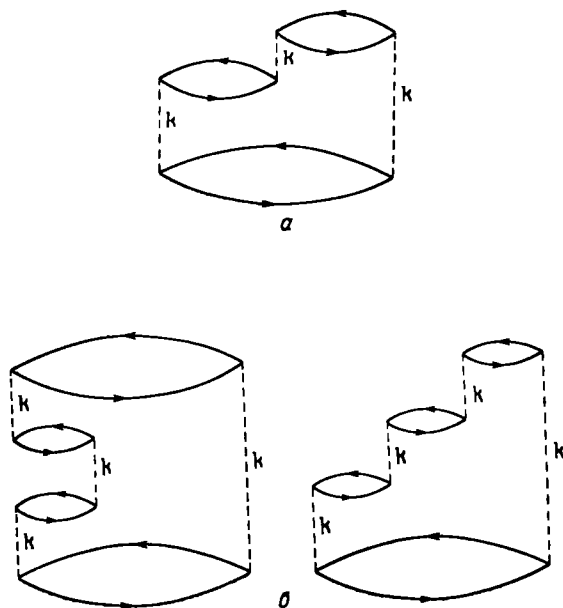
Нельзя, однако, быть уверенным, что теория возмущений во втором порядке достаточно хорошо описывает влияние оператора $H_{s. r.}$. Вообще говоря, обычно это не так. Поэтому необходимо исследовать структуру ряда теории возмущений. Это приводит нас к работе Гелл-Манна и Бракнера, к которой мы сейчас и переходим.

Метод Гелл-Манна и Бракнера [32]

Следующий крупный шаг вперед в изучении газа взаимодействующих электронов был сделан в 1957 г. Гелл-Манном и Бракнером. Они показали, что методы теории возмущений вполне могут применяться к электронному газу, если только не останавливаться на первом встретившемся расходящемся члене, а продолжать разложение дальше и затем суммировать наиболее сильно расходящиеся слагаемые из каждого члена ряда. Таким путем получается конечный результат. (Похожие

расчеты были выполнены Макке [33], однако его результаты менее убедительны.)

Как мы уже видели, вычисление энергии основного состояния во втором порядке теории возмущений приводит к логарифмической расходимости. Члены более



Фиг. 18

высокого порядка содержат еще более сильные расходимости, связанные с дальнодействующим характером кулоновских сил. Структуру этих членов можно выяснить следующим образом. Как мы уже знаем, во втором порядке вклад дают «прямой» и «обменный» процессы. Расходимость в члене, соответствующем прямому процессу (когда электрон возбуждается из сферы Ферми и падает обратно с одной и той же передачей импульса), возникает из-за накопления множителей $1/k^2$. С другой стороны, в члене, соответствующем обменно процессу, расходимости не возникает, так как там имеется только один множитель $1/k^2$, а второй множитель $(p+q+k)^{-2}$

при $k \rightarrow 0$ остается конечным. Как обстоит дело в членах третьего порядка? Наиболее расходящийся член здесь опять соответствует электронным переходам с одной и той же передачей импульса k (фиг. 18, а). Этот член описывает следующий процесс. Сначала происходит возбуждение двух электронно-дырочных пар с передачей импульса k . Затем одна из этих пар аннигилирует и снова рождается — опять в результате взаимодействия $V_k = 4\pi e^2/k^2$. Наконец, обе пары аннигилируют и система возвращается к прежнему состоянию, когда нет никаких возбуждений. Величину этого члена легко оценить в пределе при $k \rightarrow 0$. По сравнению с $E_3^{(a)}$ в этом члене имеется добавочный множитель $4\pi e^2/k^2$ и добавочный энергетический знаменатель, который при $k \rightarrow 0$ ведет себя как $\hbar k p_F$. Кроме того, имеется множитель, пропорциональный k/k_F и связанный с уменьшением дозированной области фазового пространства вследствие принципа Паули. Следовательно, вклад в энергию основного состояния от процесса, описываемого диаграммой на фиг. 18, а, будет содержать квадратичную расходимость

$$E_3^{(a)} \sim \int \frac{dk}{k} \frac{4\pi e^2}{k^2} \frac{k}{k_F} \frac{1}{\hbar k p_F} \sim \frac{r_s}{\beta^2} \text{ ридберг}$$

(мы ввели здесь некий минимальный волновой вектор β).

С другой стороны, если один из указанных процессов рассеяния пар будет обменным, то для соответствующего вклада получится

$$E_3^{(b)} \sim \int \frac{dk}{k} \frac{4\pi e^2}{(k+p+q)^2} \frac{k}{k_F} \frac{1}{\hbar k p_F} \sim r_s \ln \beta \text{ ридберг.}$$

Это выражение тоже расходится, но слабее, чем $E_3^{(a)}$. Аналогично, члены, включающие два обменных процесса рассеяния, дадут вклад

$$E_3^{(c)} \sim r_s \text{ ридберг.}$$

Можно, далее, рассмотреть члены четвертого порядка. Вклад членов, включающих только электронные переходы с одной и той же передачей импульса k (эти

члены изображаются кольцевыми диаграммами типа показанных на фиг. 18, б), составляет

$$E_4^{(2)} \sim \int_{\beta} \frac{dk}{k} \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^2 \left(\frac{k}{k_F} \right)^2 \frac{1}{(\hbar k p_F)^2} \sim \frac{r_s^2}{\beta^4} \text{ ридберг.}$$

С другой стороны, члены, включающие по одному обменному процессу, дают вклад порядка $E_4^{(b)} \sim r_s^2/\beta^2$; члены, включающие по два обменных процесса, — вклад порядка $r_s^2 \ln \beta$; члены, включающие по три обменных процесса, — вклад порядка r_s^2 и т. д.

Таким образом, структура ряда теории возмущений становится ясной. Ориентируясь на поведение матричных элементов при малых импульсах передачи, мы получаем ряд

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} = & a + b \ln \beta + c \frac{r_s}{\beta^2} + d \frac{r_s}{\beta^4} + e \frac{r_s^3}{\beta^6} + \dots + \\ & + a_1 + b_1 \beta^2 + \frac{c_1 r_s^2}{\beta^2} + \dots + \\ & + a_2 r_s \ln \beta + b_2 r_s^2 \ln \beta + c_2 r_s^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.97)$$

Теперь, в соответствии с результатами предыдущего параграфа, будем считать обратную длину экранирования β пропорциональной $r_s^{1/2}$. Тогда первая совокупность членов ряда, представляющая собой вклад процессов рассеяния с *одной и той же* передачей импульса k , дает в сумме постоянный член и член, пропорциональный $\ln r_s$. Соответственно вторая совокупность членов ряда приводит к постоянному члену и члену порядка r_s ; третья совокупность — к членам порядка $r_s \ln r_s$ и r_s^2 и т. д. Таким образом, если просуммировать наиболее расходящиеся члены в ряде теории возмущений, можно получить как член, пропорциональный $\ln r_s$, так и постоянный член в корреляционной энергии. Следующие (по степени расходимости) члены ряда теории возмущений приведут к членам порядка r_s , $r_s \ln r_s$ и т. д. в корреляционной энергии.

Расчет, типа только что изложенного, как раз и был произведен Гелл-Манном и Бракнером. Ими был разра-

ботан сравнительно простой способ суммирования встречающихся рядов, основанный на использовании фейнмановской техники функций распространения. В результате суммирования наиболее расходящихся членов названные авторы получили следующий результат для корреляционной энергии:

$$E_{\text{corr}}^{\text{RPA}} = 0,062 \ln r_s - 0,142 + O(r_s). \quad (3.98a)$$

Это есть как раз результат RPA, ибо все передачи импульса k , возникающие при кулоновском взаимодействии, рассматривались здесь независимо друг от друга. В корреляционной энергии имеется еще один постоянный член, происходящий от «обменного» члена во втором порядке теории возмущений [см. формулу (3.51)]. Численное интегрирование, выполненное в работе [32], дало для него

$$E_2^{(b)} = 0,046 \text{ ридберг.}$$

На основании этих результатов, а также приведенных выше соображений энергия основного состояния электронного газа была записана в [32] в следующем виде:

$$E_0 = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + 0,062 \ln r_s - 0,096 + ar_s + \\ + br_s \ln r_s + cr_s^2 + \dots \text{ ридберг.} \quad (3.98б)$$

Таким образом, было показано, что в предельном случае высоких плотностей $r_s \ll 1$ приближение хаотических фаз дает точный результат для корреляционной энергии и, кроме того, при таких плотностях для энергии основного состояния можно написать ряд типа (3.98б).

На первый взгляд метод Гелл-Манна и Бракнера, состоящий в суммировании сначала наиболее сильно расходящихся членов, а затем в проведении необходимых интеграций, чрезвычайно смел и корректность его далеко не очевидна. С другой стороны, если рассматривать этот расчет только как способ учета эффектов, связанных с оператором $H_{\text{с.г.}}$, то его корректность не вызывает сомнений, так как в этом случае нет никаких расходимостей, и такое суммирование рядов вполне законно. Исходя из

этой второй точки зрения, основанной на методе коллективных координат, надлежит исследовать структуру членов более высокого порядка, в которых перемешиваются эффекты, связанные с дальнодействием и короткодействием. Мы уже рассмотрели некоторые из этих членов, когда исследовали в рамках RPA законность вычисления вклада дальней части кулоновского взаимодействия в корреляционную энергию. Легко видеть, что эти, а также и другие подобные члены приводят к членам порядка r_s, r_s^2 и т. д. в корреляционной энергии, т. е. к членам, действительно пренебрежимо малым при $r_s \rightarrow 0$. Таким образом, можно плавно «сшить», с какой угодно степенью точности, результаты Бома и Пайнса для «дальней» части корреляционной энергии и Гелл-Манна и Бракнера — для «ближней» части.

В работе [32], однако, был принят *не* этот подход. Там рассматривалось только поведение совокупности отдельных частиц. Теория возмущений использовалась при этом для всех передач импульса, и понятие плазмонов нигде не вводилось. Как же тогда примирить эти два различных подхода? Исторически в установлении связи между ними существенную роль сыграла работа Хаббарда [34], в которой использовались теоретико-полевые методы. Хаббард показал, что при вычислении энергии основного состояния оба подхода приводят к одинаковому результату. У нас, однако, нет необходимости углубляться здесь в теоретико-полевые методы, так как по существу необходимую связь между методом коллективных переменных и описанием в рамках теории возмущений можно установить, вводя зависящую от частоты и от волнового вектора диэлектрическую проницаемость электронного газа. Как мы увидим в § 4, это можно сделать в рамках RPA без привлечения методов квантовой теории поля.

Краткие выводы

Результат работы [32], по-видимому, не удивителен. Действительно, коль скоро мы научились корректно учитывать дальнодействующий характер кулоновских сил, взаимодействие между электронами при высоких их кон-

центрациях вполне может оказаться относительно слабым. При высоких концентрациях ($r_s \ll 1$) поведение электронов определяется их кинетической энергией. Хартри-фоковская обменная энергия представляет собой здесь уже малую поправку, а корреляционные члены, над нахождением которых мы столько трудились, оказываются еще меньше. Удивление может вызвать все же сама форма ряда, содержащего степени как r_s , так и $\ln r_s$ (в равной мере удивительным может показаться и сам факт существования такого ряда). Однако, как мы уже видели, появление логарифмических членов непосредственно связано с дальнедействующим характером кулоновских сил. Ниже мы еще вернемся к обсуждению вопроса об области значений r_s , в которой указанное разложение имеет смысл. Здесь же только заметим, что при $r_s \ll 1$ оно явно кажется справедливым и им можно, вероятно, пользоваться вплоть до значений r_s порядка единицы.

Совершенно иная ситуация возникает, как мы уже видели, при низких концентрациях электронов (соответствующих, скажем, значениям $r_s > 20$). Здесь корреляции, связанные с кулоновским взаимодействием между электронами, оказываются сильнее разупорядочивающего действия кинетической энергии и электроны образуют устойчивую решетку. В этом смысле можно сказать, что здесь мы имеем дело со случаем сильной связи. Разложение в ряд также приобретает совершенно иной вид:

$$E = \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{d}{r_s^2} + \dots$$

Между указанными двумя предельными случаями имеется большая область промежуточной связи. Именно в эту область попадают концентрации электронов в реальных металлах ($2 < r_s < 5,5$). Кинетическая и потенциальная энергии электронов оказываются здесь одного порядка, так что ни отношение потенциальной энергии к кинетической, ни обратное отношение не могут служить параметрами разложения в ряды. Этого, вероятно, и следовало ожидать, так как сама связь атомов в металле представляет собой результат какой-то сложной «игры»

указанных двух энергий. Если бы, например, кинетическая энергия электронов оказалась несколько больше, чем нужно, связь между атомами исчезла бы. Иначе говоря, величина потенциальной энергии *как раз* такова, чтобы обеспечить связь между атомами, характерную для металлов.

В этой области промежуточной связи, по-видимому, более удобно говорить об электронной жидкости, нежели об электронном газе, причем «жидкостный» характер поведения становится все более заметным, когда мы переходим к большим значениям r_s ¹⁾. Так, например, при $r_s \approx 7,3$ уже имеется N плазмонных степеней свободы (при выборе величины $\beta = 0,47r_s^{1/2}$), т. е. число независимых продольных коллективных мод достигает здесь своей максимальной величины. К вопросу об области значений r_s , где поведение электронного газа носит жидкостный характер, можно подойти и иным путем, сравнивая нулевую энергию плазмонов с энергией Ферми. Полагая $\beta \approx 0,47r_s^{1/2}$, получаем, что $(\beta^3/12) \hbar\omega_p \approx 2,21/r_s^2$ примерно при $r_s = 5,4$. Так или иначе совершенно ясно, что при концентрациях электронов, характерных для металлов, ни одно из разложений — ни (3.98), ни (3.59) — не является справедливым. Более того, при таких концентрациях вообще не может существовать никакого разложения энергии в ряд. Поэтому для исследования области промежуточной связи необходимо развить иные методы расчета. Мы вернемся к этому вопросу в § 6 настоящей главы.

§ 4. ОТКЛИК СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОНОВ НА ВНЕШНЕЕ ПОЛЕ

Основные уравнения

Рассматривая приближение Томаса—Ферми, мы исследовали экранирование поля точечной примеси свободными электронами. Там же отмечалось, что для учета экранирования взаимодействия между быстро движущи-

¹⁾ Автор выражает благодарность Дж. Хаббарду за весьма полезную дискуссию на эту тему.

мися электронами в металлах надо развить новую методику, позволяющую описывать экранирование продольного поля, меняющегося во времени и в пространстве. Мы называем поле продольным потому, что движение частиц приводит к флуктуациям их концентрации в системе. По существу, нас будет интересовать отклик электронного газа на действие такого поля. Этот отклик можно описать, вводя диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$, зависящую от волнового вектора и от частоты [35, 36].

Однако фактически величина $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ не просто описывает отклик системы на внешнее воздействие, но дает нам гораздо больше информации о свойствах электронного газа. Можно сказать, что эта функция представляет собой некое простое понятие, объединяющее все теории электронного газа. Конкретно, задавая $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$, мы можем описать следующие свойства системы взаимодействующих электронов:

1. Реакцию системы на слабые внешние продольные поля, меняющиеся в пространстве и во времени.

2. Спектр флуктуаций плотности (как одночастичного, так и коллективного типа), измеряемый в опытах по рассеянию быстрых заряженных частиц.

3. Зависящие от времени корреляции между флуктуациями плотности.

4. Энергию основного состояния.

Мы начнем с рассмотрения зависящего от времени отклика системы электронов на слабый внешний пробный заряд [36]. Пусть $z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$ есть фурье-образ плотности внешнего заряда $z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$, т. е.

$$z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \omega} z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (3.99)$$

Тогда соответствующие уравнения Пуассона после фурье-преобразования будут иметь вид

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}\omega) = 4\pi z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega), \quad (3.100a)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}\omega) = 4\pi [-e \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle + z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)]. \quad (3.100b)$$

В этих уравнениях $\mathbf{D}(\mathbf{k}\omega)$ и $\mathbf{E}(\mathbf{k}\omega)$ суть соответственно фурье-компоненты векторов электрической индукции и электрического поля, а $-\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ есть фурье-образ плотности заряда, индуцированного в системе электронов внешним пробным зарядом. Символ $\langle \dots \rangle$ означает здесь усреднение по всем состояниям системы электронов вместе с пробным зарядом. В отсутствие внешнего заряда $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle = 0$ вследствие трансляционной инвариантности.

Векторы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ описывают чисто продольное поле. Поэтому можно ввести скалярную продольную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, полагая

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}\omega) = \varepsilon(\mathbf{k}\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.101)$$

Введем далее полный скалярный потенциал $\varphi(\mathbf{k}\omega)$, определив его соотношением

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}\omega) = -i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{k}\omega), \quad (3.102)$$

а также потенциал, связанный с пробным зарядом,

$$\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi}{k^2} z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.103)$$

Подставляя эти потенциалы в (3.100а), получаем

$$\varphi(\mathbf{k}\omega) = \frac{\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)}. \quad (3.104)$$

Отсюда видно, что величина $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ непосредственно измеряет уменьшение потенциала $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$, связанного с внешним пробным зарядом. Иначе говоря, она характеризует эффективность экранирования поля внешнего заряда электронным газом.

Пусть, например, внешний заряд связан с примесью (с зарядом Ze), помещенной в электронный газ в начало координат. Тогда потенциал, создаваемый этим зарядом на расстоянии $\mathbf{r}$ от начала координат, дается формулой

$$\varphi_{\text{imp}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi Ze}{k^2 \varepsilon(k0)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

где $\varepsilon(k0)$ — статическая диэлектрическая проницаемость.

Уравнения (3.100) можно переписать также в виде

$$\frac{1}{\varepsilon(k\omega)} - 1 = -\frac{e \langle \rho(k\omega) \rangle}{z\rho_{\text{ext}}(k\omega)} \quad (3.105a)$$

и

$$\varepsilon(k\omega) - 1 = \frac{4\pi e}{k^2} \frac{\langle \rho(k\omega) \rangle}{\varphi(k\omega)}. \quad (3.105b)$$

Каждое из этих уравнений позволяет определить $\varepsilon(k\omega)$, если известна величина $\langle \rho(k\omega) \rangle$.

Имеется весьма простая связь между величиной $\varepsilon(k\omega)$ и электропроводностью, зависящей от волнового вектора и частоты, $\sigma(k\omega)$. Эта последняя определяется обычным соотношением

$$-e \langle j(k\omega) \rangle = \sigma(k\omega) E(k\omega). \quad (3.106)$$

Здесь $\langle j(k\omega) \rangle$ есть фурье-образ плотности тока частиц, усредненного по всем состояниям электронов в присутствии слабого внешнего продольного поля, а $E(k\omega)$ представляет собой сумму этого внешнего поля и поля индуцированного заряда [см. (3.100b)]. Беря дивергенцию от обеих частей равенства (3.106) и используя уравнение непрерывности

$$ik \cdot \langle j(k\omega) \rangle = i\omega \langle \rho(k\omega) \rangle$$

совместно с уравнением (3.105b), получаем искомое соотношение

$$\varepsilon(k\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma(k\omega)}{\omega}. \quad (3.107)$$

Чтобы завершить определение функции $\varepsilon(k\omega)$, надо специализировать еще граничные условия, которые следует использовать при определении отклика системы на действие внешнего пробного заряда. Мы выберем граничные условия с учетом принципа причинности. Это означает, что надо взять запаздывающее решение уравнений (3.105), которое соответствует тому, что отклик электронной системы следует (во времени) за введением пробного заряда.

Величину $\langle \rho(k\omega) \rangle$ можно вычислить с помощью обычной нестационарной теории возмущений, рассматривая задачу о системе электронов, взаимодействующих друг

с другим и с пробным зарядом. Законность использования здесь теории возмущений связана с тем, что пробный заряд можно считать сколь угодно малым. Гамильтониан системы записывается в виде

$$H_{\text{tot}} = H + H_{\text{int}}, \quad (3.108)$$

где H , как и прежде, представляет собой гамильтониан системы электронов на однородном фоне положительного заряда,

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k^+ \rho_k - N), \quad (3.109a)$$

а H_{int} описывает слабое взаимодействие электронов с пробным зарядом. Поскольку этот оператор содержит, вообще говоря, частоты, равные резонансным частотам системы электронов, будет иметь место передача энергии заряда системе. Если эта передача может происходить в течение сколь угодно большого времени, то система электронов будет нагреваться и влияние пробного заряда уже нельзя будет рассматривать как малое возмущение. Этих трудностей можно избежать, выбирая должным образом граничные условия. Если мы включим взаимодействие между электронами и пробным зарядом *адиабатически*, т. е. *очень* медленно, то в течение длительного времени реальных переходов между состояниями системы электронов вообще не будет. Математически это граничное условие можно выразить, написав гамильтониан взаимодействия H_{int} в следующем виде:

$$H_{\text{int}} = - \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{k}\omega} \frac{4\pi e z}{k^2} \rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t}. \quad (3.109b)$$

Прием, состоящий во введении величины δ с последующим устремлением ее к нулю, означает, что рассматриваемое нами взаимодействие включается при $t = -\infty$, достигая своей полной силы к моменту $t = 0$. В течение всего этого времени электроны адиабатически «приспосабливаются» к взаимодействию. Заметим также, что при использовании этого граничного условия отклик электронной системы на возмущение будет по необходи-

мости носить причинный характер, так как этот отклик следует (по времени) за включением взаимодействия.

Получим теперь, следуя работе [36], точную формулу для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$. Предположим, что первоначально система находилась в основном состоянии, и определим, как меняется ее волновая функция под действием оператора H_{int} . Для этой цели воспользуемся уравнением Шредингера, зависящим от времени,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = (H + H_{\text{int}}) \Psi(t).$$

Обозначим через Ψ_n точные собственные функции гамильтониана невозмущенной многоэлектронной системы

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n,$$

где величины E_n представляют собой соответствующие *точные* энергии возбуждения. Разлагая теперь волновую функцию $\Psi(t)$ по функциям Ψ_n , получаем

$$\Psi(t) = \sum_n \Psi_n a_n(t) e^{-iE_n(t)/\hbar}.$$

В силу принятых выше граничных условий

$$a_0(t = -\infty) = 1,$$

$$a_n(t = -\infty) = 0$$

— первоначально система находилась в основном состоянии. Нам нужно найти величину $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$, т. е. среднее значение флуктуации плотности, характеризуемой импульсом $\hbar\mathbf{k}$ и частотой ω , в присутствии пробного заряда. Так как, по предположению, пробный заряд, а следовательно, и оператор H_{int} представляют собой *слабое* возмущение, отклик системы электронов будет *линейным*, т. е. пропорциональным H_{int} . Таким образом, при вычислении $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ достаточно удерживать только те члены в H_{int} , которые меняются с частотой ω . Другие фурье-компоненты пробного заряда в первом порядке вклада не дают. (Скептически настроенный читатель может легко проверить это непосредственным вычислением.)

Расчет представляет собой классический пример нестационарной теории возмущений. Разложение для $\Psi(t)$

подставляется в уравнение Шредингера, причем из оператора H_{int} удерживаются только необходимые члены. В результате для коэффициентов $a_n(t)$ получаем

$$a_n(t) = -\frac{4\pi e z}{\hbar k^2} \left\{ \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) (\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0} e^{-i(\omega - \omega_{n0} + i\delta)t}}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) (\rho_{\mathbf{k}})_{n0} e^{i(\omega + \omega_{n0} - i\delta)t}}{\omega + \omega_{n0} - i\delta} \right\},$$

где $(\rho_{\mathbf{k}})_{n0}$ суть *точные* матричные элементы флуктуации плотности, соответствующие переходу системы из основного состояния в возбужденное состояние Ψ_n , а величины ω_{n0} представляют собой соответствующие *точные* частоты возбуждения электронной системы $\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar$. Найдем теперь среднее значение величины $\rho_{\mathbf{k}}$, удерживая только члены, линейные по a_n :

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle = \sum_n [\langle 0 | \rho_{\mathbf{k}} | n \rangle a_n(t) e^{-i\omega_{n0}t} + \langle n | \rho_{\mathbf{k}} | 0 \rangle a_n^+(t) e^{i\omega_{n0}t}].$$

Дальнейший расчет упрощается, если заметить, что при отличном от нуля матричном элементе оператора $\rho_{\mathbf{k}}$ для перехода системы из основного состояния в возбужденное $|n\rangle$ соответствующий матричный элемент оператора $\rho_{\mathbf{k}}^+$ всегда равен нулю. Прямой подстановкой нах

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle = -\frac{4\pi e z}{\hbar k^2} \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i(\omega + i\delta)t} \times \\ \times \left\{ \sum_n \frac{|(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{|(\rho_{\mathbf{k}})_{n0}|^2}{\omega + \omega_{n0} - i\delta} \right\}.$$

Этот результат можно упростить и далее. Действительно, если система инвариантна относительно преобразования $t \rightarrow -t$ ¹⁾, то спектры состояний, возникающих при флук-

¹⁾ В системе, основное состояние которой инвариантно относительно инверсии времени ($t \rightarrow -t$), каждому матричному элементу $(\rho_{\mathbf{q}}^+)_{n0}$ соответствует комплексно сопряженный матричный элемент $(\rho_{\mathbf{q}})_{m0}$, отличающийся от $(\rho_{\mathbf{q}}^+)_{n0}$ не более чем фазовым множителем $e^{i\delta}$. Кроме того, энергия m -го возбужденного состояния, E_m ,

туациях плотности с импульсом $\hbar \mathbf{k}$ и с импульсом $-\hbar \mathbf{k}$, идентичны (так же как и соответствующие матричные элементы). Используя этот факт, а также соотношение

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle = \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle e^{-i\omega t},$$

и подставляя результирующее выражение для $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ в формулу (3.105а), окончательно находим

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 \times \\ \times \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right\}. \quad (3.110a)$$

Это и есть искомый результат.

Из него видно, что причинные граничные условия действительно определяют характер резонансного отклика системы, т. е. то, как реагирует система на возмущение, частота которого ω равна «естественной» частоте возбуждения электронного газа ω_{n0} . Используя тождество (имеющее точный смысл только под знаком интеграла)

$$\frac{1}{x - a + i\delta} = \mathcal{P} \frac{1}{x - a} - i\pi \delta(x - a),$$

можно отделить вещественную и мнимую части в выражении (3.110а):

$$\operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} = 1 + \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_n' |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 \left\{ \frac{2\omega_{n0}}{\omega^2 - \omega_{n0}^2} \right\}, \quad (3.110б)$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} = -\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 \{ \delta(\omega - \omega_{n0}) - \delta(\omega + \omega_{n0}) \} \quad (3.110в)$$

Штрих у знака суммы в правой части (3.110б) означает то, что должны браться главные значения ($\mathcal{P}$). Действи-

полученного после инверсии времени, равна энергии n -го возбужденного состояния, E_n . Таким образом, мы получаем соотношение

$$\frac{\sum_n |(\rho_{\mathbf{q}}^+)_{n0}|^2}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} = \frac{\sum_m |(\rho_{\mathbf{q}}^-)_{m0}|^2}{\omega + \omega_{m0} + i\delta},$$

откуда непосредственно вытекает формула (3.110а). Автор выражает благодарность Нозьеру за полезное обсуждение этого вопроса.

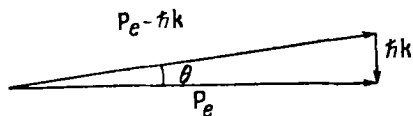
тельная часть $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ описывает процессы поляризации, находящиеся в фазе с внешним полем. Мнимая часть описывает процессы поляризации, сдвинутые по фазе, и, следовательно, связана с передачей энергии от пробного заряда к системе электронов.

Потери энергии быстрой заряженной частицей

Рассмотрим теперь, каким образом быстрая частица с зарядом Ze , импульсом P_e и энергией $E_e = P_e^2/2M_e$ передает свою энергию и импульс электронному газу. Гамильтониан взаимодействия дается здесь выражением

$$- \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi Ze^2}{k^2} \rho_{\mathbf{k}}^+ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_e},$$

где $\mathbf{R}_e$ — радиус-вектор частицы. Если частица движется достаточно быстро ($P_e/M_e \gg v_0$), то для описания процессов ее рассеяния можно воспользоваться борновским



Фиг. 19

приближением. С физической точки зрения эта задача, по существу, идентична только что рассмотренной, причем роль меняющегося со временем внешнего пробного заряда здесь играет движущаяся заряженная частица. Вероятность $W(\mathbf{k}\omega)$ того, что в единицу времени частица передаст электронному газу импульс $\hbar\mathbf{k}$ и энергию $\hbar\omega$, дается стандартной формулой теории возмущений (второго порядка):

$$W(\mathbf{k}\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{4\pi Ze^2}{k^2} \right)^2 \sum_{\mathbf{n}} |\rho_{\mathbf{k}}^+|_{n0}^2 \delta(\omega - \omega_{n0}). \quad (3.111)$$

Здесь величины $(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}$ и ω_{n0} имеют тот же смысл, что и в предыдущем параграфе. Геометрическая иллюстрация рассматриваемого акта рассеяния приведена на фиг. 19. Наиболее существенные передачи импульса $\hbar\mathbf{k}$

обычно таковы, что $k < k_0$. Тогда из закона сохранения энергии следует, что векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{P}_e$ почти перпендикулярны.

Сравнивая выражения (3.111) и (3.110в), можем написать

$$W(\mathbf{k}\omega) = -\frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)}. \quad (3.112)$$

Таким образом, интенсивность передачи энергии от частицы к электронному газу определяется величиной $\operatorname{Im} 1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$. Соответственно последнюю можно назвать функцией потерь энергии. Полная передача энергии в единицу времени получается интегрированием выражения (3.112) по всем энергиям $\hbar\omega$ и суммированием по всем передачам импульса $\hbar\mathbf{k}$. При этом следует помнить, что ω и $\mathbf{k}$ не независимы, так как из законов сохранения энергии и импульса мы имеем

$$\omega_{n0} = \omega = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_e}{M_e} - \frac{\hbar k^2}{2M_e}. \quad (3.113)$$

Если импульс быстрой частицы $\mathbf{P}_e$ велик по сравнению с импульсом передачи $\hbar\mathbf{k}$, то членом отдачи $\hbar k^2/2M_e$ в равенстве (3.113) можно пренебречь. В результате получаем соотношение

$$\omega \approx \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_e,$$

где $\mathbf{V}_e$ есть скорость частицы. С использованием этого соотношения для величины энергетических потерь в единицу времени находим

$$\begin{aligned} W &= \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{\infty} d\omega \hbar W(\mathbf{k}\omega) \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_e) = \\ &= \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} \int_0^{\infty} d\omega \hbar W(\mathbf{k}\omega) \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_e) = \\ &= -\frac{e^2}{\pi^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \int_0^{\infty} d\omega \omega \left\{ \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} \right\} \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_e). \end{aligned} \quad (3.114)$$

Соотношения (3.112) и (3.114) соответствуют «диэлектрическому» подходу к вычислению тормозной

способности электронного газа ¹⁾. Действительно их легко можно было бы получить и непосредственным макроскопическим расчетом с помощью закона Ома.

Динамический форм-фактор

Из выражения (3.111) видно, что в условиях применимости борновского приближения передача энергии и импульса при процессах рассеяния в электронном газе определяется величиной

$$S(\mathbf{k}\omega) = \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 \delta(\omega - \omega_{n0}). \quad (3.115)$$

Мы назовем ее *динамическим форм-фактором*. Как читатель, вероятно, помнит, мы уже вводили это понятие в связи с обсуждением опытов по рассеянию нейтронов колебаниями решетки (в гл. II). Динамический форм-фактор непосредственно определяет спектр флуктуаций плотности электронного газа ²⁾. Он представляет собой наиболее интересную величину, получаемую из опытов по рассеянию электронов, так как содержит максимальное количество информации, какое только можно получить из таких опытов, — информацию, получаемую из измерений углового распределения неупруго рассеянных электронов.

Соотношение между величинами $S(\mathbf{k}\omega)$ и $\text{Im}[1/\epsilon(\mathbf{k}\omega)]$, которое мы фактически уже использовали, в явном виде можно записать следующим образом ³⁾:

$$\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}\omega)} = - \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \{S(\mathbf{k}\omega) - S(\mathbf{k}, -\omega)\}. \quad (3.116)$$

Заметим, что

$$S(\mathbf{k}\omega) = 0 \quad \text{для } \omega < 0,$$

так как для системы, находящейся в основном состоянии, все частоты возбуждения должны быть положитель-

¹⁾ Такой подход был впервые предложен Э. Ферми [37]. Применение метода к электронному газу можно найти в статьях [38—42].

²⁾ Фактически это есть не что иное, как спектральная функция для флуктуаций плотности электронного газа (см., например [70]). — *Прим. перев.*

³⁾ Связь между $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ и $S(\mathbf{k}\omega)$ была, по-видимому, впервые обнаружена Фано [43].

ны. Комбинируя далее равенства (3.110а) и (3.115), можно получить общее соотношение между $S(\mathbf{k}\omega)$ и $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$:

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' S(\mathbf{k}\omega') \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega' + i\delta} \right\}. \quad (3.117)$$

Отсюда видно, что, зная величину $S(\mathbf{k}\omega')$, можно полностью определить $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$. Таким образом в принципе можно определять $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ непосредственно из измерений углового распределения неупруго рассеянных частиц.

Как впервые подчеркнул Ван-Хов [44], величина $S(\mathbf{k}\omega)$ дает детальную информацию о пространственно-временных корреляциях в системе многих частиц. Именно, динамический форм-фактор $S(\mathbf{k}\omega)$ [точнее говоря $(2\pi/N)S(\mathbf{k}\omega)$, что связано с нашим определением $S(\mathbf{k}\omega)$] есть не что иное, как фурье-образ корреляционной функции плотности частиц

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \rho_H(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t' + t) \rho_H(\mathbf{r}', t') | \Psi_0 \rangle. \quad (3.118)$$

Здесь $\rho_H(\mathbf{r}, t)$ есть оператор плотности частиц в представлении Гейзенберга, а Ψ_0 — точная волновая функция основного состояния. Согласно нашему предположению о трансляционной инвариантности системы, среднее значение величины (3.118) не зависит от $\mathbf{r}'$ и t' . Поэтому можно написать

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \rho_H(\mathbf{r}, t) \rho_H(0) | \Psi_0 \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\mathbf{k}\omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \end{aligned} \quad (3.119)$$

Чтобы показать, что (3.119) непосредственно следует из определения (3.115), нам придется вспомнить некоторые свойства операторов в представлении Гейзенберга.

До сих пор мы работали в представлении Шредингера, в котором операторы O , считаются не зависящими от времени, а волновые функции $\Psi_s(t)$ от времени зависят. В представлении Гейзенберга, которое оказывается

весьма удобным для исследования явных временных зависимостей в квантовой системе, наоборот, волновая функция Ψ_H от времени не зависит, в то время как операторы $O_H(t)$ считаются зависящими от времени. Преобразование, с помощью которого осуществляется переход от представления Шредингера к представлению Гейзенберга, имеет вид

$$\Psi_s(t) = e^{-iH_0 t/\hbar} \Psi_H, \quad (3.120)$$

где H_0 есть точный гамильтониан многоэлектронной системы. Непосредственной подстановкой выражения (3.120) в уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_s}{\partial t} = H_0 \Psi_s$$

можно убедиться, что Ψ_H не зависит от времени. Операторы в представлении Гейзенберга соответственно даются выражениями [ср. формулу (3.746)]

$$O_H(t) = e^{iH_0 t/\hbar} O_s e^{-iH_0 t/\hbar}, \quad (3.121)$$

где O_s — операторы в представлении Шредингера. Используем теперь преобразование (3.121) для вывода формулы (3.119). Разлагая прежде всего функцию $p(\mathbf{r}, t)$ в пространственный ряд Фурье, получаем

$$p(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} p(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.122)$$

где

$$p(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{\mathbf{k}}^+(0) | \Psi_0 \rangle. \quad (3.123)$$

Далее, вводя в выражение (3.123) полную систему промежуточных состояний $|\Psi_n\rangle$ и используя равенство (3.121), находим

$$\begin{aligned} p(\mathbf{k}, t) &= \frac{1}{N} \sum_n \langle \Psi_0 | e^{iH_0 t/\hbar} \rho_{\mathbf{k}} e^{-iH_0 t/\hbar} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \rho_{\mathbf{k}}^+ | \Psi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 e^{-i(E_n - E_0)t/\hbar} = \frac{1}{N} \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 e^{-i\omega_{n0}t}, \end{aligned} \quad (3.124)$$

где величины $(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}$ и ω_{n0} имеют тот же смысл, что и раньше. Подставляя теперь выражение (3.124) в раз-

ложение (3.122), немедленно получаем искомое соотношение (3.119).

Соотношение между временной функцией корреляции (3.119) и введенной нами ранее [см. определение (3.36)] не зависящей от времени функцией корреляции $p(r)$ имеет вид

$$p(r, 0) = p(r). \quad (3.125)$$

Точно так же для среднего по всем частотам значения $S(k\omega)$ мы получаем из (3.119)

$$S(k) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(k\omega). \quad (3.126)$$

При соблюдении некоторых условий величину $S(k)$ можно непосредственно измерять в опытах по рассеянию частиц. Именно если вид соотношения между импульсом передачи k и углом рассеяния θ не зависит существенно от ω , то измерение числа частиц, рассеянных на угол θ в единицу времени (ср. фиг. 19), эквивалентно непосредственному измерению величины $S(k)$. Это связано с тем, что при указанных условиях вероятность рассеяния в единицу времени на угол θ , $W(\theta)$, пропорциональна интегралу

$$W(k) = \int_0^{\infty} d\omega W(k\omega),$$

который, в свою очередь, как это видно из соотношения (3.126), пропорционален величине $S(k)$. С помощью геометрических соображений и равенства (3.113), связывающего ω , k и θ , можно показать, что указанное выше условие выполняется, коль скоро имеет место неравенство

$$\frac{P_e^2}{2M_e} \gg \omega. \quad (3.127)$$

Практически это не невозможно.

Итак, величина $S(k\omega)$ действительно играет фундаментальную роль при рассмотрении «продольных» свойств электронного газа и, конечно, любой другой системы

многих частиц. Эта величина непосредственно дает спектр флуктуаций плотности частиц, а проинтегрировав ее соответствующим образом, можно получить как временную функцию корреляции флуктуаций плотности, так и бинарную функцию распределения. Более того, зная $S(\mathbf{k}\omega)$ и пользуясь соотношением (3.116), можно непосредственно получить величину $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ для системы электронов. С другой стороны, диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$, вероятно, легче связать с нашими интуитивными представлениями; в силу равенства (3.116) она содержит, в сущности, ту же информацию, что и $S(\mathbf{k}\omega)$. Кроме того, для системы электронов обычно легче непосредственно вычислять $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$, не обращаясь предварительно к функции $S(\mathbf{k}\omega)$.

Спектр флуктуаций плотности

Из определения функции $S(\mathbf{k}\omega)$ и из соотношения (3.116) ясно, что полюсы функции $1/\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ или, что эквивалентно, корни уравнения

$$\epsilon(\mathbf{k}\omega) = 0 \quad (3.128)$$

определяют спектр допустимых значений энергии флуктуаций плотности. То, что уравнение (3.128) должно давать резонансные частоты для флуктуаций плотности, следует также и из простых полуклассических соображений, основанных на уравнениях (3.100а) и (3.100б). Для этого заметим, что в отсутствие пробного заряда эти уравнения имеют, вообще говоря, нулевые решения:

$$\varphi(\mathbf{k}\omega) = \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle = 0.$$

Если, однако, $\epsilon(\mathbf{k}\omega) = 0$, то возможно существование и нетривиального решения, т. е. отличных от нуля флуктуаций плотности $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ и потенциала $\varphi(\mathbf{k}\omega)$ в электронном газе. Таким образом, равенство (3.128) представляет собой дисперсионное уравнение для волн поляризации в системе.

Возбуждения, связанные с флуктуациями плотности, будут, вообще говоря, двух сортов: а) коллективные колебания, или плазмоны, которые мы только что рассматривали и которые соответствуют когерентному возбу-

ждению электронно-дырочных пар, и б) одночастичные возбуждения, соответствующие некогерентному возбуждению отдельных электронно-дырочных пар.

Теорема об энергии основного состояния [36]

Чтобы найти энергию основного состояния, заметим прежде всего, что энергию взаимодействия в основном состоянии E_{Int} с помощью соотношений (3.116) и (3.126) можно записать в виде

$$E_{\text{Int}} = \langle 0 \left| \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}} - N) \right| 0 \rangle = \\ = - \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \int_0^\infty \hbar \left(\frac{d\omega}{2\pi} \right) \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}\omega)} \right] + \frac{2\pi N e^2}{k^2} \right\}. \quad (3.129)$$

Зная E_{Int} , можно определить энергию основного состояния E_0 с помощью приема, по-видимому, впервые открытого Паули, а затем «переоткрытого» многими другими авторами. Суть этого приема состоит в следующем. Рассмотрим вариацию энергии основного состояния по отношению к параметру (здесь e^2), характеризующему силу взаимодействия между электронами. Энергия основного состояния дается выражением

$$E_0 = \langle \Psi_0 \left| \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right| \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 \left| \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}} - N) \right| \Psi_0 \rangle,$$

где Ψ_0 — волновая функция основного состояния.

Продифференцируем теперь E_0 по константе связи e^2 :

$$\frac{\partial E_0}{\partial e^2} = \frac{E_{\text{Int}}}{e^2} + \langle \Psi_0 | H | \frac{\partial \Psi_0}{\partial e^2} \rangle + \langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial e^2} | H | \Psi_0 \rangle.$$

Первый член в правой части этого выражения связан с явной зависимостью E_{Int} от e^2 , а два последующих — с зависимостью волновой функции Ψ_0 от e^2 . Используя далее соотношение $H\Psi_0 = E_0\Psi_0$ и тот факт, что функции Ψ_0 нормированы на единицу, получаем

$$\frac{\partial E_0}{\partial e^2} = \frac{E_{\text{Int}}}{e^2} + E_0 \frac{\partial}{\partial e^2} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \frac{E_{\text{Int}}(e^2)}{e^2}.$$

Если рассматривать квадрат заряда («константу связи») просто как некую переменную α , то это равенство, понимаемое в буквальном смысле, представляет собой уравнение

$$\frac{\partial E_0}{\partial \alpha} = \frac{E_{\text{Int}}(\alpha)}{\alpha}.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от нуля до истинной константы связи e^2 , получаем

$$\int_0^{e^2} d\alpha \frac{\partial E_0}{\partial \alpha} = E_0(e^2) - E_0(0) = \int_0^{e^2} d\alpha \frac{E_{\text{Int}}(\alpha)}{\alpha}.$$

Но $E_0(e^2)$ есть не что иное, как истинная энергия основного состояния, в то время как $E_0(0)$ представляет собой энергию основного состояния в отсутствие всякого взаимодействия, равную NE_{kin} . Таким образом, окончательно

$$E_0 = NE_{\text{kin}} + \int_0^{e^2} d\alpha \frac{E_{\text{Int}}(\alpha)}{\alpha}. \quad (3.130)$$

Итак, если известна зависимость $\varepsilon(k\omega)$ от e^2 , то энергию основного состояния можно вычислить с помощью уравнений (3.129) и (3.130). Рассмотрим простой пример применения формулы (3.130). В § 3 настоящей главы для энергии взаимодействия, приходящейся на каждую плазмонную степень свободы, мы нашли выражение

$$E_{\text{Int}}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}} - N) = \frac{\hbar\omega_p}{4} - \frac{2\pi N e^2}{k^2}.$$

Если подставить это выражение в (3.130) и провести необходимое интегрирование, то получим прежний результат

$$E_0^{\text{л.р.}} = \sum_{k < k_c} \frac{\hbar\omega_p}{2} - \frac{2\pi N e^2}{k^2} + \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}.$$

Соотношения Крамерса — Кронига и правило сумм

Величина $\varepsilon(k\omega)$ удовлетворяет ряду весьма полезных соотношений. Сюда прежде всего относятся так называемые соотношения Крамерса — Кронига, которые не-

посредственно следуют из нашего выбора граничных условий при определении $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$. Эти граничные условия обуславливают причинный характер отклика системы. В свою очередь, как показано в приложении Б, это означает, что функция $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ аналитична в верхней половине комплексной плоскости ω . Отсюда легко получаются соотношения Крамерса—Кронига [см. уравнения (П. 38)]

$$\operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega')} \right] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (3.131)$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - \operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega')} \right] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}. \quad (3.132)$$

Кроме того, как показано в приложении Б, функция $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ также оказывается аналитичной в верхней половине комплексной плоскости ω , так что аналогичные соотношения выполняются и для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$. Соотношения Крамерса—Кронига (3.131) и (3.132), а также их аналоги для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ оказываются весьма полезными при анализе экспериментальных данных, так как обычно на опыте измеряется либо только вещественная, либо только мнимая часть $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ [или $\varepsilon^{-1}(\mathbf{k}\omega)$]. Указанные соотношения позволяют по любой из этих частей непосредственно восстановить другую.

Как $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, так и $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ удовлетворяют простым правилам сумм, непосредственно вытекающим из продольного варианта знаменитого правила сумм Томаса—Райхе—Куна

$$\sum_n \frac{2m}{\hbar k^2} \omega_{n0} |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 = N. \quad (3.133)$$

Для доказательства правила (3.133) мы вычислим среднее значение

$$\langle 0 | [[\rho_{\mathbf{k}}, H], \rho_{\mathbf{k}}^+] | 0 \rangle$$

двумя различными способами [45]. Как уже отмечалось, уравнение движения для $\rho_{\mathbf{k}}$

$$[\rho_{\mathbf{k}}, H] = i\hbar \dot{\rho}_{\mathbf{k}} = \hbar \sum_l \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_l}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \quad (3.134)$$

есть не что иное, как операторная форма записи закона сохранения плотности продольного тока. Действительно, флуктуация плотности тока j_k дается выражением

$$j_k = \frac{1}{2} \int d^3r e^{-ik \cdot r} \left[\frac{p_l}{m} \delta(r - r_l) + \delta(r - r_l) \frac{p_l}{m} \right] = \\ = \sum_l \left(\frac{p_l}{m} + \frac{\hbar k}{2m} \right) e^{-ik \cdot r_l},$$

и, следовательно, уравнение (3.134) можно переписать в виде

$$\dot{\rho}_k + ik \cdot j_k = 0. \quad (3.135)$$

Как видно из уравнения (3.134), продольная компонента плотности тока будет сохраняться, коль скоро отсутствуют силы, зависящие от скорости. Далее, прямая выкладка показывает, что

$$[[\rho_k, H], \rho_k^+] = \frac{N\hbar^2 k^2}{m}$$

(вклад в левую часть дают только коммутаторы вида $[\rho_i, \rho_k]$).

Напишем теперь искомое среднее значение в виде

$$\langle 0 | [[\rho_k, H], \rho_k^+] | 0 \rangle = \sum_n \{ \langle 0 | [\rho_k, H] | n \rangle \langle n | \rho_k^+ | 0 \rangle - \\ - \langle 0 | \rho_k^+ | n \rangle \langle n | [\rho_k, H] | 0 \rangle \} \quad (3.136)$$

и воспользуемся матричными равенствами

$$[\rho_k, H]_{n0} = (\rho_k H)_{n0} - (H \rho_k)_{n0} = -\hbar \omega_{n0} (\rho_k)_{n0},$$

где $\hbar \omega_{n0} = E_n - E_0$. Получим

$$\sum_n \{ \omega_{n0} (\rho_k^+)_{0n} (\rho_k)_{n0} + \omega_{n0} (\rho_k)_{0n} (\rho_k^+)_{n0} \} = \frac{\hbar N k^2}{m}.$$

Для системы, инвариантной по отношению к обращению времени, это сводится к искомому результату (3.133).

Вспомним теперь определение величины $S(k\omega)$ из (3.115). Сравнивая это определение с соотношением (3.133), видим, что последнее эквивалентно следующему правилу сумм для $S(k\omega)$:

$$\int_0^\infty d\omega S(k\omega) \omega = \frac{N\hbar k^2}{2m}. \quad (3.137)$$

Более того, используя равенство (3.116), получаем соотношение

$$\int_0^{\infty} d\omega \left[\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} \right] \omega = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2. \quad (3.138)$$

Имеется и другой способ вывода правила сумм (3.138), состоящий в следующем. С помощью определения (3.110а) и правила сумм (3.133) находим асимптотическое поведение $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ в области высоких частот

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (3.139)$$

Используя далее формулу (3.133), а также аналитические свойства функции $\varepsilon^{-1}(\mathbf{k}\omega)$, легко получаем соотношение (3.138). Аналогичным образом, используя аналитические свойства и асимптотическое (при $\omega \rightarrow \infty$) поведение величины $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, можно показать, что

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \operatorname{Im} \varepsilon(\mathbf{k}\omega) = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (3.140)$$

или, что эквивалентно,

$$\int_0^{\infty} d\omega \operatorname{Re} \sigma(\mathbf{k}\omega) = \frac{\pi N e^2}{2m}. \quad (3.141)$$

Выведенные правила сумм оказываются чрезвычайно полезными при анализе и интерпретации опытных данных по измерению характеристических потерь энергии, а также результатов оптических измерений величины $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ в твердых телах. Они могут использоваться для проверки внутренней согласованности той или иной аппроксимации.

Вычисление диэлектрической проницаемости в приближении Хартри — Фока

Простейшая аппроксимация для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ получается, если пренебречь кулоновским взаимодействием в выражениях для матричных элементов и частот возбуждения, фигурирующих в формуле (3.110); тогда векторы

состояния $|n\rangle$ суть просто детерминанты из одноэлектронных волновых функций—плоских волн. В этом приближении оператор ρ_k^+ вызывает только такие электронные переходы, в которых электрон из некоторого состояния с импульсом $\hbar p$ внутри сферы Ферми (с радиусом $\hbar k_0$) переходит в состояние с импульсом $\hbar(p+k)$ вне этой сферы. Это ограничение связано с принципом Паули. Частота возбуждения, соответствующая такому переходу, равна

$$\omega(p, k) = \frac{\hbar(p+k)^2}{2m} - \frac{\hbar p^2}{2m} = \frac{\hbar(k \cdot p)}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (3.142)$$

Именно это приближение для $\epsilon(k\omega)$ эквивалентно обычному приближению Хартри—Фока при вычислении энергии основного состояния электронного газа. Поэтому соответствующее значение $\epsilon(k\omega)$ мы будем обозначать через $\epsilon_{HF}(k\omega)$. Непосредственное вычисление дает

$$\frac{1}{\epsilon_{HF}(k\omega)} = 1 - 4\pi\alpha_0(k\omega), \quad (3.143)$$

где $4\pi\alpha_0(k\omega)$ есть поляризуемость свободных электронов, определяемая выражением

$$\begin{aligned} 4\pi\alpha_0(k\omega) &= \\ &= \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\substack{p < k_0 \\ |p+k| > k_0}} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega(p, k) + i\delta} - \frac{1}{\omega - \omega(p, k) + i\delta} \right\} = \\ &= \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{p, \sigma} n_{p\sigma} (1 - n_{p+k, \sigma}) \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{\omega + \omega(p, k) + i\delta} - \frac{1}{\omega - \omega(p, k) + i\delta} \right\}. \end{aligned} \quad (3.144)$$

Рассмотрим теперь снова динамический и статический форм-факторы в приближении Хартри—Фока. Используя соотношение (3.116) и условие положительности частот $\omega(p, k)$, можем написать

$$S_{HF}(k\omega) = \sum_{\substack{p < k_0 \\ |p+k| > k_0}} \delta(\omega - \omega(p, k)), \quad \omega > 0. \quad (3.145)$$

Отсюда ясно, что в рассматриваемой аппроксимации спектр флуктуаций плотности есть просто спектр элек-

тронно-дырочных пар с импульсами $\hbar \mathbf{k}$. Спектр возбуждения пар является непрерывным и простирается от нуля до $\hbar (k k_0/m) + (\hbar k^2/2m)$. Форм-фактор $S(\mathbf{k})$ находится с помощью формулы (3.126). Исключая случай $\mathbf{k} \equiv 0$ [$S(0)$ всегда равно просто N], получаем

$$S_{HF}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \int_0^\infty S_{HF}(\mathbf{k}\omega) d\omega = \frac{1}{N} \sum_{\substack{p < k_0 \\ |\mathbf{p} + \mathbf{k}| > k_0}} 1,$$

$$S_{HF}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}), \quad \mathbf{k} \neq 0. \quad (3.146)$$

Таким образом, мы видим, что проделанный расчет приводит к уже полученному нами ранее результату (3.43). Предоставляем читателю показать в качестве упражнения, что величина $S(\mathbf{k}\omega)$ удовлетворяет правилу сумм (3.137).

Подчеркнем, что мы назвали рассмотренное приближение для $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ приближением Хартри—Фока потому, что оно непосредственно приводит к хартри-фовскому выражению для энергии основного состояния. Таким образом, мы будем называть различные приближения для $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ в соответствии с тем, к какому выражению для энергии основного состояния они приводят. Заметим, что выражение (3.145) для $S_{HF}(\mathbf{k}\omega)$ не содержит константы связи, т. е. $S_{HF}(\mathbf{k}\omega)$ представляет собой динамический форм-фактор системы свободных частиц (правда, с должным учетом принципа Паули). Соответствующая величина энергии основного состояния пропорциональна константе связи, так как порядок энергии основного состояния по константе связи оказывается на единицу больше, чем порядок $S(\mathbf{k}\omega)$. Таким образом, если мы заменим в выражении (3.145) энергии одночастичных возбуждений

$$\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) = \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{k})^2}{2m} - \frac{p^2}{2m}$$

их хартри-фовскими значениями (3.46), то мы получим энергию основного состояния, содержащую члены второго порядка по константе связи (конечно, расходящиеся!).

§ 5. СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В РАМКАХ RPA

Вычисление $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ в рамках RPA

Следующее приближение для $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ носит целый ряд названий (приближение хаотических фаз, приближение независимых пар, приближение самосогласованного поля, нестационарное приближение Хартри—Фока и т. д.). Названий имеется почти столько же, сколько есть способов вывести окончательный результат. Мы будем пользоваться термином приближение хаотических фаз (RPA). Обсудим сначала конечный результат, а затем кратко наметим один из многих возможных способов его вывода. Расчет в рамках RPA дает

$$\epsilon(\mathbf{k}\omega) = 1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega), \quad (3.147)$$

где $4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)$ — поляризуемость газа свободных электронов, определяемая выражением (3.144).

Различие RPA и приближения Хартри—Фока легче всего уяснить себе, вернувшись назад к формулам (3.105а) и (3.105б). Первую из них мы запишем в виде

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = -\frac{4\pi e}{k^2} \frac{\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle}{\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)}, \quad (3.105в)$$

вторую же просто воспроизведем здесь для удобства:

$$\epsilon(\mathbf{k}\omega) - 1 = \frac{4\pi e}{k^2} \frac{\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle}{\varphi(\mathbf{k}\omega)}. \quad (3.105б)$$

Функция $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$ в этих равенствах представляет собой потенциал, создаваемый слабым пробным зарядом, в то время как $\varphi(\mathbf{k}\omega)$ есть *полный* скалярный потенциал. Таким образом,

$$\varphi(\mathbf{k}\omega) = \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) + \varphi_{\text{pol}}(\mathbf{k}\omega), \quad (3.148)$$

где $\varphi_{\text{pol}}(\mathbf{k}\omega)$ есть потенциал, связанный с поляризацией среды внешним пробным зарядом,

$$\varphi_{\text{pol}}(\mathbf{k}\omega) = -\left(\frac{4\pi e}{k^2}\right) \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle. \quad (3.149)$$

В приближении Хартри—Фока мы имеем

$$\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle_{HF} = 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \left(\frac{k^2}{4\pi e}\right) \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega), \quad (3.150)$$

в чем легко убедиться непосредственной подстановкой выражения (3.150) в уравнение (3.105в). С другой стороны, в рамках RPA можно написать

$$\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle_{\text{RPA}} = 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \left\{ \frac{k^2}{4\pi e} \right\} \varphi(\mathbf{k}\omega), \quad (3.151)$$

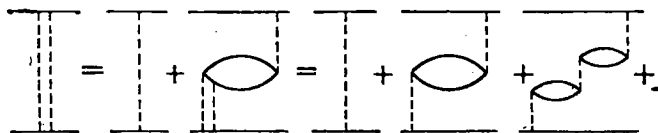
что также легко проверяется подстановкой этого выражения в уравнение (3.105б). Таким образом, отличие RPA от приближения Хартри—Фока здесь состоит в том, что в рамках RPA электроны реагируют на *эффективное* поле $\varphi(\mathbf{k}\omega)$, в то время как в приближении Хартри—Фока они чувствуют только *внешнее* поле $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$. Тем не менее в обоих случаях отклик системы выражается через поляризуемость газа свободных электронов. Используя соотношение (3.104), связывающее потенциалы $\varphi(\mathbf{k}\omega)$ и $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$, можно переписать равенство (3.151) следующим образом:

$$\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle_{\text{RPA}} = \frac{k^2}{4\pi e} \left\{ \frac{4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)}{1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)} \right\} \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.152)$$

На результат RPA можно взглянуть еще с другой стороны, сравнивая вычисления с расчетом статической диэлектрической проницаемости по Лоренцу [36, 45]. Тогда становится ясно, что в рамках RPA не учитываются поправки на «местное поле»; принимается во внимание только поляризация образца на его поверхности.

Все способы расчета $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$ основаны на вычислении отклика электронного газа на продольное внешнее поле, меняющееся во времени и в пространстве. Все происходит по образцу точного расчета, ведущего от гамильтониана (3.108) к конечному выражению (3.110). В одном из методов при вычислении отклика системы $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ на внешнее поле $\langle \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) \rangle$ принимается во внимание *только та часть кулоновского взаимодействия, которая связана с данной передачей импульса $\hbar\mathbf{k}$* . Это можно сделать как путем канонического преобразования [36], так и с помощью метода коллективных переменных Бомы и Пайнса [45], а также исследуя уравнения движения электронно-дырочной пары с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ [46]. При этом во всех встречающихся усреднениях по состояниям

цией среды $v_k/\varepsilon(k\omega)$. Замкнутые сплошные линии описывают поляризационные процессы низшего порядка, включающие возбуждение и последующую аннигиляцию



Фиг. 20. Суммирование поляризационных диаграмм в приближении хаотических фаз.

электронно-дырочной пары. Диаграммное равенство на фиг. 20 соответствует алгебраическому уравнению Дайсона

$$\frac{v_k}{\varepsilon(k\omega)} = v_k - \frac{v_k \cdot 4\pi\alpha_0(k\omega)}{\varepsilon(k\omega)}, \quad (3.154)$$

которое получается суммированием ряда

$$\frac{1}{\varepsilon(k\omega)} = 1 - 4\pi\alpha_0(k\omega) + [4\pi\alpha_0(k\omega)]^2 - [4\pi\alpha_0(k\omega)]^3 + \dots \quad (3.155)$$

Окончательный результат для положительных частот, как и раньше, гласит:

$$\varepsilon(k\omega) = 1 + 4\pi\alpha_0(k\omega).$$

[В случае отрицательных частот между величиной $4\pi\alpha_0(k\omega)$, полученной диаграммным способом, и значением (3.144) имеется некоторая разница, связанная с использованием различных граничных условий. См. задачу 5 настоящей главы.]

Ясно видна связь между рядом (3.155) и суммированием избранных членов ряда теории возмущений в методе Гелл-Манна и Бракнера. В рассматриваемом случае последнее суммирование автоматически выполняется, коль скоро мы пользуемся формулой (3.154). Заметим также, что суммирование приведенной совокупности «поляризационных» диаграмм эквивалентно замене внешнего потенциала $\varphi_{\text{ext}}(k\omega)$ на $\varphi(k\omega)$ при переходе от (3.150) к (3.151). В этом состоит физический смысл уравнений Дайсона в форме (3.154).

Вычислим теперь явно $\epsilon_{\text{BPA}}(\mathbf{k}\omega)$, решая уравнение движения для оператора рождения электронно-дырочной пары с импульсом $-\mathbf{k}$,

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = c_{\text{p}\sigma}^{\dagger} c_{\text{p}+\mathbf{k}, \sigma}. \quad (3.156)$$

в присутствии внешнего пробного заряда, потенциал взаимодействия с которым задается выражением (3.109б). Данный способ, по существу, совпадает с методом, предложенным Эренрейхом и Коэном [47]. Он весьма близко связан с «методом уравнений движения», изложенным в § 2 настоящей главы. Итак, будем искать величину

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$$

в присутствии пробного заряда. Так как мы интересуемся только линейным откликом системы, в сумме по ω в формуле (3.109б) достаточно оставить только один член с частотой ω . Таким образом, мы приходим к основному гамильтониану вида

$$H = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \frac{\hbar^2 p^2}{2m} c_{\text{p}\sigma}^{\dagger} c_{\text{p}\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{k}' \\ s, s'}} \frac{v_{\mathbf{k}'}}{2} c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}', s}^{\dagger} c_{\mathbf{q}'+\mathbf{k}, s'}^{\dagger} c_{\mathbf{q}', s'} c_{\mathbf{q}, s} - \\ - e \rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t} + \text{Компл. сопр.}, \quad (3.157)$$

где сокращение «компл. сопр.» означает комплексно сопряженное выражение и где, кроме того, вместо плотности внешнего заряда $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$ введен потенциал $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$. Согласно элементарной квантовой механике, уравнение движения для $\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ имеет вид

$$i\hbar \dot{\rho}_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = [\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}), H]. \quad (3.158)$$

Пренебрежем сначала членом электрон-электронного взаимодействия в выражении (3.157) и посмотрим, как рассматриваемый метод уравнений движения приведет нас к приближению Хартри — Фока. Непосредственно вычисляя в гамильтониане (3.157) коммутаторы $\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$

с операторами кинетической энергии и энергии взаимодействия с внешним полем, мы получаем

$$i\hbar\dot{\rho}_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \hbar\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})\rho_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) - \\ - \{c_{\mathbf{p}\sigma}^+c_{\mathbf{p}\sigma} - c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^+c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}\} e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t} - \\ - \{c_{\mathbf{p}\sigma}^+c_{\mathbf{p}+2\mathbf{k}, \sigma} - c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}, \sigma}^+c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}\} e\varphi_{\text{ext}}^+(\mathbf{k}\omega) e^{i\omega t} e^{\delta t}. \quad (3.159)$$

Усредним теперь обе части равенства (3.159) по собственным функциям гамильтониана (3.157). Поскольку мы удерживаем только члены первого порядка по $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$, операторы $c_{\mathbf{p}\sigma}^+c_{\mathbf{p}\sigma}$ и $c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^+c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}$ можно заменить их средними значениями в отсутствие взаимодействия. Кроме того, член, пропорциональный $e\varphi_{\text{ext}}^+(\mathbf{k}, \omega)$, выпадает, как это и должно быть. В результате получаем уравнение

$$i\hbar\langle\dot{\rho}_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p})\rangle = \hbar\omega(\mathbf{k}, \mathbf{p})\rho_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) - \\ - (n_{\mathbf{p}\sigma} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}) e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t}, \quad (3.160)$$

решение которого имеет вид

$$\langle\rho_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \omega)\rangle = \frac{-(n_{\mathbf{p}\sigma} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma})}{\hbar(\omega - \omega(\mathbf{k}, \mathbf{p}) + i\delta)} e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.161)$$

Следовательно, для $\langle\rho(\mathbf{k}\omega)\rangle$ имеем

$$\langle\rho(\mathbf{k}\omega)\rangle = \left\{ \left(\frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \right) \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma} - n_{\mathbf{p}\sigma}}{\omega - \omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) + i\delta} \right) \right\} \left(\frac{k^2}{4\pi e} \right) \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.162)$$

Пользуясь теперь соотношением (3.150), видим, что выражение (3.162) действительно дает результат приближения Хартри — Фока, если положить

$$4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \frac{n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma} - n_{\mathbf{p}\sigma}}{\omega - \omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) + i\delta}. \quad (3.163)$$

Выражение (3.163) для поляризуемости на первый взгляд выглядит несколько иначе, чем прежнее выражение (3.144). Делая, однако, в первом члене в правой части (3.144) замену переменных $\mathbf{p}$ на $-\mathbf{p} - \mathbf{k}$, полагая

$n_p = n_{-p}$, и складывая со вторым членом, немедленно получаем выражение (3.163). Таким образом, мы в точности получили результат приближения Хартри — Фока.

Учтем теперь в уравнении для $\dot{\rho}_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ влияние взаимодействия между электронами. Непосредственное вычисление дает

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho}_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = & \hbar\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})\rho_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) - \\ & - \{c_{p\sigma}^+c_{p\sigma} - c_{p+\mathbf{k}, \sigma}^+c_{p+\mathbf{k}, \sigma}\} e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \left(\frac{v_{\mathbf{k}'}}{2}\right) \{\rho_{\mathbf{k}'} [c_{p\sigma}^+c_{p+\mathbf{k}-\mathbf{k}', \sigma} - c_{p+\mathbf{k}', \sigma}^+c_{p+\mathbf{k}, \sigma}] + \\ & + [c_{p\sigma}^+c_{p+\mathbf{k}-\mathbf{k}', \sigma} - c_{p+\mathbf{k}', \sigma}^+c_{p+\mathbf{k}, \sigma}] \rho_{\mathbf{k}'}\}. \quad (3.164) \end{aligned}$$

Используем теперь приближение хаотических фаз. Именно в третьем слагаемом в правой части равенства (3.164) оставим только члены с $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Получим

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho}_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = & \hbar\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})\rho_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) + \\ & + \{c_{p\sigma}^+c_{p\sigma} - c_{p+\mathbf{k}, \sigma}^+c_{p+\mathbf{k}, \sigma}\} \{-e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t} + v_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}\}. \quad (3.165) \end{aligned}$$

Усредняя это уравнение тем же способом, что и ранее, совершая над обеими его частями преобразование Фурье и используя соотношения (3.148) и (3.149), вместо (3.162) окончательно получаем

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle_{\text{RPA}} = & 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \left(\frac{k^2}{4\pi e}\right) \left\{ \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) - \frac{4\pi e}{k^2} \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle \right\} = \\ = & 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \left(\frac{k^2}{4\pi e}\right) \varphi(\mathbf{k}\omega). \quad (3.166) \end{aligned}$$

Выражение (3.166) есть как раз результат RPA (3.151). Отсюда непосредственно следует формула (3.147) для $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$.

Явное выражение для $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$

Выделим в $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$ действительную и мнимую части, полагая

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega) = \epsilon_1(\mathbf{k}\omega) + i\epsilon_2(\mathbf{k}\omega), \quad (3.167)$$

где

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) &= 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}) \frac{\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{p}, \mathbf{k})} = \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mu} \frac{f_{0\mu}}{\omega^2 - \omega_{\mu 0}^2}\end{aligned}\quad (3.168)$$

и

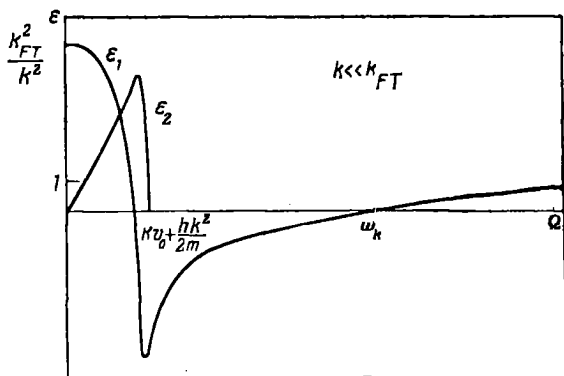
$$\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}) \delta[\omega - \omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]. \quad (3.169)$$

Здесь введены силы осцилляторов для переходов между состояниями, описываемыми *плоскими волнами*.

$$f_{0\mu} = \frac{2m}{\hbar k^2} \omega_{\mu 0} |(\rho_{\mathbf{k}})_{\mu 0}|^2 = \frac{2m}{\hbar k^2} \omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}). \quad (3.170)$$

Явные формулы для $\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega)$ и $\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega)$, полученные впервые Линдхардом [35], имеют вид

Интереснее всего рассмотреть свойства $\epsilon(k\omega)$ при больших длинах волн, так как именно здесь различие между RPA и аппроксимацией Хартри — Фока становится особенно существенным. На фиг. 21 показаны зависимости $\epsilon_1(k\omega)$ и $\epsilon_2(k\omega)$ от частоты при $k \ll k_{FT}$. Из графиков непосредственно видны три основные черты, характеризующие поведение $\epsilon_{RPA}(k\omega)$ в предельном случае больших длин волн:



Фиг. 21. Общий вид частотной зависимости величин ϵ_1 и ϵ_2 для газа свободных электронов в приближении хаотических фаз.

1. $\epsilon_1(k, 0) \gg 1$. Это означает, что низкочастотные возмущения весьма эффективно экранируются.

2. $\epsilon_2 = 0$ при $\omega > kv_0 + \hbar k^2/2m$. Это и есть ожидаемый обрыв $\epsilon_2(k\omega)$ при энергиях, превышающих максимальную энергию возбуждения независимых частиц (т. е. энергию, необходимую для создания электронно-дырочной пары с учетом принципа Паули).

3. Функция $\epsilon_1(k\omega)$ имеет нуль при ω_k в области, где $\epsilon_2(k\omega) = 0$. Согласно (3.128), это дает дисперсионное соотношение для волн поляризации в системе. Как мы скоро увидим, равенство $\epsilon_1(k\omega) = 0$ представляет собой дисперсионное соотношение для плазменных волн.

Рассмотрим теперь эти свойства электронного газа более подробно.

Экранирование

Рассмотрим экранирующее действие электронного газа в рамках RPA. По-видимому, прежде всего следует вычислить отклик электронного газа на точечный покоящийся атом примеси с зарядом Ze . Если примесь расположена в начале координат, то, как мы уже видели, потенциал, создаваемый ею в точке с радиусом-вектором $\mathbf{r}$, дается выражением

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi Ze^2}{k^2 \epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

В рамках RPA мы имеем, согласно (3.171a),

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0) = 1 + \frac{k_{\text{FT}}^2}{k^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{k_0}{2k} \left(1 - \frac{k^2}{4k_0^2} \right) \ln \left| \frac{k + 2k_0}{k - 2k_0} \right| \right]. \quad (3.172a)$$

При малых k

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0) \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} 1 + \frac{k_{\text{FT}}^2}{k^2}, \quad (3.172b)$$

т. е. в длинноволновом пределе экранирование статического заряда в RPA получается в точности таким же, как и в приближении Томаса — Ферми.

Поэтому на первый взгляд можно было бы ожидать, что на больших расстояниях количество экранирующего заряда будет пренебрежимо мало и потенциал примеси будет спадать как $(1/r)e^{-k_{\text{FT}}r}$. Это, однако, не так, ибо функция $\epsilon(\mathbf{k}, 0)$ имеет логарифмическую особенность: $\partial\epsilon/\partial k = \infty$ при $k = 2k_0$. Как подчеркнул Кон, причина этой сингулярности — в резком обрыве функции распределения электронов на поверхности Ферми. Переходя от значений $k < 2k_F$ к $k > 2k_F$, мы тем самым переходим в физически совершенно иную область, так как теперь уже никакая передача импульса не может перевести электрон с одной части поверхности Ферми на другую. Можно показать [54], что вследствие этой логарифмической особенности в

$\epsilon(2k_0, 0)$ индуцированная плотность заряда и соответствующий потенциал на больших расстояниях ведут себя как $(1/r^3) \cos 2k_0 r$. Таким образом, возмущение оказывается весьма заметным даже на сравнительно больших расстояниях. Впервые на такую возможность указал Фридель [55] в связи с интерпретацией опытов по ядерному магнитному резонансу, в которых исследовалось влияние примеси на сдвиг Найта [56, 57].

Заметим, что длинноволновые флуктуации плотности заряда, происходящие с конечной частотой ω , также будут экранироваться, если для этой частоты величина $\epsilon_1(k\omega)$ значительно больше единицы. Вообще говоря, при данной длине волны это имеет место для частот

$$\omega \leq kv_0.$$

Можно также отметить, что в случае высокочастотного возмущения ($\omega \geq \omega_k$) будет иметь место *усиление*, или «антиэкранирование», возмущения, так как в этой области частот величина $\epsilon_1(k\omega)$ оказывается меньше единицы.

Плазмоны

Как уже отмечалось, условия, определяющие существование незатухающих плазменных колебаний электронного газа, суть

$$\epsilon_1(k_1\omega_k) = 0 \quad (3.173a)$$

и

$$\epsilon_2(k_2\omega_k) = 0. \quad (3.173б)$$

Покажем, что эти условия идентичны выведенным нами ранее с помощью метода коллективных переменных. Для этой цели заметим прежде всего, что условие (3.173б) в точности совпадает с условием (3.91), определяющим невозможность возбуждения электронно-дырочной пары плазмоном. Тождественность условий (3.173а) и (3.90б) менее очевидна. Чтобы установить ее, заметим, что в формуле (3.168а) для $\epsilon_1(k\omega)$, полученной в рамках RPA, можно пренебречь ограничениями, связанными с прин-

ципом Паули [это легко показать путем замены индексов $\mathbf{p} \rightarrow -(\mathbf{p} + \mathbf{k})$, $\mathbf{p} + \mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{p}$]. Тогда получаем

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) &= 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \frac{\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{p}, \mathbf{k})} \right\} = \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \frac{1}{\omega - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} - \frac{k^2}{2m}} - \frac{1}{\omega + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{k^2}{2m}} \right\}.\end{aligned}\quad (3.174a)$$

Делая теперь во втором члене правой части (3.174a) замену $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, видим, что условие (3.173a) действительно в точности совпадает с (3.90b).

Как уже подчеркивалось в связи с формулами (3.90), плазмонное дисперсионное уравнение $\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega_{\mathbf{k}}) = 0$ имеет особенно простой вид в предельном случае больших длин волн. Чтобы показать это здесь, заметим, что при высоких частотах ($\omega \gg \omega_{\mu 0}$) величину $\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega)$, определяемую формулой (3.168a), можно разложить в ряд

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mu} \frac{f_{0\mu}}{\omega^2} - \\ &- \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mu} \frac{f_{0\mu} \omega_{\mu 0}^2}{\omega^4} + \dots \quad \text{при } \omega \gg \omega_{\mu 0}.\end{aligned}\quad (3.174b)$$

Используя далее правило f -сумм для сил осцилляторов, можем написать

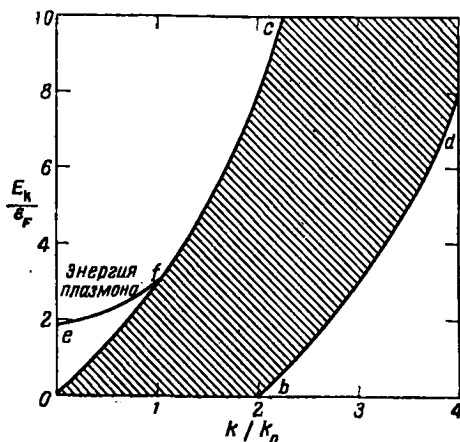
$$\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mu} \frac{f_{0\mu} \omega_{\mu 0}^2}{\omega^4} + \dots \quad (3.175)$$

Отсюда видно, что, коль скоро $\omega \approx \omega_p \gg \omega_{\mu 0}$, частота плазмона есть

$$\omega_{\mathbf{k}} \approx \omega_p \left\{ 1 + \frac{3}{10} \frac{k^2 v_0^2}{\omega_p^2} + \dots \right\}.\quad (3.176)$$

Иначе говоря, поскольку $\omega_{\mathbf{k}} \approx \omega_p$, в области больших длин волн справедливо разложение (3.174b).

Что произойдет, если теперь начать уменьшать длину волны? Согласно выражениям (3.171а) и (3.176), энергия плазмона довольно медленно растет с увеличением k .



Фиг. 22. Зависимость энергии возбуждений от импульса в электронном газе с плотностью $r_s = 4$ в приближении хаотических фаз.

Заштрихованная область соответствует возбуждению пар.

Максимальная частота возбуждения отдельных частиц

$$kv_0 + \frac{\hbar k^2}{2m}$$

возрастает значительно быстрее. В результате мы приходим к величине $k = k_c$, для которой

$$\begin{aligned} \varepsilon[\mathbf{k}, \omega_{k_c}] &= 0, \\ \omega_{k_c} &= kv_0 + \frac{\hbar k_c^2}{2m}. \end{aligned} \quad (3.177)$$

Этот критерий для начала затухания плазмонов был получен впервые в работах Савада и др. [12] и Феррела [52]¹⁾. Он заменяет наши прежние оценки величины k_c

¹⁾ См. примечание на стр. 136. — Прим. ред.

на основе равенства (3.68). Для значений $k > k_c$ уже не существует области частот, в которой, согласно (3.171б), выполнялось бы равенство $\varepsilon_2(k\omega_k) = 0$. При таких значениях k плазмонный спектр смешивается со спектром одночастичных возбуждений и плазмоны легко затухают, образуя электронно-дырочные пары. Результаты расчетов спектра плазмонов и спектра возбуждения пар, выполненных в рамках RPA для металла с плотностью электронов, характеризуемой числом $r_s = 4$, приведены на фиг. 22.

Практически вполне удовлетворительную оценку величины k_c при металлических плотностях электронов, характерных для металлов, можно получить и из нашего прежнего критерия

$$k_c = \frac{\omega_p}{v_0},$$

который, по существу, представляет собой критерий (3.177) в предельном случае больших длин волн.

Свойства $S_{\text{RPA}}(k\omega)$

Динамический форм-фактор $S_{\text{RPA}}(k\omega)$ в рамках RPA можно получить непосредственно из соотношения (3.116)

$$\begin{aligned} S_{\text{RPA}}(k\omega) &= -\frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon_{\text{RPA}}(k\omega)} = \\ &= \frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e^2} \frac{\varepsilon_2(k\omega)}{|\varepsilon(k\omega)|^2} = \sum_{\mu} \frac{|(\rho_k)_{\mu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mu 0})}{|\varepsilon(k\omega)|^2} = \\ &= \sum_{\mu} \frac{|(\rho_k)_{\mu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mu 0})}{|\varepsilon(k\omega_{\mu 0})|^2}. \end{aligned} \quad (3.178)$$

Фигурирующие здесь матричные элементы $(\rho_k)_{\mu 0}$ и частоты возбуждения $\omega_{\mu 0}$ относятся к состояниям газа не взаимодействующих электронов, описываемых плоскими волнами. Видно, что в рамках RPA учитываемые кулоновские корреляции между электронами приводят к уменьшению матричных элементов $(\rho_k)_{\mu 0}$, вычисленных в приближении Хартри — Фока, в $\varepsilon(k\omega_{\mu 0})$ раз. Здесь

$\epsilon(\mathbf{k}\omega_{\mu 0})$ есть соответствующая диэлектрическая проницаемость, *зависящая от частоты*. Выражаясь иными словами, при своем движении каждый электрон оказывает окруженным динамическим облаком поляризации, экранирующее действие которого весьма эффективно обрезает длинноволновые флуктуации плотности электронного газа. Мы приходим тем самым к картине квазичастиц, которая представляет собой искомое обобщение приближения Томаса — Ферми (на желательность этого обобщения ранее указывалось).

В области длин волн, где $k < k_c$, функцию $S_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$ можно представить в виде суммы двух частей. Одна из них описывает вклад электронно-дырочных пар и связана с областью частот, где величина $\epsilon_2(\mathbf{k}\omega)$ отлична от нуля. Она равна

$$S_{\text{pair}}(\mathbf{k}\omega) = \sum_{\mu} \frac{|\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle_{\mu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mu 0})}{|\epsilon(\mathbf{k}\omega_{\mu 0})|^2}. \quad (3.179)$$

Другая часть описывает вклад плазмонов и связана с областью частот, определяемой условиями (3.173). В ближайшей окрестности плазменной частоты $\omega = \omega_{\mathbf{k}}$ для $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ можно написать выражение

$$\epsilon_{\text{plasmon}}(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{\omega^2} + i\delta, \quad (3.180)$$

где малая мнимая добавка введена, дабы автоматически учесть причинные граничные условия. Подставляя это выражение в формулу (3.116) и используя разложение (3.174б), получаем

$$\begin{aligned} S_{\text{plasmon}}(\mathbf{k}\omega) &= -\frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e^2} \text{Im} \frac{1}{\epsilon_{\text{plasmon}}(\mathbf{k}\omega)} = \\ &= -\frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e} \text{Im} \frac{1}{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \omega}\right)_{\omega=\omega_{\mathbf{k}}} (\omega - \omega_{\mathbf{k}}) + i\delta} = \\ &= \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}} k^2}{8\pi e^2} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}) = N \frac{\hbar k^2}{2m\omega_{\mathbf{k}}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (3.181)$$

где частота $\omega_{\mathbf{k}}$ определяется из уравнений (3.173).

Равенство (3.178) позволяет найти также структурный фактор $S_{\text{RPA}}(\mathbf{k})$ и бинарную функцию распределения $g_{\text{RPA}}(\mathbf{r})$. Вычисление бинарной функции распределения было выполнено Гликом и Ферреллом [59] и Уеда [60]. Встречающиеся в расчете интегралы оказались достаточно сложными, так что пришлось использовать вычислительные машины. Из этих расчетов вытекают два интересных результата. Во-первых, при малых r_s изменение $g(\mathbf{r})$ по сравнению с хартри-фоковским значением оказывается небольшим. В этой области концентраций RPA дает лишь малую поправку к приближению Хартри — Фока. С другой стороны, как показали Глик и Феррелл [59], при $r_s \approx 2$, что соответствует алюминию, функция $g_{\text{RPA}}(\mathbf{r})$ оказывается отрицательной при малых $\mathbf{r}$. Это прямо указывает на несостоятельность RPA в данной области значений r_s , так как в любой правильной теории величина $g(\mathbf{r})$ должна быть положительной.

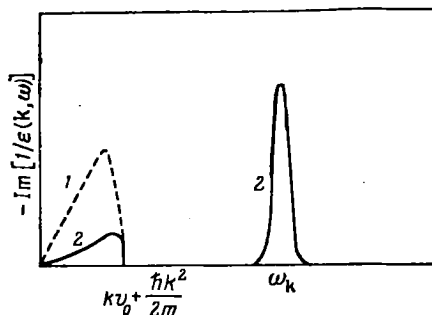
Спектр энергетических потерь

Рассмотренные выше две различные ветви спектра возбуждений флуктуаций плотности при $k \leq k_c$ можно в принципе исследовать в опытах по рассеянию быстрых электронов. Как уже говорилось, в этих опытах измеряется функция энергетических потерь

$$\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)} = -\frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} S(\mathbf{k}, \omega).$$

В рамках RPA так же, как и в приближении Хартри — Фока, имеется непрерывный спектр возбуждения пар, простирающийся от нуля до энергии $\hbar k v_0 + \hbar^2 k^2 / 2m$. Однако вид этого спектра, найденный в рамках RPA, весьма отличается от хартри-фоковского благодаря наличию экранирующего множителя $|\varepsilon(\mathbf{k}, \omega_{\mu 0})|^{-2}$. Как легко усмотреть из явных выражений для ε_1 и ε_2 , при больших длинах волн этот множитель уменьшает вклад пар в k^4/k_{FT}^4 раз. Новой чертой спектра, найденного в RPA, является, конечно, наличие плазменной ветви. При $k \leq k_c$ именно плазменная ветвь доминирует в спектре энергетических потерь. По-видимому, легче всего

убедиться в этом, рассматривая правило сумм (3.138). Используя соотношения (3.116) и (3.181), легко проверить, что «плазменные» слагаемые исчерпывают всю сумму с точностью до членов порядка k^4/k_{FT}^4 . Таким образом, при передачах импульса $\ll \hbar k_c$ быстрые электроны передают, по существу, всю свою энергию плазмонам. Такое возбуждение плазмонов наблюдалось при прохождении пучка



Фиг. 23. Схематические графики функции $\text{Im}[1/\epsilon(k\omega)]$.

1 — в приближении Хартри — Фока; 2 — в приближении хаотических фаз.

быстрых электронов сквозь тонкие пленки (или при отражении пучка электронов от них). Мы отложим обсуждение этого явления до того момента, когда будет принято во внимание влияние периодической решетки кристалла на спектр плазмонов (см. гл. IV).

На фиг. 23 приведены схематические графики функции $\text{Im}[1/\epsilon(k\omega)]$ в приближении Хартри — Фока и в RPA для передач импульса, малых по сравнению с $\hbar k_c$.

При передачах импульса $\hbar k \gg \hbar k_c$ плазмоны затухают и быстро перестают играть роль доминирующей ветви возбуждений многоэлектронной системы. При таких передачах импульса оказывается возможным только процесс возбуждения пар. Его интенсивность, однако, изменяется по сравнению с хартри-фоковским значением благодаря экранирующему множителю $|\epsilon(k\omega)|^{-2}$. Обсуждение вида спектра энергетических потерь в этой области имеется в работе Глика и Феррелла [59].

Энергия основного состояния

Вычисление энергии основного состояния в рамках RPA производится непосредственно с помощью основных соотношений (3.129) и (3.130). Простейший способ вычисления состоит, по-видимому, в использовании аналитических свойств функции $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$. Выбирая подходящим образом контуры интегрирования в комплексной плоскости ω , можно показать, что формула (3.130), полученная в рамках RPA, в точности совпадает с результатом Гелл-Манна и Бракнера, найденным путем суммирования избранных диаграмм в ряде теории возмущений [12]. Доказательство этого утверждения содержится в приложении В. Далее, коль скоро мы получили формулу Гелл-Манна и Бракнера для энергии основного состояния, не составляет никакого труда получить и их результат (3.98a) для корреляционной энергии.

Можно считать, что при импульсах передачи $\hbar\mathbf{k} < \hbar\mathbf{k}_c$ корреляционная энергия электронного газа состоит из двух частей, одна из которых связана с наличием плазмонов, а другая — с экранированным взаимодействием между отдельными частицами. Такое разделение соответствует уже указанному выше разделению функции $S(\mathbf{k}\omega)$ на две части — плазмонную и связанную с возбуждением пар. Оно возможно, только если плазмоны представляют собой отчетливо выраженную ветвь элементарных возбуждений электронного газа. В приложении В показано также, как надо выбрать контур интегрирования в комплексной плоскости ω , чтобы прийти к подобному разделению [12]. После того как это сделано, легко показать, что выражение для дальней части корреляционной энергии при вычислении в рамках RPA по формуле (3.130) в точности совпадает с результатом работы [26], полученным методом коллективных переменных.

Следует подчеркнуть, что такое разделение вовсе не является необходимым. При другом выборе контура интегрирования обе указанные части корреляционной энергии перемешиваются, и мы просто получаем результат Гелл-Манна и Бракнера. Таким образом, что касается

энергии основного состояния, то это дело вкуса — делить ли ее явно на нулевую энергию плазмонов и энергию экранированного взаимодействия частиц (когда это разделение вообще возможно). Не тривиален, однако, сам факт возможности такого разделения. Таким путем прямо обосновывается возможность пренебрежения влиянием дополнительных условий при вычислении энергии основного состояния по методу Бома и Пайнса. Некоторое время назад эта проблема породила немало недоумений.

Свойства системы, определяемые поведением квазичастиц

В рамках RPA квазичастица представляет собой электрон, окруженный движущимся вместе с ним динамическим облаком поляризации. Как было только что показано, экранирующее действие этого облака, по существу, сводится к уменьшению эффективного заряда электрона в $|\epsilon(k\omega_e)|$ раз, где ω_e есть частота, характеризующая движение электрона. Таким образом, это облако может рассматриваться как некая «корреляционная» дырка, окружающая электрон. Его влияние приводит к разумному поведению характеристик системы, определяемых свойствами квазичастиц (теплоемкости, спиновой восприимчивости и т. д.). При этом оказывается, что в предельном случае высоких концентраций, где условия применимости RPA выполняются хорошо, поправки к указанным характеристикам системы, вычисленные в рамках RPA, весьма малы. Этого и следовало ожидать, так как в данной области концентраций малы как обменная, так и корреляционная поправки к энергии основного состояния.

Теплоемкость непосредственно выражается через производную от энергии квазичастицы на поверхности Ферми согласно формулам (3.8) и (3.47). Вычисление электронной теплоемкости в рамках RPA было выполнено Гелл-Манном [61] с помощью соответствующего обобщения метода Гелл-Манна и Бракнера. Для отношения величины теплоемкости C_{RPA} , найденной в рамках RPA, к соответствующей зоммерфельдовской величине C_0 [см.

формулу (3.96)] им было получено выражение ¹⁾

$$\frac{C_{\text{RPA}}}{C_0} = 1 + 0,083 r_s \ln r_s - 0,203 + \dots \quad (3.182)$$

Даже при $r_s = 1$ (что, как мы увидим ниже, представляет собой, грубо говоря, максимальное значение r_s , при котором еще справедливо RPA) взаимодействие электронов друг с другом приводит к уменьшению теплоемкости на какие-нибудь 2%. С другой стороны, обменная и корреляционная поправки к энергии основного состояния составляют при этом около 48%. Отсюда видно, что влияние взаимодействия между электронами на плотность состояний вблизи поверхности Ферми во много раз меньше, чем на величину энергии основного состояния.

Спиновую восприимчивость можно вычислить аналогично тому, как это было сделано в § 1 настоящей главы. Именно надо ввести параметр, характеризующий степень поляризации спинов, а затем в рамках RPA вычислить зависимость энергии основного состояния от этого параметра [формула (3.10a)]. Соответствующий расчет был проведен Бракнером и Савадой [62]. Для отношения спиновой восприимчивости, вычисленной в рамках RPA, к спиновой восприимчивости свободного электронного газа получилось выражение

$$\frac{\chi_{\text{RPA}}}{\chi_0} = \left\{ 1 - \frac{\alpha r_s}{\pi} + \frac{3}{4} (\alpha r_s)^2 [0,225 - 0,676 \ln r_s] \right\}^{-1}, \quad (3.183)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3}.$$

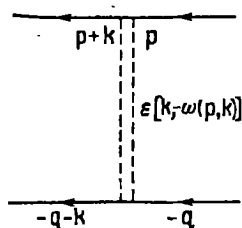
Положив $r_s \approx 1$, видим, что поправки к спиновой восприимчивости, связанные с межэлектронным взаимодействием, также малы.

Исследуем теперь время жизни квазичастицы, находящейся над поверхностью Ферми. Такая квазичастица не будет оставаться там вечно — она будет рассеиваться на частицах «фона», понижая тем самым свою энергию. Иначе говоря, состояние над поверхностью Ферми

¹⁾ Обратим внимание на появление здесь характерного логарифмического члена.

характеризуется конечным временем жизни. То же самое, конечно, применимо и к дырке, находящейся под поверхностью Ферми. На языке квантовой теории поля время жизни выражается через мнимую часть собственной энергии квазичастицы¹⁾. Именно таким образом оно и было вычислено впервые в рамках RPA Куинном и Ферреллом [63]. Их результат, однако, можно получить и более элементарным путем [53].

Именно, как мы уже видели, физическое содержание RPA состоит в том, что каждый электрон окружается



Фиг. 24

соответствующим облаком поляризации. Поэтому взаимодействие между электронами при рассеянии одного из них, скажем, из состояния с импульсом $\hbar p$ ($p > k_0$) в какое-то другое состояние с импульсом $\hbar(p+k)$ можно описать экранированным потенциалом, причем характер экранирования определяется динамической диэлектрической проницаемостью $\epsilon[k, -\omega(p, k)]$ (фиг. 24). Время жизни можно теперь вычислить просто по теории возмущений (во втором порядке). Таким путем находим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \frac{|v_{\mathbf{k}}|^2}{|\epsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]|^2} n_{\mathbf{q}\sigma} (1 - n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}, \sigma}) \times \\ \times (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}) \delta[\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) + \omega(\mathbf{q}, \mathbf{k})], \quad (3.184)$$

¹⁾ Речь идет в данном случае о «собственной энергии», обусловленной взаимодействием электрона с другими частицами (а не с собственным полем). По этой причине термин «собственная энергия» представляется несколько неудачным. Вместо него часто употребляется термин «массовый оператор» (название заимствовано из релятивистской теории поля, где добавка к энергии проявляется как добавка к массе). — *Прим. ред.*

где $v_k = 4\pi e^2/k^2$. Заметим, что частота $\omega(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ должна быть положительной, $\omega(\mathbf{q}, \mathbf{k}) > 0$, или, что эквивалентно, $\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) < 0$.

С помощью равенства (3.168б) выражение (3.184) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \frac{\text{Im } \varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]}{|\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]|^2} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, s}) = \\ &= - \sum_{\mathbf{k}} \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, s}) = \\ &= - \sum_{k_0^2 < |\mathbf{p}+\mathbf{k}|^2 < p^2} \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]}. \quad (3.185) \end{aligned}$$

Это выражение в точности совпадает с тем, что дает расчет Куинна и Феррелла, получивших для мнимой части собственной энергии формулу

$$E_{\text{corr}}^{\text{Im}}(\mathbf{p}) = \sum_{k_0^2 < |\mathbf{p}+\mathbf{k}|^2 < p^2} \frac{4\pi e^2}{k^2} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]}. \quad (3.186)$$

Действительно, время жизни электронного состояния связано с мнимой частью собственной энергии электрона равенством

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{2}{\hbar} E_{\text{corr}}^{\text{Im}}(\mathbf{p}). \quad (3.187)^1$$

Множитель 2 возникает из-за того, что мы вычисляем затухание не волновой функции электронной системы, а электронной плотности.

Если принимать во внимание только низшие возбужденные состояния, то выражение (3.185) можно заметно упростить, пользуясь тем, что всюду будут входить

¹⁾ Формула (3.187) фактически является лишь приближенной. Она справедлива только в пренебрежении зависимостью вещественной части массового оператора от частоты (см., например, [70]). — *Прим. ред.*

только малые частоты. С помощью формулы (3.172а) мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \sum_{k_0^2 < |\mathbf{p} + \mathbf{k}|^2 < p^2} \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \frac{k_{FT}^2}{k^2} \frac{1}{|\varepsilon(\mathbf{k}, 0)|^2} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{\hbar k_0} = \\ &= \frac{e^2 k_{FT}^2 k_0^2}{2\hbar} \left(\frac{p}{k_0} - 1 \right)^2 \int_0^{2k_0} \frac{dk}{k^4 |\varepsilon(\mathbf{k}, 0)|^2}. \end{aligned} \quad (3.188)$$

Без учета экранирования последний интеграл сильно расходился бы. С учетом же экранирования интеграл сходится, и для времени жизни квазичастицы в ближайшей окрестности поверхности Ферми мы получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi e^2 k_0^2}{4\hbar} \left(\frac{\hbar}{6m\omega_p} \right)^{1/2} \left(\frac{p}{k_0} - 1 \right)^2. \quad (3.189)$$

Эта величина пропорциональна $(p - k_0)^2/k_0^2$, что, как мы знаем, и следовало ожидать на основе простых соображений, связанных с ограничениями, накладываемыми принципом Паули на числа начальных и конечных состояний при рассеянии частиц.

Из формулы (3.189) явствует, что в пределе при $p \rightarrow k_0$ время жизни квазичастицы становится бесконечно большим. Это относится только к квазичастицам, находящимся точно на поверхности Ферми. Все другие состояния затухают со временем.

§ 6. СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯХ, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Принципиальная польза РРА состоит в том, что эта аппроксимация приводит нас к нетривиальной модели системы взаимодействующих электронов. Так, оказывается возможным явно вычислить энергию основного состояния, теплоемкость, спиновую восприимчивость, время жизни квазичастиц вблизи поверхности Ферми, обна-

ружить скачок функции распределения на поверхности Ферми и т. д. Вообще говоря, выражения для различных характеристик системы получаются в виде рядов с общей структурой типа (3.98). Из этих выражений видно, как взаимодействие между электронами меняет свойства электронной системы. Кроме того, в пределе очень высоких концентраций электронного газа ($r_s \ll 1$) полученные формулы весьма точны. Следует признать большим достижением тот факт, что мы нашли модель системы многих частиц, допускающую явное рассмотрение. Таким путем удается выявить существенные особенности многоэлектронной системы. С другой стороны, от решения задачи о свободном электронном газе при высоких концентрациях до описания свойств электронов в реальном твердом теле еще очень далеко. При переходе к реальной ситуации необходимо, во-первых, обобщить теорию свободного электронного газа на случай концентраций, характерных для реальных металлов ($2 \leq r_s \leq 5,5$), и, во-вторых, принять во внимание наличие периодической ионной решетки.

В обоих этих направлениях уже кое-что сделано. Можно указать ряд приближенных схем, в рамках которых, по-видимому, удастся получить разумное описание взаимодействия между электронами в «свободном» электронном газе при концентрациях, типичных для металлов. Мы кратко обсудим эти возможности в настоящем параграфе. Кроме того, можно обобщить RPA, дабы учесть влияние потенциала ионов на поведение электронного газа в случае больших длин волн. Это обобщение явится темой следующей главы.

В неприменимости RPA при плотностях электронного газа соответствующих значениям $r_s \approx 1$, можно убедиться многими способами. Например, как мы уже говорили, «обменная» поправка второго порядка к энергии основного состояния составляет 0,046 *ридберга*. При плотностях, соответствующих $r_s = 1$, это около 30% всей корреляционной энергии ($-0,142$ *ридберга*), вычисленной в рамках RPA. Можно, однако, надеяться улучшить RPA, вычисляя следующие члены рядов теории возмущений для поляризуемости, энергии основного состояния и т. д. Такие расчеты, например, были выполнены Дюбуа [31]

для теплоемкости и в принципе для энергии основного состояния. С точки зрения изучения структуры рядов теории возмущений эти расчеты представляют определенный интерес. Однако весьма сомнительно, чтобы таким путем можно было получить адекватное описание свойств электронного газа при концентрациях, характерных для металлов.

Дело главным образом в том, что разложение типа (3.98) для энергии основного состояния (а также соответствующие разложения для теплоемкости, спиновой восприимчивости и т. д.) законно только в случае слабой связи, когда потенциальная энергия электрона мала по сравнению с его кинетической энергией. С другой стороны, как мы уже замечали, при концентрациях, характерных для металлов, кинетическая и потенциальная энергии электрона сравнимы друг с другом. Это равным образом ставит под сомнение и возможность получить правильную картину поведения электронного газа при «металлических» концентрациях, как-то обобщая расчеты, выполненные для случая сильной связи.

Чтобы понять поведение электронного газа при «металлических» концентрациях, весьма полезно рассмотреть вклад в корреляционную энергию от различных передач импульса. Мы уже видели [см., например, формулы (3.129) и (3.130)], что вклад в корреляционную энергию от данной передачи импульса всегда можно выделить, вычисляя, скажем, $E_{\text{int}}(\mathbf{k})$, а затем интегрируя по константе связи. В § 3 настоящей главы мы уже нашли вклад в корреляционную энергию от дальней части кулоновского взаимодействия (т. е. от передач импульса $\hbar k \leq \hbar k_c$) в рамках RPA и обсудили результат (3.94). Мы рассматривали там также два типа возможных поправок к результату RPA для дальней части корреляционной энергии — поправки к энергии плазмона, связанные с членами U и $H_{s.r.}$ в гамильтониане. Сюда следует добавить еще поправку к вкладу отдельных частиц, связанную с членом $H_{s.r.}$ (т. е. с одновременным действием операторов $H_{s.r.}$ и H_{rp}). Согласно оценке [26], эта поправка составляет приблизительно $0,014 \beta^4/r_s$ *ридберга*. Все три указанные поправки обладают одной общей чертой — они быстро возрастают с увеличением β или r_s .

При типичных для металлов концентрациях и при $\beta = 0,47 r_s^{1/4}$ эти поправки еще малы и ими можно пренебречь. При переходе же к большим значениям передач импульса в интересующей нас области концентраций указанные поправки явно *не* будут малыми.

По существу, совершенно ясно, что при больших передачах импульса приближение хаотических фаз должно приводить к существенным трудностям [26, 34]. Как мы уже видели, в RPA не делается различия между вкладами в корреляционную энергию от электронов с параллельными и антипараллельными спинами. С другой стороны, из физических соображений можно ожидать, что электроны с параллельными спинами просто не будут чувствовать короткодействующих сил, так как они удалены друг от друга благодаря принципу Паули. Математически это проявляется в том, что при больших передачах импульса «обменные» члены ряда теории возмущений (которые возникают только для электронов с параллельными спинами и которыми мы пренебрегаем в рамках RPA) взаимно уничтожаются с «прямыми» членами, соответствующими взаимодействию электронов с параллельными же спинами. Отсюда следует вывод, что только электроны с антипараллельными спинами взаимодействуют посредством той части кулоновских сил, которая соответствует большим передачам импульса. Причина указанной компенсации весьма проста. Любому прямому процессу перехода для электронов с параллельными спинами, описываемому матричным элементом перехода V_k , всегда сопутствует «сопряженный» обменный процесс, характеризваемый матричным элементом V_{k+p+q} ¹⁾. При малых передачах импульса, как мы уже видели, эти обменные члены несут существенны. При больших же передачах импульса они взаимно уничтожаются с «прямыми» членами, которые описывают взаимодействие между электронами с параллельными спинами.

Можно оценить величину этого эффекта во втором порядке теории возмущений. Полный вклад электронов

¹⁾ Для электронов с антипараллельными спинами такие обменные процессы невозможны.

с параллельными спинами в ближнюю часть корреляционной энергии равен [26]

$$E_{\parallel}^{(2)}(k \geq k_c) = \frac{E_2^{(a)}}{2} + E_2^{(b)} \approx \\ \approx (0,021 + 0,062 \ln \beta - 0,021 \beta^2) \text{ ридберг}. \quad (3.190)$$

Результат (3.190) справедлив при $\beta \leq 3/4$ и является несколько заниженным при больших значениях β . Он наглядно иллюстрирует взаимную компенсацию, происходящую при больших передачах импульса.

В связи с этим уместно спросить, почему вообще RPA «работает» при какой-либо концентрации? Ответ состоит в том, что при высоких концентрациях главный вклад в корреляционную энергию (связанный со значениями $\beta \leq 0,81r_s^{1/2}$) дают процессы с *малыми* передачами импульса, для которых RPA вполне применимо. Вклад процессов с большими передачами импульса становится существенным только при переходе к «металлическим» концентрациям электронов. Чтобы исследовать свойства системы в этом случае, необходимо выйти за рамки RPA.

Хаббард предложил обойти трудность, связанную с большими передачами импульса, с помощью следующей приближенной формулы для диэлектрической проницаемости $\epsilon(k\omega)$:

$$\epsilon_H(k\omega) = 1 + \frac{4\pi\alpha_0(k\omega)}{1 + f(k) 4\pi\alpha_0(k\omega)}, \quad (3.191)$$

где

$$f(k) = \frac{1}{2} \frac{k^2}{k^2 + k_F^2}.$$

Видно, что $\epsilon_H(k\omega) \approx \epsilon_{RPA}(k\omega)$ для малых k . С другой стороны, при больших k использование $\epsilon_H(k\omega)$ при вычислении энергии основного состояния приводит к уменьшению вдвое вклада в корреляционную энергию от процессов с данной передачей импульса. Это уменьшение соответствует уничтожению «обменными» членами половины «прямых» членов, связанных с данной передачей импульса. Результаты Хаббарда приведены в табл. 9.

Нозьер и автор настоящей книги предложили при рассмотрении больших передач импульса обратить нужду в добродетель и учитывать только взаимо-

Таблица 9

Значения корреляционной энергии

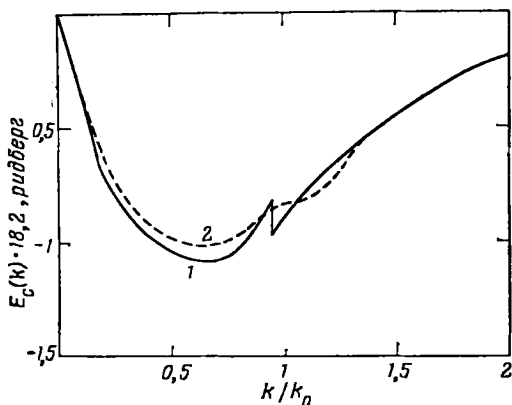
r_s	2	3	4	5	
E_{corr}^a ридберг/электрон	-0,090	-0,082	-0,075	-0,069	По Вигнеру
	-0,099	-0,086	-0,074	-0,067	По Хаббарду [34]
	-0,094	-0,081	-0,072	-0,065	Согласно формуле (3.194) и работе [26]
	-0,105	-0,088	-0,076	-0,069	По Гэскеллу [64]

действие между электронами с антипараллельными спинами. Далее, удалось показать, что это взаимодействие можно с разумной точностью рассматривать просто во втором порядке теории возмущений. Этот метод должен быть хорош для значений $\beta \geq 1,5$. Как мы уже видели, RPA применимо для значений $\beta \leq 0,47 r_s^{1/2}$. Чтобы получить вклад от промежуточных значений импульса передачи, надо произвести плавную интерполяцию между указанными областями больших и малых k . Таким образом, в рассматриваемом методе, во-первых, предполагается, что при малых передачах импульса RPA хорошо описывает происходящие процессы и, во-вторых, что влияние кулоновского взаимодействия на данное свойство системы плавно меняется при изменении импульса передачи.

На фиг. 25 приведены кривые, иллюстрирующие вклады в корреляционную энергию от различных передач импульса для Na. При построении кривой Нозьера — Пайнса в области $k/k_0 \leq 0,47 r_s^{1/2}$ использовалось выражение (3.94). В области же $k/k_0 \geq 0,47 r_s^{1/2}$ использовался результат второго приближения теории возмущений (только для антипараллельных спинов)

$$E_2^{a-||} = - \{0,025 - 0,063 \ln \beta + 0,0064 \beta^2\} \text{ ридберг. } (3.192)$$

Это выражение получается в результате деления пополам вклада «прямых» процессов (3.96). Кривая Хаббарда основана на его численном расчете энергии основного состояния с помощью приближенной формулы (3.191). Видно, что оба метода приводят к почти одинаковым



Фиг. 25. Зависимость вклада от процессов с данной передачей импульса k в корреляционную энергию от величины k/k_0 .

1 — кривая, полученная Нозьером и Пайнсом; 2 — Хаббардом.

результатам. Так как скачок функции $E_c(k)$ при $k/k_0 = 0,47 r_s^{1/2}$ расположен почти симметрично, можно получить явное выражение для E_{corr} , просто полагая $\beta = 0,47 r_s^{1/2}$ в выражениях (3.94) и (3.192) соответственно для дальней и ближней частей корреляционной энергии. В результате находим

$$E_{\text{corr}}^{\text{л.г.}}(\beta) = -0,043 \text{ ридберг}, \quad \beta = 0,47 r_s^{1/2}, \quad (3.193)$$

$$E_{\text{corr}}^{\text{с.г.}}(\beta) = -0,072 + 0,031 \ln r_s \text{ ридберг}$$

и

$$E_{\text{corr}} \approx -0,115 + 0,031 \ln r_s \text{ ридберг}. \quad (3.194)$$

Соответствующие численные значения корреляционной энергии приведены в табл. 9.

Еще один метод вычисления корреляционной энергии при «металлических» плотностях был предложен Гэскел-

лом [64]. Гэскелл рассчитал энергию основного состояния вариационным методом, используя волновую функцию вида

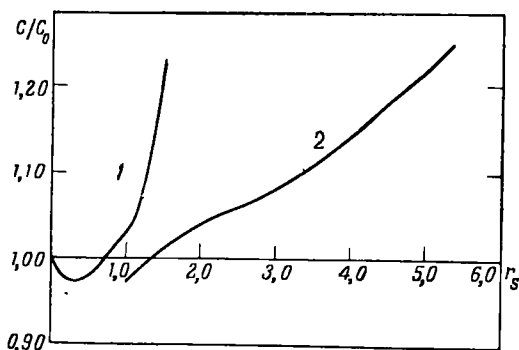
$$\Psi = D \prod_{i < j} f(r_{ij}), \quad (3.195)$$

где D — детерминант, составленный из плоских волн. Из сравнения выражений (3.195) и (3.83) видно, что такой вид волновой функции соответствует методу коллективных переменных. Весьма громоздкие выкладки (с помощью аппроксимаций, позволяющих представить детерминант Слэтера как функцию ρ_k [65]), привели к результатам, также приведенным в табл. 9.

Из табл. 9 видно, что все методы оценки корреляционной энергии при промежуточных концентрациях в общем согласуются друг с другом. Кроме того, сравнение с табл. 8 показывает, что различные методы приводят, в целом, к хорошему согласию теории с опытом в случае щелочных металлов. Используя волновую функцию (3.195), Гэскелл нашел также функцию $g(r)$. При $r_s \leq 2,66$ она ведет себя разумным образом, но при $r_s \geq 2,66$ становится отрицательной при малых r . Такое поведение функции $g(r)$ опять следует рассматривать как указание на незаконность некоторых аппроксимаций, принятых в расчете. Вычисление $g(r)$ с помощью интерполяционных процедур Хаббарда или Нозьера — Пайнса пока еще отсутствует.

Недавно интерполяционный метод [26] был использован Сильверстейном [66] для исследования влияния межэлектронного взаимодействия на теплоемкость и спиновую восприимчивость электронного газа при типичных для металлов концентрациях. Явные выражения для вкладов в указанные величины от процессов с малыми передачами импульса были вычислены в рамках RPA, а вклады от процессов с большими передачами импульса вычислялись во втором порядке теории возмущений. При этом взаимодействие электронов с параллельными спинами не учитывалось. Вклады процессов с промежуточными передачами импульса находились путем плавной интерполяции между первой и второй областями. Сравнение полученных результатов [66] для теплоемкости

с результатами Дюбуа дано на фиг. 26. Видно, что при $r_s \geq 1$ результаты «улучшенной» теории Дюбуа, годной при высокой плотности, весьма заметно отличаются от результатов Сильверстейна. Расчет Сильверстейна показывает, что взаимодействие между электронами не слишком сильно влияет на теплоемкость электронного газа — поправки в лучшем случае оказываются порядка 20%.



Фиг. 26. Сравнение результатов, полученных для теплоемкости.

1 — кривая Дюбуа (высокие концентрации); 2 — Сильверстейна.

Этот расчет может быть непосредственно применен к щелочным металлам, если известна средняя эффективная масса m^* электронов на поверхности Ферми. Результаты работы [66] для теплоемкости и спиновой восприимчивости щелочных металлов приведены в табл. 10. Согласно теории с опытом для спиновой восприимчивости Li и Na может считаться вполне удовлетворительным. Теоретические значения теплоемкости могут еще измениться, если принять во внимание взаимодействие электронов с фононами. (В работе [67] было показано, что это взаимодействие не оказывает влияния на величину парамагнитной восприимчивости χ_s .) Если считать, что теоретические значения теплоемкости вычислены достаточно аккуратно (скажем, с точностью до $\sim 10\%$), то из табл. 10 можно заключить, что электрон-фононное взаимодействие в Li и Na приводит к увеличению тепло-

емкости, а в K, Rb и Cs — к уменьшению ее. Расчет [67] показывает, что это увеличение теплоемкости для Na как раз имеет правильный порядок величины, чтобы объяснить расхождение теории с опытом, имеющееся в табл. 10.

Таблица 10

**Теплоемкость и спиновая восприимчивость
щелочных металлов**

	Li	Na	K	Rb	Cs
r_s	3,22	3,96	4,87	5,18	5,57
$(m^*/m)^{1)}$	1,66	1,00	1,09	1,21	1,76
$(C^*/C_0)_{\text{theor}}$	1,96	1,15	1,35	1,56	2,86
$(C^*/C_0)_{\text{exp}}$	2,19 ²⁾	1,27 ²⁾	1,25 ³⁾	1,25 ³⁾	1,47 ³⁾
$\chi_{\text{сог}}^* \cdot 10^6$	2,21	0,86	0,73	0,78	1,15
$\chi_{\text{exp}} \cdot 10^6$	$2,08 \pm 0,1$	$0,89 \pm 0,04$			

¹⁾ Данные взяты из работы Хэма [6].

²⁾ Данные Мартина [58].

³⁾ Данные Лина и Филлипса, приведенные в работе Хэма [6].

Резюмируя, следует признать, что наш метод трактовки межэлектронного взаимодействия в металлах далеко не идеален, но, по-видимому, это лучшее, что можно сделать в настоящее время. Мы предполагали не только, что допустима указанная выше процедура интерполяции, но и что влияние периодичности ионной решетки также невелико. Это последнее предположение можно в какой-то мере оправдать тем, что при вычислении макроскопических характеристик металлов, по существу, производится усреднение по всем передачам импульса. Известные надежды вселяет здесь согласие опытных данных с выполненными до сих пор расчетами. С другой стороны, при вычислении отклика системы электронов на длинноволновое внешнее возмущение учет периодичности решетки оказывается, как мы увидим в гл. IV, весьма существенным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sommerfeld A., Zs. Phys., **47**, 1 (1928).
2. Seitz F., The Modern Theory of Solids, New York, 1940.
(Имеется перевод: Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, М. — Л., 1949.)
3. Pauli W., Zs. Phys., **41**, 81 (1927).
4. Schumacher R. T., Slichter C. P., Phys. Rev., **101**, 58 (1956).
5. Schumacher R. T., Vehse W. E., Bull. Am. Phys. Soc., **4**, 296 (1960).
6. Ham F. S., Phys. Rev., **128**, 82, 2524 (1962).
7. Pines D., в сборнике «The Many-Body Problem», New York 1961. (Имеется перевод: Пайнс Д., Проблема многих тел, ИЛ, 1963.)
8. Pines D., Phys. Rev., **92**, 636 (1953).
9. Wigner E. P., Seitz F., Phys. Rev., **43**, 804 (1933).
10. Bohm D., Pines D., Phys. Rev., **92**, 609 (1953).
11. Sawada K., Phys. Rev., **108**, 372 (1957).
12. Sawada K., Brueckner K., Fukuda N., Brout R., Phys. Rev., **108**, 507 (1957).
13. Anderson P. W., Phys. Rev., **112**, 1900 (1958).
14. Suhl H., Werthamer N. R., Phys. Rev., **122**, 359 (1961).
15. Brooks H., Nuovo Cimento, Suppl., **7**, 165 (1958).
16. Slater J. C., Phys. Rev., **81**, 385 (1951).
17. Bardeen J., Phys. Rev., **50**, 1098 (1936).
18. Wohlfarth E. P., Phil. Mag., **41**, 534 (1950).
19. Landsberg P. T., Proc. Phys. Soc., **A62** (1949).
20. Wigner E. P., Phys. Rev., **46**, 1002 (1934); Trans. Farad. Soc., **34**, 678 (1938).
21. Pines D., Bohm D., Phys. Rev., **85**, 338 (1952).
22. Daunt, Electronic Specific Heat in Metals, в книге «Progress in Low Temperature Physics», ed by Gorter, Amsterdam, 1955.
23. Pines D., в сборнике «Advances in Solid State Physics» ed. by Seitz F. and Turnbull D., vol. I, New York, 1955, p. 373.
24. Carr W. J., Phys. Rev., **122**, 1437 (1961).
25. Carr W. J., Caldwell-Horsefall R. A., Fein E. A., Phys. Rev., **124**, 747 (1961).
26. Nozières P., Pines D., Phys. Rev., **111**, 442 (1958).
27. Mott N. F., Jones H., The Theory of Metals and Alloys, New York, 1936, p. 87.
28. Fletcher J. G., Larson D. C., Phys. Rev., **111**, 455 (1958).
29. Bohm D., в сборнике «The Many-Body Problem», Paris — New York, 1959, p. 401.
30. Bohm D., Huang K., Pines D., Phys. Rev., **107**, 71 (1957).
31. DuBois D. F., Ann. Phys., **7**, 174; **8**, 24 (1959).
32. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., **106**, 364 (1957).
33. Macke W., Zs. Naturforsch., **5a**, 192 (1950).
34. Hubbard J., Proc. Roy. Soc., **A243**, 336 (1957).

35. Lindhard J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-fys. Medd., **28**, 8 (1954).
36. Nozières P., Pines D., Nuovo Cimento, [X] **9**, 470 (1958).
37. Fermi E., Phys. Rev., **57**, 485 (1940).
38. Kramers H. A., Physica, **13**, 401 (1947).
39. Bohr A., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd., **24**, 19 (1948).
40. Hubbard J., Proc. Phys. Soc., **A68**, 441, 916 (1955).
41. Fröhlich H., Pelzer H., Proc. Phys. Soc., **A68**, 525 (1955).
42. Ritchie R. H., Phys. Rev., **106**, 874 (1957).
43. Fano U., Phys. Rev., **103**, 1202 (1956).
44. van Hove L., Phys. Rev., **95**, 249 (1954).
45. Nozières P., Pines D., Phys. Rev., **109**, 741 (1958).
46. Rickayzen G., Phys. Rev., **115**, 795 (1959).
47. Ehrenreich H., Cohen M., Phys. Rev., **115**, 786 (1959).
48. Goldstone J., Gottfried K., Nuovo Cimento, [X] **13**, 849 (1959).
49. Климонтович Ю., Силин В., УФН, **70**, 247 (1960).
50. Pines D., Ph. D. Thesis, Princeton University, 1950, не опубликовано.
51. Wolff P., Phys. Rev., **92**, 18 (1953).
52. Ferrell R. A., Phys. Rev., **107**, 450 (1957).
53. Ritchie R. N., Phys. Rev., **114**, 644 (1959).
54. Langer J., Vosko S. J., Journ. Phys. Chem. Solids, **12**, 196 (1960).
55. Friedel J., Nuovo Cimento, Suppl., **7**, 287 (1958).
56. Rowland T., Phys. Rev., **119**, 900 (1960).
57. Kohn W., Vosko S. H., Phys. Rev., **119**, 912 (1960).
58. Martin D. L., Phys. Rev., **124**, 238 (1961); Proc. Roy. Soc., **A236**, 378 (1961).
59. Glick A., Ferrell R., Ann. Phys., **11**, 359 (1960).
60. Ueda S., Progr. Theor. Phys., **26**, 45 (1961).
61. Gell-Mann M., Phys. Rev., **106**, 369 (1957).
62. Brueckner K. A., Sawada K., Phys. Rev., **112**, 328 (1958).
63. Quinn J., Ferrell R., Phys. Rev., **112**, 812 (1958).
64. Gaskell T., Proc. Phys. Soc., **77**, 1182 (1961); **80**, 1091 (1962).
65. Edwards S. F., Proc. Phys. Soc., **72**, 685 (1958).
66. Silverstein S. P., Phys. Rev., **128**, 631 (1962); Phys. Rev., в печати.
67. Simkin D., Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1963, не опубликовано.
68. Skinner H. B. W., Phil. Trans. Roy. Soc., **A239**, 95 (1940).
69. Ham F. S., Phys. Rev., в печати.
- 70*. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, М., 1961.
- 71*. Зубарев Д. Н., ЖЭТФ, **25**, 548 (1953).
- 72*, Власов А. А., ЖЭТФ, **8**, 291 (1938).

Задачи

1. Вывести формулу (3.44) для статического фактора в приближении Хартри — Фока, проведя суммирование, указанное в формуле (3.43). Найти бинарную функцию распределения (3.45).

2. Найти предельное значение

$$\lim_{k \rightarrow 0} E_2^{(a)} \text{ [уравнение (3.53)]}.$$

[Указание. Вычисляя сумму с учетом принципа Паули, воспользоваться равенством (3.52).] Используя полученный результат, найти коэффициент при $\ln r_s$ в выражении Гелл-Манна и Бракнера для корреляционной энергии.

3. Каноническое преобразование, исключаящее в низшем порядке по g_k^2 оператор H_{int} (3.78), задается оператором

$$S = \sum_{\mathbf{k}, i} \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^{1/2} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i}{m\omega_p^2} \pi_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}.$$

Проверить справедливость высказанного утверждения.

Использовать это преобразование для вычисления с точностью до членов порядка g_k^2 : а) сдвига энергии плазмона в рамках RPA, б) величины H_{rp} и в) «обменного» сдвига энергии плазмона [см. формулу (3.93)].

4. Можно глубже понять, почему метод коллективных переменных приводит к правильному результату для энергии основного состояния, если рассматривать добавочные члены в расширенном гамильтониане (3.70) как слабо связанные с основным гамильтонианом (3.15). Показать во втором порядке теории возмущений (с использованием *точных* волновых функций электронного гамильтониана), что суммарный эффект добавленных членов сводится к увеличению энергии основного состояния на величину

$$\sum_{\mathbf{k} < k_c} \frac{\pi_{\mathbf{k}}^+ \pi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon(\mathbf{k}, 0)}.$$

При $\epsilon(\mathbf{k}, 0) \geq 0$ (см. приложение Б) отсюда следует, что энергия основного состояния системы, описываемой расширенным гамильтонианом (3.70), больше или равна соответствующей энергии для первоначального гамильтониана (3.15).

5. Линейный адмиттанс $K(\mathbf{k}\omega)$, введенный в приложении Б, является *запаздывающим*. Показать, что он представляет собой фурье-образ по времени от *запаздывающего* коммутатора

$$-i \langle \Psi_0 | [\rho_{\mathbf{k}}(\tau), \rho_{-\mathbf{k}}(0)] | \Psi_0 \rangle \theta(\tau),$$

где операторы и волновые функции состояния взяты в представлении Гейзенберга, а

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

Показать также, что причинная функция

$$K_p(\mathbf{k}, \omega) = \sum_n (\rho_{\mathbf{k}}^+)^2_{n0} \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{n0} - i\delta} \right\}$$

есть фурье-образ функции распространения флуктуаций плотности

$$K_p(\mathbf{k}, \tau) = -i \{ \langle \Psi_0 | \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rho_{\mathbf{k}}^+(0) | \Psi_0 \rangle \theta(\tau) + \\ + \langle \Psi_0 | \rho_{\mathbf{k}}^+(0) \rho_{\mathbf{k}}(\tau) | \Psi_0 \rangle \theta(-\tau) \}.$$

(Такие функции распространения всегда фигурируют в расчетах, выполненных методами квантовой теории поля.) Рассмотреть различие в аналитических свойствах функций $1/\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ и $1/\epsilon_p(\mathbf{k}\omega)$ [последняя связана с адмиттансом $K_p(\mathbf{k}\omega)$ соотношением типа (П.34)].

6. Вычислить член, пропорциональный k^2 , в дисперсионном уравнении (3.176).

Электроны, плазмоны и фотоны в твердых телах

§ 1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В предыдущей главе мы исследовали свойства системы взаимодействующих электронов при наличии однородного фона компенсирующего положительного заряда. В настоящей главе мы перейдем к рассмотрению взаимодействия электронов в реальных твердых телах. Задача будет состоять в более или менее подробном изложении результатов, касающихся отклика системы электронов на внешние возмущения как продольного, так и поперечного типа. Будут обсуждаться опыты по измерению характеристических потерь энергии (в которых в качестве высокочастотного продольного зонда используются быстрые электроны), а также различные оптические измерения (в которых высокочастотное электромагнитное излучение используется в качестве поперечного зонда). Начнем с краткого обзора наиболее существенных для дальнейшего свойств блоховских матричных элементов и соответствующих энергий возбуждения. При этом мы будем близко следовать работе [1].

Ограничимся рассмотрением только тех твердых тел, в которых имеется хорошо определенная группа валентных электронов (т. е. электронов, находящихся вне внутренних атомных оболочек). Эти электроны находятся в периодически изменяющемся в пространстве поле ионных остатков. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) + \sum_k \left(\frac{2\pi e^2}{k^2} \right) (\rho_k^\dagger \rho_k - N), \quad (4.1)$$

где $V(\mathbf{r}_i)$ есть сумма периодического потенциала поля ионных остатков и хартриевского потенциала валентных электронов.

В дальнейшем будет удобно описывать состояния электронов в терминах собственных функций Φ_μ оператора

$$H_B = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right\}. \quad (4.2)$$

Этот оператор представляет собой сумму одноэлектронных операторов, каждому из которых соответствует полная система собственных функций Φ_μ — обычных функций Блоха. Функция Блоха для электрона с импульсом p , находящегося в зоне m (мы будем пользоваться схемой приведенных зон), удовлетворяет уравнению

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right\} \Phi_{pm}(\mathbf{r}) = \epsilon_{pm} \Phi_{pm}(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

где ϵ_{pm} — соответствующая одноэлектронная энергия. Волновые функции Φ_μ представляют собой детерминанты Слэтера, составленные из функций Φ_μ так же, как в случае свободного электронного газа аналогичные детерминанты составлялись из плоских волн.

Можно поступать и по-другому, используя представление вторичного квантования. В этом представлении волновые функции Φ_μ характеризуются значениями чисел заполнения одноэлектронных состояний $\{p, m\}$. Соответственно вводятся операторы рождения и уничтожения c_{pm}^+ и c_{pm} , удовлетворяющие правилам антикоммутации (см. приложение А):

$$\begin{aligned} [c_{pm}^+, c_{p'n}^+]_+ &= [c_{pm}, c_{p'n}]_+ = 0, \\ [c_{pm}^+, c_{p'n}]_+ &= \delta_{pp'} \delta_{mn}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

В представлении вторичного квантования гамильтониан H_B имеет вид

$$H_B = \sum_{pm} \epsilon_{pm} c_{pm}^+ c_{pm}. \quad (4.5)$$

Как и в предыдущей главе, мы будем в основном интересоваться переходами между основным состоянием Φ_0

и некоторыми возбужденными состояниями Φ_μ , вызванными флуктуациями плотности ρ_k^+ . Оператор ρ_k^+ представляет собой сумму одноэлектронных операторов и принадлежит представлению группы трансляций с волновым вектором k . Следовательно, он вызывает одноэлектронные переходы между состояниями с волновыми функциями, скажем, Φ_{pm} и $\Phi_{p+k, m'}$. Кроме того, в соответствии с принципом Паули состояние $\{p, m\}$ должно быть занятым, а состояние $\{p+k, m'\}$ — свободным. Следовательно, волновые функции возбужденных состояний Φ_μ , получаемых из основного состояния Φ_0 действием оператора ρ_k^+ , можно нумеровать индексами p, k, m, m' (принимая при этом, конечно, во внимание принцип Паули). Для упрощения обозначений, однако, мы будем говорить просто о переходе с матричным элементом

$$(\rho_k^+)_{\mu 0},$$

раскрывая явное значение индекса μ при суммировании только там, где это необходимо.

Нам придется также иметь дело с силами осцилляторов для состояний, описываемых функциями Блоха. Заметим прежде всего, что правило f -сумм (3.133) полностью применимо и к электронам, движущимся в периодическом поле, так как оно справедливо для точных состояний любой системы многих частиц, в которой силы не зависят от скорости. В частности, можно ввести силы осцилляторов f_{0v} , определив их соотношениями

$$f_{0v} = \frac{2m}{\hbar k^2} |(\rho_k^+)_{v0}|^2 \omega_{v0}. \quad (4.6)$$

Величины f_{0v} удовлетворяют правилу f -сумм

$$\sum_v f_{0v} = N_v, \quad (4.7)$$

где N_v — число валентных электронов в рассматриваемой зоне (или зонах).

Одночастичные процессы возбуждения, описываемые матричным элементом $(\rho_k^+)_{v0}$, можно разделить на два типа: внутризонные и межзонные. Внутризонные переходы возможны только для электронов в зоне проводимости металла или полупроводника, (В валентной зоне

изолятора или собственного полупроводника при низких температурах они запрещены принципом Паули.) Такого рода переходы, по существу, совершенно аналогичны процессам возбуждения одночастичного типа в свободном электронном газе. Межзонные переходы представляют собой существенно новый тип, связанный с периодической структурой твердого тела.

Блоховские матричные элементы, частоты возбуждения и силы осцилляторов имеют особенно простой вид в предельном случае больших длин волн ($k \ll k_0$). Так, для внутризонных переходов легко находим

$$|(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{v0}|^2 = 1 + O(k^2), \quad (4.8)$$

как и в случае свободного электронного газа. Соответствующая энергия возбуждения равна

$$\hbar\omega_{v0} = \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \mu} - \varepsilon_{\mathbf{p}\mu} \approx \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}\mu} + \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}) (\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}\mu}) + \dots \quad (4.9)$$

Усредним это выражение по всем направлениям вектора $\mathbf{k}$, считая рассматриваемое твердое тело изотропным (это предположение всегда будет делаться в настоящей главе). Получим

$$\hbar \langle \omega_{v0} \rangle \approx \frac{k^2}{2} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{p}\mu}}{\partial p^2} \right\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (4.10)$$

Здесь $1/m^*$ есть средняя обратная эффективная масса рассматриваемых электронов проводимости. Для силы осциллятора, соответствующей внутризонному переходу в предельном случае длинных волн, мы имеем

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_{0v}^{\text{intra}} = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{2m}{\hbar k^2} \omega_{v0}^{\text{intra}} |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{v0}^{\text{intra}}|^2 = \frac{m}{m^*}. \quad (4.11)$$

Матричные элементы, соответствующие межзонным переходам, легче всего вычислить, составляя матричные элементы по функциям Блоха от обеих частей равенства (3.134):

$$\omega_{v0} (\rho_{\mathbf{k}}^+)_{v0} = \left[\sum_i \left\{ \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) \right\} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right]_{v0}. \quad (4.12)$$

В пределе при $k \rightarrow 0$ мы имеем переход из состояния, скажем, $\{p, v\}$ в одной зоне в состояние $\{p, l\}$ в другой зоне. Соответствующая энергия возбуждения есть

$$\hbar\omega_{lv}(p) = \varepsilon_{lp} - \varepsilon_{vp}. \quad (4.13)$$

Для матричного элемента перехода в соответствии с (4.12) получаем

$$\lim_{k \rightarrow 0} (\rho_k^+)_{v0} = \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})_{lv}}{\omega_{lv}(p) m}. \quad (4.14)$$

Сила осциллятора, усредненная по всем направлениям вектора $\mathbf{k}$, равна

$$f_{lv}(p) = \left\langle \frac{2m}{\hbar k^2} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})_{lv}^2 \omega_{lv}}{\omega_{lv}^2 m^2} \right\rangle = \frac{2}{m} \frac{|(p)_{lv}|^2}{\hbar \omega_{lv}(p)}. \quad (4.15)$$

Следует особо отметить одну новую черту правила f -сумм (4.7). Поскольку мы рассматриваем все одно-электронные состояния, соответствующие данному периодическому потенциалу, суммирование в формуле (4.7) должно производиться по всем возможным переходам электронов, находящихся в рассматриваемой зоне. Поэтому наряду с переходами в более высокие зоны необходимо рассматривать и переходы в зоны, лежащие ниже. Последним переходам соответствуют отрицательные силы осцилляторов, так как отрицательны фигурирующие в них частоты возбуждения. Рассмотрим, например, правило сумм для электронов проводимости в металле. Согласно соотношениям (4.7) и (4.11), его можно записать в виде

$$\frac{m}{m^*} = 1 - \frac{1}{N_v} \left\{ \sum_{\substack{l > v \\ p}} f_{lv}(p) + \sum_{\substack{l < v \\ p}} f_{lv}(p) \right\}, \quad (4.16)$$

где индекс v относится к зоне проводимости. Если силы осцилляторов для переходов из зоны проводимости в вышележащие зоны превосходят силы осцилляторов, соответствующих переходам в зоны нижележащие, то $m/m^* < 1$ и $m^* > m$. Если же имеет место обратная ситуация, то величина m^* оказывается меньше m . Это изменение относительной роли различных межзонных переходов ясно видно на примере щелочных металлов (ср.

табл. 6). В этих металлах, по мере того как электроны внутренних оболочек начинают играть все более существенную роль, происходит переход от значения $m^* \approx 1,45 m$ для Li к величине $m^* \approx 0,83 m$ для Cs.

Заметим далее, что для валентных электронов в полупроводнике или изоляторе также можно написать правило «f-сумм» в виде

$$\sum_{l > v} f_{lv} + \sum_{l < v} f_{lv} = N_v,$$

так что

$$\sum_{l > v} f_{lv} = N_v - \sum_{l < v} f_{lv} = N_v + \sum_{l < v} f_{vl}. \quad (4.17)$$

Иначе говоря, наличие «внутренних» зон приводит к увеличению сил осцилляторов, соответствующих переходам из валентной зоны в вышележащие.

§ 2. МОДИФИКАЦИЯ $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$

В случае больших длин волн опять оказывается весьма удобным описывать эффекты, связанные с межэлектронным взаимодействием, с помощью диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$, зависящей от частоты и волнового вектора. При меньших длинах волн такой подход оказывается менее плодотворным. Дело в том, что теперь мы имеем дело с *периодической* структурой, которая *не является* трансляционно-инвариантной. Поэтому отклик системы на возмущение с волновым вектором $\mathbf{k}$ и частотой ω характеризуется не только возбуждениями с импульсом $\hbar\mathbf{k}$, но также и возбуждениями с импульсами $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)$, где $\mathbf{K}_n$ — любой вектор обратной решетки. В недавней весьма элегантной работе [2], посвященной вычислению статической диэлектрической проницаемости изолятора с кубической симметрией, было показано, что возбуждения последнего типа приводят к поправкам на *местное поле*. В случае больших длин волн для металлов, полупроводников и многих изоляторов эти поправки сравнительно малы, и в дальнейшем мы будем ими пренебрегать.

Величину $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ в приближении Хартри — Фока можно вычислить, просто подставляя в точное выражение

(3.110) соответствующие блоховские матричные элементы и частоты возбуждений. В результате получаем

$$\frac{1}{\epsilon_{HF}(\mathbf{k}\omega)} = 1 - 4\pi\alpha_B(\mathbf{k}\omega), \quad (4.18)$$

где $4\pi\alpha_B(\mathbf{k}\omega)$ — поляризуемость газа невзаимодействующих «блоховских» электронов, определяемая равенством

$$4\pi\alpha_B(\mathbf{k}\omega) = -\frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mu} |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\mu 0}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{\mu 0} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{\mu 0} + i\delta} \right\}. \quad (4.19)$$

Матричные элементы $(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\mu 0}$ и соответствующие частоты возбуждения $\omega_{\mu 0}$ определены здесь по отношению к состояниям, описываемым функциями Блоха. Таким образом, в приближении Хартри — Фока спектр энергетических потерь определяется динамическим форм-фактором вида

$$S_{HF}(\mathbf{k}\omega) = \sum_{\mu} |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\mu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mu 0}). \quad (4.20)$$

При этом падающие быстрые электроны вызывают в системе как внутризонные, так и межзонные переходы отдельных частиц.

Величину диэлектрической проницаемости в приближении хаотических фаз $\epsilon_{RPA}(\mathbf{k}\omega)$ можно найти, обобщая должным образом любой из рассмотренных выше методов. Этот расчет мы предоставляем проделать читателю в качестве упражнения. В результате получается

$$\epsilon_{RPA}^B(\mathbf{k}\omega) = 1 + 4\pi\alpha^B(\mathbf{k}\omega), \quad (4.21)$$

где $4\pi\alpha^B(\mathbf{k}\omega)$ есть поляризуемость, определяемая формулой (4.19). Можно написать

$$\epsilon_{RPA}^B(\mathbf{k}\omega) = \epsilon_1^B(\mathbf{k}\omega) + i\epsilon_2^B(\mathbf{k}\omega), \quad (4.22)$$

где

$$\begin{aligned} \epsilon_1^B(\mathbf{k}\omega) &= 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\nu} \frac{|(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\nu 0}|^2 \omega_{\nu 0}}{\omega^2 - \omega_{\nu 0}^2} = \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\nu} \frac{f_{0\nu}}{\omega^2 - \omega_{\nu 0}^2}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

а

$$\varepsilon_2^B(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{v}} (\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\mathbf{v}0}^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{v}0}). \quad (4.24)$$

Величины $f_{0\mathbf{v}}$ здесь представляют собой силы осцилляторов, определяемые соотношениями (4.6).

В рамках RPA мы опять приходим к явлениям экранирования и коллективных колебаний. Рассмотрим сначала первое из них. Пусть мы имеем дело с изолятором или с собственным полупроводником при температуре, близкой к абсолютному нулю. Тогда внутризонных переходов нет, и в пределе больших длин волн и низких частот мы получаем

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mathbf{v}} \frac{f_{0\mathbf{v}}^{\text{inter}}}{\omega_{\mathbf{v}0}^2} = 1 + 4\pi\alpha_0^v, \quad (4.25)$$

где величина $4\pi\alpha_0^v$ есть статическая поляризуемость валентных электронов. Выражение (4.25) можно переписать в следующем виде:

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}, 0) = \varepsilon_0 \approx 1 + \frac{\omega_{pv}^2}{\omega_g^2}, \quad (4.26a)$$

где ω_{pv}^2 дается формулой

$$\omega_{pv}^2 = \frac{4\pi N_v e^2}{m}, \quad (4.27)$$

а $(\omega_{v0}^2)^{-1}$ есть обратный средний квадрат частоты, соответствующей межзонным переходам. Грубо говоря, ω_{v0}^2 есть величина порядка ω_g^2 , где ω_g — частота, соответствующая доминирующим электронным переходам между валентной зоной и зоной проводимости. Таким образом,

$$\varepsilon_0 \approx 1 + \frac{\omega_{pv}^2}{\omega_g^2}. \quad (4.26b)$$

В Ge и Si, например, величина $\hbar\omega_g$ оказывается порядка 4 эв, в то время как $\hbar\omega_{pv} \approx 16$ эв. Следовательно, для этих полупроводников мы получаем $\varepsilon_0 \approx 17$, что находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями ε_0 (приблизительно равными 12 для Si и 16

для Ge). Более детальный расчет, основанный на простой модели межзонных переходов в этих веществах, был недавно выполнен в работе [3]. В пределе больших длин волн получились лишь малые поправки к приближенной формуле (4.266). Вообще говоря, можно ожидать, что $\epsilon_0 \gg 1$ для всех изоляторов и полупроводников, в которых ширина запрещенной зоны мала по сравнению с плазменной частотой валентных электронов (в энергетических единицах); последняя величина обычно оказывается порядка 15 эв.

В случае полупроводника к правой части выражения (4.25) следует добавить еще вклад электронов проводимости. Так как число их мало по сравнению с N_v , то происходящее отсюда изменение $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ будет существенным только при низких частотах. Легко показать (см. задачу 2), что для вырожденного полупроводника при температуре абсолютного нуля выражение для диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\epsilon_1(\mathbf{k}, 0) = \epsilon_0 + \frac{k_s^2}{k^2}, \quad (4.28)$$

где

$$k_s^2 = \frac{12\pi N_c e^2}{m^* v_0^2} \quad (4.29)$$

есть не что иное, как обратный радиус экранирования Томаса — Ферми, соответствующий эффективной массе m^* и концентрации электронов проводимости N_c ; v_0 есть фермиевская скорость $\hbar k_0/m$. Аналогично можно показать (см. задачу 3), что для невырожденного полупроводника при конечных температурах диэлектрическая проницаемость дается формулой

$$\epsilon_1(\mathbf{k}, 0) \approx \epsilon_0 \left[1 + \frac{k_D^2}{k^2} \right], \quad (4.30)$$

где

$$k_D^2 = \frac{4\pi N_c e^2}{\epsilon_0 k T} \quad (4.31)$$

есть обратный радиус экранирования Дебая — Хюкеля для классической плазмы (находящейся в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_0). Замежим, что для

полупроводников $\omega_g^2 \ll \omega_p^2$, и потому величина ϵ_0 оказывается значительно больше единицы. Следует также отметить, что в полупроводниках весьма подвижные свободные носители заряда очень эффективно экранируют поле любого статического заряда.

Для металла, в котором зона проводимости удалена достаточно далеко от «внутренних» зон, выражение для статической диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\epsilon(\mathbf{k}, 0) = 1 + \frac{k_s^2}{k^2} + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > v} \frac{f_{lv}^{\text{inter}}}{\omega_{lv}^2}, \quad (4.32)$$

где величина k_s^2 дается формулой типа (4.29). Мы видим, таким образом, что по сравнению со случаем свободного электронного газа характер экранирования здесь слегка изменяется. Это выражается в появлении в формуле (4.29) эффективной массы, соответствующей электронам проводимости, а также в существовании статической поляризуемости, связанной с межзонными переходами. Если внутренние зоны также играют существенную роль, то к правой части выражения (4.32) следует просто добавить еще член

$$4\pi\alpha_0^c = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > c} \frac{f_{lc}}{\omega_{lc}^2}, \quad (4.33)$$

представляющий собой статическую поляризуемость, связанную с электронами внутренних оболочек.

С увеличением частоты возбуждения явный вид выражений для $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$ и $\epsilon_2(\mathbf{k}\omega)$ начинает сильно зависеть от конкретных свойств рассматриваемого твердого тела. Дело в том, что эти выражения определяются наиболее существенными межзонными переходами, вклад которых, в свою очередь, сильно зависит от конкретного характера соответствующих зон. Мы вскоре рассмотрим этот вопрос более подробно. Пока же укажем только, что возмущение с частотой $\omega \leq \bar{\omega}$, где $\bar{\omega}$ — средняя частота существенных возбуждений в твердом теле, будет в какой-то мере экранироваться, в то время как при $\omega \geq \bar{\omega}$ взаимодействие между электронами может привести даже к усилению рассматриваемого возмущения.

Рассмотрим теперь поведение величин $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$ и $\epsilon_2(\mathbf{k}\omega)$ в области высоких частот, а также исследуем возможность существования плазмонов как хорошо определенных возбуждений многоэлектронной системы в твердом теле.

Пусть мы имеем твердое тело, в котором существенна только одна зона — зона валентных электронов. Примерами таких твердых тел являются металлы, в которых зона проводимости отнесена от «внутренних» зон, а также полупроводники и изоляторы, в которых энергетическая щель между заполненной валентной зоной и состояниями внутренних электронов достаточно велика. Пусть далее частота исследуемого возбуждения велика по сравнению с частотами, соответствующими как внутризонным, так и межзонным переходам, силы осцилляторов для которых еще ощутимы. Это условие легко удовлетворяется для внутризонных переходов (соответствующая максимальная частота равна $k v_0$); что же касается межзонных переходов, то здесь все зависит от конкретных свойств данного твердого тела. При выполнении указанных условий второй член в правой части равенства (4.23) можно разложить в ряд по степеням отношения $\omega_{\nu 0}^2/\omega^2$. Используя правило f -сумм (4.7), находим

$$\epsilon_1^B(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{\omega_{\nu 0}^2}{\omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\nu} \frac{f_{\nu 0}^B \omega_{\nu 0}^2}{\omega^4}, \quad (4.34)$$

$$\epsilon_2^B(\mathbf{k}\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_{l > \nu} \frac{f_{l\nu}^{\text{inter}}}{\omega_{l\nu}(\mathbf{k})} \delta[\omega - \omega_{l\nu}(\mathbf{k})]. \quad (4.35)$$

При сделанных нами предположениях третий член в правой части (4.34) мал по сравнению со вторым. Кроме того, выполняется неравенство $\epsilon_2 \ll 1$, так как мы договорились иметь дело с частотами возбуждения, для которых межзонные переходы характеризуются сравнительно малыми силами осцилляторов.

Предположим теперь, что энергии плазмонов лежат в области применимости выражений (4.34) и (4.35). Тогда дисперсионное уравнение для плазмонов можно написать в виде

$$\epsilon_1(\mathbf{k}\omega_{\mathbf{k}}) + i\epsilon_2(\mathbf{k}\omega_{\mathbf{k}}) = 0, \quad (4.36)$$

где ω_k есть (комплексная) частота плазмона

$$\omega_k = \omega_1 + i\omega_2. \quad (4.37)$$

В силу неравенства $\varepsilon_2(k\omega_1) \ll 1$ можно, используя соотношения (4.34) — (4.37), получить два уравнения:

$$\varepsilon_1(k\omega) = 1 - \frac{\omega_{pv}^2}{\omega_1^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_v \frac{f_{0v} \omega_{v0}^2}{\omega_1^4} = 0 \quad (4.38)$$

и

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega_1} \omega_2 = -\varepsilon_2(k\omega_1). \quad (4.39)$$

Решая их, находим

$$\omega_1^2 = \omega_{pv}^2 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_v \frac{f_{0v} \omega_{v0}^2}{\omega_p^2} \quad (4.40)$$

и

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = -\frac{\varepsilon_2(k\omega_1)}{2}. \quad (4.41)$$

Как это впервые указал Мотт [4], разложения типа (4.38) и (4.39) справедливы для многих твердых тел, так как энергии плазмонов (обычно от 10 до 20 эв) действительно велики по сравнению с характерными изменениями энергии при межзонных переходах (обычно ≤ 5 эв). Иначе говоря, электроны, колеблющиеся с плазменной частотой, движутся столь быстро, что периодическое поле ионных остатков практически не играет роли. Поэтому в выражениях (4.38) и (4.40), определяющих плазменные частоты, фигурирует не эффективная масса m^* , а масса свободного электрона m . Тем не менее дисперсионные уравнения для плазмонов (4.40) и (4.41) отличаются от аналогичных уравнений для свободного электронного газа в трех существенных пунктах:

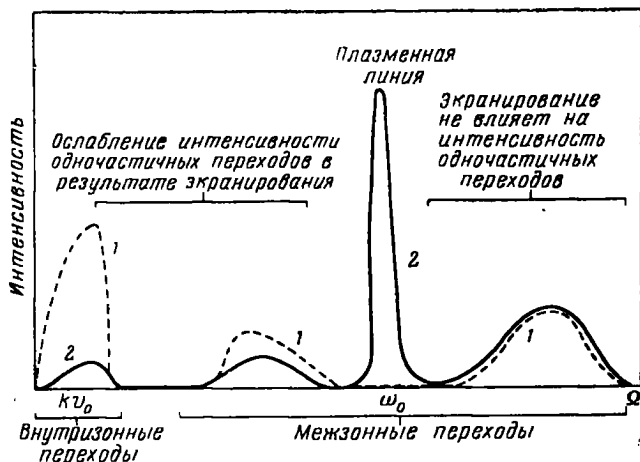
1. Из-за наличия межзонных переходов частота плазмонов ω_1 в пределе при $k \rightarrow 0$ не стремится, вообще говоря, к ω_p .

2. Нет никаких оснований ожидать, что член в дисперсионном уравнении, пропорциональный k^2 , окажется таким же, как и в случае свободного электронного газа.

3. Вследствие тех же межзонных переходов плазмоны оказываются здесь затухающими даже в рамках

РРА. Таким образом, следует ожидать, что величина ω_2 , определяемая формулой (4.41), будет, вообще говоря, отлична от нуля.

Схематическая картина ожидаемого (в рамках РРА) спектра флуктуаций плотности для простого твердого



Фиг. 27. Схематический вид спектра флуктуаций плотности электронного газа в непереходном металле, вычисленного в приближении Хартри—Фока и в приближении хаотических фаз (по Нозьеру и Пайнсу [21]).

1 — приближение Хартри—Фока; 2 — приближение хаотических фаз.

тела с одной валентной зоной приведена на фиг. 27. Видны области: а) экранирования, соответствующего внутризонным и низкочастотным межзонным переходам, б) плазменных колебаний и, наконец, в) «антиэкранирования», соответствующего высокочастотным межзонным переходам.

Представляет интерес случай, когда оказываются существенными две зоны, скажем, валентная и простая заполненная зона внутренних электронов. [Здесь также удастся получить весьма простое выражение для $\epsilon(k\omega)$.] Пусть рассматриваемая частота возбуждения ω удовлетворяет двойному неравенству

$$\omega_{iv}^2 \ll \omega^2 \ll \omega_{ic}^2, \quad (4.42)$$

где ω_{lv} и ω_{lc} суть соответственно частоты существенных переходов валентных и внутренних электронов. Это означает, что мы находимся в области частот возбуждения, которые велики по сравнению с характерными частотами переходов валентных электронов (как внутризонных, если таковые имеются, так и межзонных), но еще недостаточны, чтобы вызвать межзонные переходы внутренних электронов, характеризуемые достаточной силой осцилляторов. Как мы увидим ниже, такая область частот возбуждения достаточно ясно выражена у большого числа металлов, полупроводников и изоляторов. В соответствии со сказанным получаем

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{4\pi N_v e^2}{m^* \omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > v} \frac{f_{lv}}{\omega^2} - \\ - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > v} f_{lv} \frac{\omega_{lv}^2}{\omega^4} + 4\pi \alpha_0^2, \quad (4.43a)$$

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \varepsilon_2(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_{l > v} \frac{f_{lv}}{\omega_{lv}} \delta(\omega - \omega_{lv}) + \\ + \sum_{l > c} \frac{f_{lc}}{\omega_{lc}} \delta(\omega - \omega_{lc}), \quad (4.43b)$$

где частота ω опять такова, что $\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega) \ll 1$.

Первый член в формуле для поляризуемости (4.43a) связан с внутризонными переходами валентных электронов, два последующие члена — с межзонными переходами, а последний представляет собой статическую поляризуемость электронов внутренних оболочек.

Воспользуемся теперь правилом сумм (4.17). В рассматриваемом случае оно принимает вид

$$N_v \frac{m}{m^*} + \sum_{l > v} f_{lv}(p) = \left[1 + \sum_p f_{vc}(p) \right] N_v = \tilde{N}_v.$$

Отсюда ясно видно, как присутствие электронов внутренних оболочек приводит к увеличению сил осцилляторов, связанных с переходами валентных электронов.

В результате имеем

$$\lim_{k \rightarrow 0} \epsilon_1(k\omega) = 1 - \frac{\tilde{\omega}_{pv}^2}{\omega^2} + 4\pi\alpha_0^c - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > v} \frac{f_{lv}\omega_{lv}^2}{\omega^4}. \quad (4.44)$$

Таким образом, в рассматриваемом приближении действие «внутренней» электронной зоны сводится, с одной стороны, к увеличению энергии плазмонов через величину $\tilde{N}_v$ и, с другой — к уменьшению ее благодаря наличию слагаемого $4\pi\alpha_0^c$. В результате происходит сдвиг частоты плазмона, так что новое ее значение есть

$$\omega_k^2 \approx \frac{\tilde{\omega}_{pv}^2 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > v} \frac{f_{lv}\omega_{lv}^2}{\omega^4}}{1 + 4\pi\alpha_0^c}. \quad (4.45)$$

Если условие (4.42) не выполняется, то вид дисперсионного уравнения для плазмонов начинает весьма сильно зависеть от частоты и от интенсивности наиболее существенных межзонных переходов. Довольно общее рассмотрение этого вопроса — в предположении, что имеется лишь один тип существенных межзонных переходов, было дано в работе [5]. В принципе оказываются возможными весьма различные формы плазменного спектра; установить, какая из них реализуется в действительности, можно только с помощью довольно тонких опытов. Пример такого «прояснения ситуации» с помощью опытных данных будет разобран в § 5 настоящей главы. Пока заметим лишь, что поведение плазмонов существенно определяется межзонными переходами в переходных металлах и в элементах, непосредственно следующих за ними в периодической таблице.

В качестве последнего примера рассмотрим плазменные колебания электронов проводимости в полупроводнике. Возьмем сначала вырожденный полупроводник при температуре абсолютного нуля. При выполнении двойного неравенства $k v_0 \ll \omega \ll \omega_{lv}$, где v_0 есть скорость электронов проводимости на поверхности Ферми, а ω_{lv} — характерная частота межзонных переходов, получаем

$$\lim_{k \rightarrow 0} \epsilon_1(k\omega) \approx 1 - \frac{4\pi N^* e^2}{m^* \omega^2} + 4\pi\alpha_0^c. \quad (4.46)$$

Здесь величины N^* и m^* суть соответственно концентрация и эффективная масса электронов проводимости (опять имеется в виду изотропный случай). Второй член в правой части равенства (4.46) описывает поляризуемость электронов проводимости. Здесь фигурирует эффективная масса электрона m^* , так как, согласно нашему предположению, вклад в поляризуемость дают только внутризонные переходы. Третий член в правой части (4.46) есть статическая поляризуемость валентных электронов. Таким образом, длинноволновые плазменные колебания осуществляются на частоте

$$\omega_k = \left(\frac{4\pi N^* e^2}{m^* \epsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (4.47)$$

Этот результат можно было бы написать сразу, рассматривая плазменные колебания газа электронов с эффективной массой m^* , взаимодействующих друг с другом в среде с диэлектрической проницаемостью

$$\epsilon_0 = 1 + 4\pi\alpha_0^2.$$

Дисперсионное уравнение для плазменных колебаний при конечных температурах получается путем простого обобщения соотношения (3.163). Это обобщение сводится к замене чисел заполнения $n_{p\sigma}$, соответствующих плазме при температуре абсолютного нуля, на числа заполнения $f_{p\sigma}$, соответствующие электронному газу при конечных температурах. Функция $f_{p\sigma}$ имеет вид

$$f_{p\sigma} = \frac{1}{e^{\beta[\epsilon(p) - \mu]} + 1}, \quad (4.48)$$

где $\beta = 1/kT$, а $\epsilon(p)$ и μ суть соответственно одночастичная энергия и химический потенциал свободного электронного газа. Обобщение оказывается столь простым потому, что RPA представляет собой, в сущности, приближенный метод нахождения операторов; как это ясно из самого вывода соотношений (3.163) и (3.166), конкретные числа заполнения одночастичных состояний

появляются лишь в конце расчета. Переходя теперь к классическому пределу с помощью соотношений

$$\frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \rightarrow \mathbf{v}, \quad f_{\mathbf{p}} \rightarrow f(\mathbf{v}),$$

$$f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} \rightarrow f\left(\mathbf{v} + \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}\right) = f(\mathbf{v}) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}), \quad (4.49)$$

вместо (3.153) получаем

$$\varepsilon(\mathbf{k}\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m k^2} \int d^3 \mathbf{v} \frac{\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v})}{\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} + i\delta}. \quad (4.50)$$

Здесь $f(\mathbf{v})$ есть максвелловская функция распределения, соответствующая температуре T . Для электронов проводимости в полупроводнике равенство (4.50) заменяется следующим:

$$\varepsilon(\mathbf{k}\omega) = \varepsilon_0 + \frac{4\pi e^2}{m^* k^2} \int d^3 \mathbf{v} \frac{\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v})}{\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} + i\delta}. \quad (4.51)$$

В пределе больших длин волн величины $\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega)$, найденные по формулам (4.51) и (4.46), совпадают. Влияние конечной температуры сказывается только в квадратичном по $\mathbf{k}$ члене в поляризуемости электронов проводимости. Однако в противоположность случаю $T=0$ величина ε_2 здесь отлична от нуля и равна

$$\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m k^2} \int d^3 \mathbf{v} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}) \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}). \quad (4.52)$$

Отсюда видно, что плазменные волны в рассматриваемом случае являются затухающими. Частота их равна $\omega_1 - i\omega_2$, где величина ω_1 дается равенством (4.47), а ω_2 определяется соотношением

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = + \frac{2\pi^2 e^2}{m^* k^2} \int d^3 \mathbf{v} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}) \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}). \quad (4.53)$$

Это есть хорошо известное из классической физики плазмы затухание Ландау. Оно непосредственно связано с (весьма слабым) перекрытием спектра плазмонов со спектром одночастичных возбуждений. Дело в том, что на «хвосте» больцмановского распределения всегда найдутся электроны, способные поглотить плазмон, причем законы сохранения импульса и энергии будут выпол-

няться. Говоря на «классическом» языке, рассматриваемое затухание связано с наличием электронов, движущихся со скоростью, равной фазовой скорости волны, и способных, следовательно, поглощать энергию волны. Для плазменных колебаний в пределе больших длин волн число таких электронов экспоненциально мало, так что соответствующее затухание Ландау оказывается несущественным (см. задачу 3).

По-видимому, «классическая» плазма в твердом теле (т. е. плазма, в которой электроны подчиняются классической статистике) может служить удобной моделью для изучения колебаний и неустойчивостей в обычной классической плазме. Особенно многообещающей в этом смысле является, по-видимому, электронно-дырочная плазма в InSb и других соединениях элементов III—V групп. Лиц, интересующихся различными явлениями коллективного характера, которые наблюдались или могут наблюдаться в плазме в твердом теле, мы отсылаем к оригинальным работам (см., например, [6—13]¹⁾).

§ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ПЛАЗМОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ; ОПЫТЫ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ

Основным экспериментальным доказательством существования плазмонов как хорошо определенных возбуждений системы валентных электронов в твердом теле служат результаты опытов по измерению характеристических потерь энергии²⁾. В этих опытах изучается энергетический спектр электронов (обладавших первоначальной энергией порядка тысячи электрон-вольт) либо после их прохождения через тонкую пленку³⁾, либо после отражения от поверхности твердого тела⁴⁾. Обычно

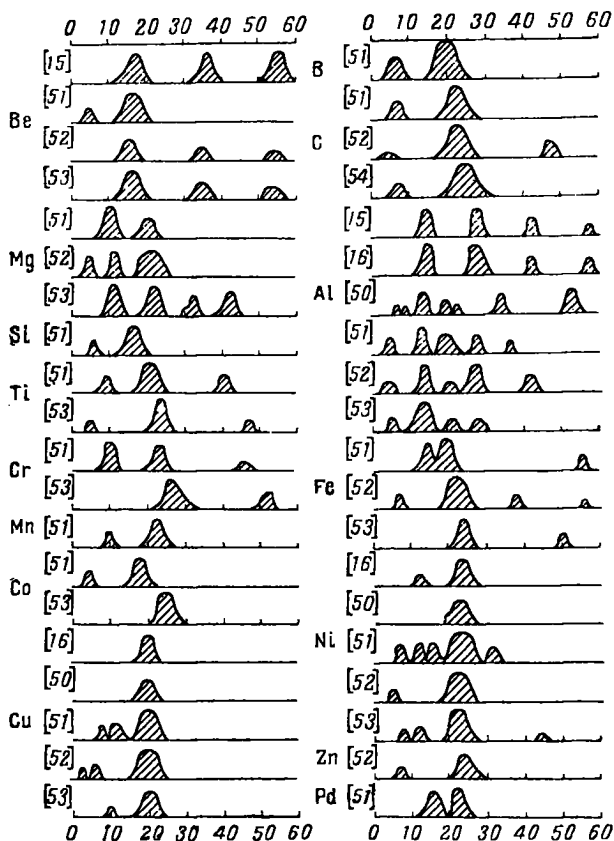
¹⁾ См. также [60]. — *Прим. ред.*

²⁾ Обзор экспериментальных методов, а также результатов, полученных в этой области вплоть до 1955 г., можно найти в статье [14].

³⁾ Впервые опыты по исследованию прохождения быстрых частиц через вещество были проведены Рутеманом [15] и Лангом [16].

⁴⁾ Опыты по исследованию отражения быстрых частиц от поверхности твердых тел были проведены впервые Радбергом [17].

измеряется только энергия, передаваемая электронам твердого тела; угловое же распределение неупруго рассеянных электронов не исследуется. Результаты некоторых

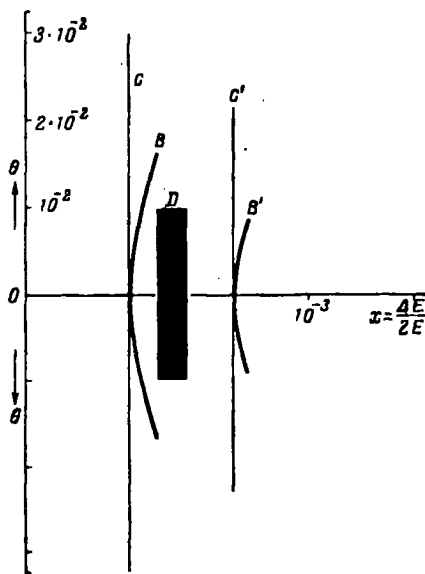


Фиг. 28. Некоторые результаты опытов по измерению характеристических потерь энергии (по Пайнсу [45]).

Цифрами в квадратных скобках указаны работы, откуда взяты соответствующие графики.

типичных опытов по измерению характеристических потерь энергии при прохождении быстрых частиц через металлические пленки приведены на фиг. 28. Видно, что

в одних кристаллах спектр потерь состоит из серии узких линий, в других же наблюдается лишь один широкий максимум. Обычно эти линии (или максимум) расположены в области энергий от 5 до 30 эв. Измеряя также



Фиг. 29. Зависимость величины характеристических потерь энергии от угла рассеяния, построенная по экспериментальным данным (по Ватанабе [19]).

По оси ординат отложен угол рассеяния в радианах; по оси абсцисс — величина характеристических потерь энергии, деленная на удвоенную энергию падающего электрона.

и угловое распределение неупруго рассеянных электронов, мы получили бы возможность определить энергию и импульс, передаваемые электронам решетки. В такого рода опытах непосредственно измеряется не только положение линии потерь, но и ее изменение в зависимости от угла рассеяния, а также максимальный угол (или соответствующая передача импульса), вне которого плазменный механизм потерь перестает действовать. Результаты [19] таких измерений для Al приведены на фиг. 29.

В первой теоретической работе [18], посвященной вопросу о возбуждении плазмонов, использовался метод уравнений движения, рассмотренный в предыдущей главе. Мы, однако, воспользуемся общей теоретической схемой для интерпретации подобных опытов, развитой в настоящей и предыдущей главах. Более детальное теоретическое рассмотрение вопроса можно найти в работах [19—21], а также в цитированной там литературе. Мы уже видели, что в условиях применимости борновского приближения измерение углового распределения неупруго рассеянных электронов соответствует непосредственному измерению динамического форм-фактора $S(k\omega)$, или, что эквивалентно, величины $\text{Im}\{1/\epsilon(k\omega)\}$ для электронов в твердом теле. Схематическая картина функции $S_{\text{впа}}(k\omega)$ для валентных электронов в простом твердом теле была дана на фиг. 27. Следует ожидать, что в таком кристалле мы будем наблюдать возбуждение плазмонов (или даже многократное возбуждение плазмонов, если пленка достаточно толстая), а также некоторые межзонные переходы — в зависимости от соответствующих сил осцилляторов. Непрерывная полоса, соответствующая внутризонным переходам, слишком широка и слишком ослаблена экранированием, чтобы ее можно было наблюдать при малых импульсах передачи, характерных для таких опытов.

В настоящем параграфе мы исследуем механизм возбуждения плазмонов и посмотрим, какую информацию о нем можно получить из опытов по измерению характеристических потерь энергии. Такой выбор темы связан с тем, что по причинам, выше уже обсуждавшимся, плазмоны с энергией порядка $\hbar\omega_p$ представляют собой весьма общий тип элементарных возбуждений в твердых телах. Действительно, в большинстве твердых тел спектр характеристических потерь энергии при малых передачах импульса определяется в основном возбуждением плазмонов. Легко убедиться, например, что в области применимости выражений (4.38) и (4.39) правило f -сумм с точностью до членов порядка k^4/k_F^4 содержит только плазмонные слагаемые. Таким образом, здесь плазмоны представляют собой единственно существенный тип длинноволновых продольных возбуждений. С другой стороны,

межзонные переходы иногда удается разрешить, а иногда — нет, в зависимости от конкретной природы данного кристалла. Следует, однако, помнить, что, измеряя энергетические потери в области низких энергий (скажем, при энергиях, не превышающих 3 эВ), мы будем наблюдать, вообще говоря, только межзонные возбуждения. Кроме того, всегда будут иметь место переходы из зон, лежащих ниже валентной зоны, в незанятые состояния в вышележащих зонах.

Характер таких переходов (соответствующих энергиям, скажем, от 30 до 50 эВ) не меняется существенным образом при образовании твердого тела из отдельных атомов, так как сдвиг атомных уровней при этом мал по сравнению с 30 эВ. Потери, связанные с такими «межзонными» переходами с большим изменением энергии, часто называют ионизационными.

В принципе из опытов по прохождению быстрых частиц через пленки можно получить следующую информацию о плазмонах и о механизме их возбуждения:

1. Величину энергии плазмона.
2. Время жизни плазмона.
3. Закон дисперсии для плазмонов, т. е. явную зависимость ω_1 от k .
4. Величину максимального волнового вектора k_c , при котором еще можно говорить о плазмоне как о хорошо определенном возбуждении.
5. Среднюю длину свободного пробега (или, что эквивалентно, поперечное сечение) для образования плазмонов.

Обратимся сначала к результатам измерения энергии и времени жизни плазмонов. Сравнение этих результатов с теоретическими оценками покажет, насколько соответствуют экспериментальной ситуации наши общие теоретические соображения. Эти соображения в основном сводятся к следующему:

1. Приближение хаотических фаз дает хорошее качественное описание спектра флуктуаций плотности.
2. Многие металлы, полупроводники и изоляторы относятся к группе простых валентных кристаллов в том смысле, что силы осцилляторов для переходов с частотами, близкими к ω_{rv} , достаточно малы. Для таких

твердых тел следует ожидать наличия узких линий потерь, расположенных весьма близко к ω_{pv} .

3. В переходных металлах и элементах, следующих непосредственно за ними, межзонные переходы из d -зоны в вышележащие зоны приводят к сдвигу и уширению плазмонных линий в системе s - и p -электронов. Поэтому в таких металлах следует ожидать появления широких линий потерь, существенно сдвинутых по отношению к частоте ω_{pv} (величина N_v , фигурирующая в формуле для ω_{pv} , есть концентрация валентных электронов, находящихся вне d -зоны).

При интерпретации опытных данных по измерению характеристических потерь энергии прежде всего возникает вопрос, какие линии в спектре потерь следует отнести за счет плазмонов. В обзоре [20], написанном несколько лет назад, использовались следующие критерии:

1. Если данный кристалл исследуется в нескольких различных опытах, то рассматриваются только те линии, которые наблюдались во всех опытах.

2. Спектр потерь должен представлять собой либо серию эквидистантно расположенных линий, либо только одну широкую линию в условиях, когда не удается раздельно наблюдать множественные потери.

3. В случаях, когда известна относительная интенсивность различных линий, к плазмонам относятся только наиболее интенсивные из них.

Указанные критерии были необходимы потому, что приводимые в разных работах данные о спектре потерь были весьма различными. Использование этих критериев позволило, в общем, успешно выделить плазмонные линии. Теперь, особенно благодаря работам Свана с сотрудниками, для многих кристаллов можно весьма определенно указать, какие именно линии спектра энергетических потерь связаны с возбуждением плазмонов. Эти работы [23—29] мы прежде всего и рассмотрим.

Падающие первичные электроны с энергиями в 1500 и 800 эв отражались от чистой поверхности пленки, осажденной на подложку непосредственно перед измерением или во время его. Вся установка помещалась в вакуумную камеру, давление в которой составляло от 10^{-5}

до 10^{-6} мм рт. ст. Используя эту установку, Сван и Пауэлл [23] смогли, во-первых, показать, что в твердом теле наряду с «объемными» существуют и «поверхностные» плазмоны. Во-вторых, им удалось четко разделить спектр энергетических потерь, характерный для рассматриваемого кристалла, от потерь, связанных с окислением или загрязнением образца.

Существование поверхностных плазмонов было впервые предсказано Ритчи [30]. В рамках «диэлектрической» теории потерь он показал, что для тонкой пленки газа свободных электронов наряду с плазменной линией потерь на частоте ω_p существует также линия, соответствующая частоте $\omega_p/\sqrt{2}$. Это изменение энергии плазмонов возникает из-за эффектов деполяризации, связанных с некоторыми плазмонными модами. Простая физическая интерпретация новой линии была дана в работе [31]. Именно эта линия обусловлена «поверхностными» волнами заряда, распространяющимися вдоль поверхности раздела между плазмой и вакуумом. Дисперсионное уравнение для поверхностных плазмонов в случае плазмы с диэлектрической проницаемостью ϵ_A , граничащей с диэлектрической средой, проницаемость которой есть ϵ_B , имеет вид

$$\epsilon_A + \epsilon_B = 0. \quad (4.54)$$

Таким образом, если

$$\epsilon_A \approx 1 - \omega_p^2/\omega^2,$$

а $\epsilon_B = \text{const}$ для рассматриваемых частот, то для частоты плазмонов мы получаем

$$\omega_s \approx \frac{\omega_p}{(1 + \epsilon_B)^{1/2}}. \quad (4.55)$$

В работе [23] изучалось отражение электронов от только что напыленных пленок Al и Mg в течение весьма короткого времени (порядка нескольких минут при вакууме 10^{-5} мм рт. ст.), необходимого для образования слоя окисла. Некоторые результаты этой работы приведены в табл. 11 и на фиг. 30.

Таблица 11

Сводка экспериментальных результатов по измерению
характеристических потерь энергии в Mg и Al

(по Пауэллу и Свану [23])

Элемент	$\hbar\omega_{pv}$, эв	E_v , эв	E_s , эв	$E_v/\Delta E_s$	E_{mod} , эв	ϵ
Mg	10,9	10,6	7,1	1,49	4,9	1,91
Al	15,9	15,3	10,3	1,48	7,1	1,91

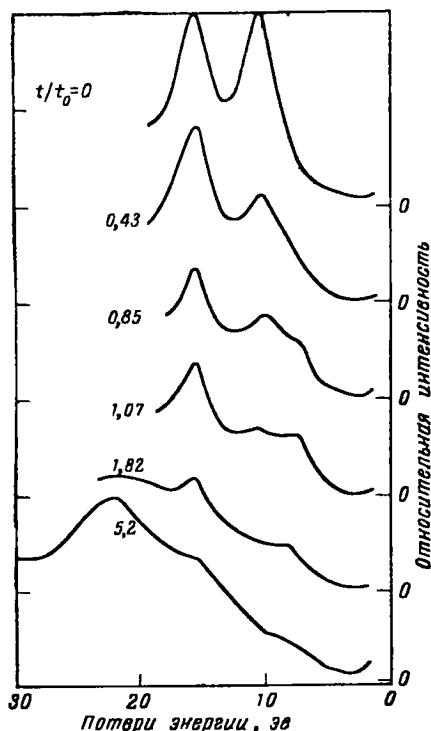
Примечание. Линия E_v связывается с объемными плазмонами, линия E_s — с поверхностными плазмонами, линия E_{mod} — с модифицированными поверхностными плазмонами, соответствующими оксидному слою с диэлектрической проницаемостью ϵ .

Из этих результатов видно, что первоначально наблюдаются как объемные потери на частоте ω_p , так и поверхностные потери на частоте $\omega_p/\sqrt{2}$, характерной для границы плазмы с вакуумом. Затем по мере окисления поверхности интенсивность линии на частоте $\omega_p/\sqrt{2}$ падает и появляется новая «измененная» линия, характерная для границы плазмы с оксидным слоем. В конце концов, остается только линия потерь, характерная для соответствующего слоя окисла.

Таким образом, в опытах по отражению пучка быстрых электронов от чистой поверхности твердого тела можно с уверенностью определить линию потерь, соответствующую возбуждению объемных плазмонов в данном кристалле. Кроме того, если межзонные переходы дают существенный вклад в энергию плазмонов, то, измеряя энергии поверхностных плазмонов для чистой поверхности и для поверхности, покрытой слоем окисла, можно получить полезные сведения о характере названных переходов [22].

Анализируя результаты опытов по отражению быстрых электронов, выполненных на 33 элементах периодической таблицы, можно обнаружить, по существу, лишь два типа спектров [28]. Спектр потерь первого типа состоит из узких линий, связанных с возбуждением объем-

ных (и обычно поверхностных) плазмонов. При этом линии, соответствующие возбуждению объемных плазмонов, определяются непосредственно. Такой вид спектра

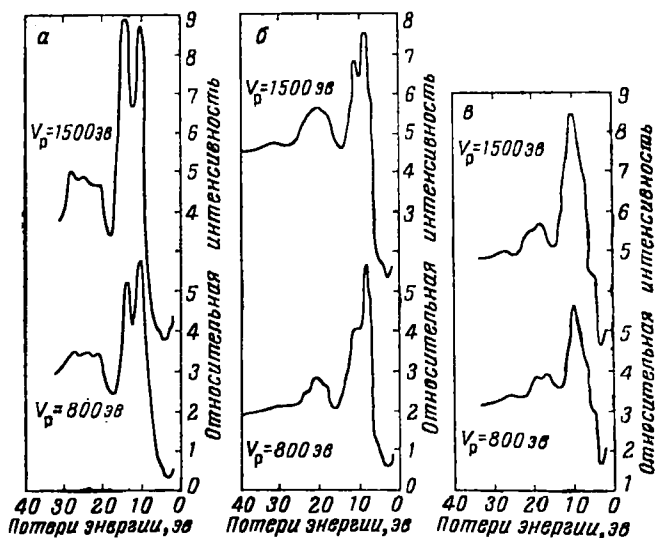


Фиг. 30. Части спектра характеристических потерь энергии в алюминии на различных стадиях процесса окисления поверхности (по Пауэллу и Свану [23]).

Цифры около каждой кривой указывают средние значения отношения t/t_0 , где t — время, прошедшее с момента напыления алюминиевой пленки, а t_0 — время, за которое интенсивность линии, соответствующей объемным плазмонам, уменьшается в 2 раза по сравнению со своим начальным значением.

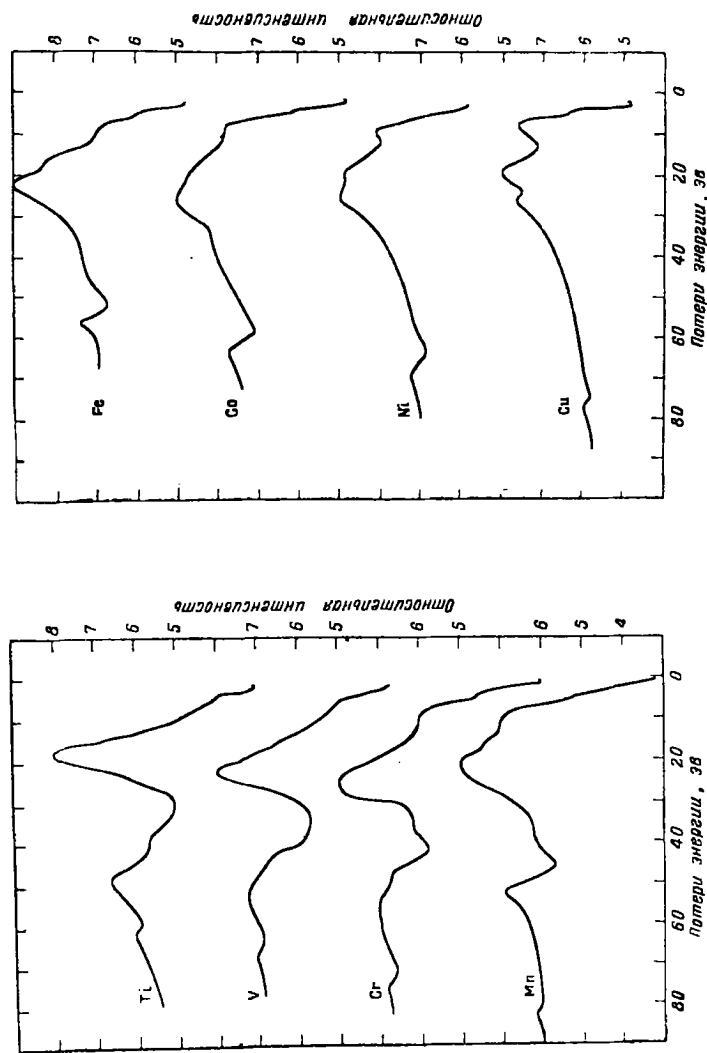
потерь был найден, например, Робинсом [28] для Ga, In и Tl (фиг. 31). Согласно между измеренным значением энергии объемного плазмона и величиной $\hbar\omega_{pv}$, вычисленной в приближении свободных электронов, оказывается

здесь очень хорошим. Спектр второго типа состоит из широких линий, нередко обладающих заметной внутренней структурой. Примерами такого спектра могут служить приведенные на фиг. 32 результаты Робинса и Свана [25] для переходных металлов от Ti до Cu. Следует отметить, что Ti и V более характерны для первого



Фиг. 31. Спектр характеристических потерь энергии электронов, обладавших первоначально энергиями 1500 и 800 эв (по Робинсону [26]).

класса элементов, в то время как у элементов, начиная с Cr, обнаруживается заметная структура спектра потерь, характерная для межзонных переходов с участием *d*-электронов. Для этой второй группы элементов идентификация линий, соответствующих объемным плазмонам, менее очевидна. Если, как это сделано в работе [25], сопоставить объемным плазмонам наиболее заметную линию потерь, то между энергией плазмона и величиной $\hbar\omega_{pv}$ не удастся установить никакой непосредственной связи независимо от того, как мы будем вычислять величину $\hbar\omega_{pv}$ — только для *s*- (и *p*-) электронов или учитывать также и *d*-электроны.



Фиг. 32. Спектры характеристических потерь энергии в переходных металлах (по Робинсу и Свану [25]).

В табл. 12 сопоставляются наблюдаемые значения энергии объемных плазмонов и соответствующие значения $\hbar\omega_{pv}$ для элементов первой группы (с узкими линиями потерь). При этом частота ω_{pv} вычислена с использованием указанного в табл. 12 числа валентных электронов, приходящихся на один атом. Указываются только по две значащие цифры, ибо наблюдаемые линии потерь представляют собой, по существу, результат

Таблица 12

Сравнение величин $\hbar\omega_{pv}$ и ΔE_{obs} для ряда твердых тел, в которых влияние периодического потенциала ионных остатков на величину ΔE_{obs} можно предполагать слабым

Элемент	Z	$\hbar\omega_{pv}$	ΔE_{obs}	Литература
Be	2	19	19	[51]
B	3	24	19	[51]
C ₁	4	19	20	
C ₂	4	25	25	
Na	1	5	5,9	[27]
Mg	2	11	11	[24]
Al	3	16	15	
Si	4	17	17	
K	1	3,9	3,9	[27]
Ca	2	8,0	8,8	[27]
Ga	3	14	14	[28]
Ge	4	16	16	[28]
In	3	13	11	[28]
Sn	4	14	14	[28]
Sb	5	15	16	[28]
Ba	2	6,5	6,5	[27]
Tl	3	12	9,6	[27]
Pb	4	14	14	[28]
Bi	5	14	15	[28]

Примечание. Z есть число валентных электронов (отнесенное к одному атому), принимающих участие в плазменных колебаниях. Значения C₁ и C₂ относятся соответственно к напыленному и аморфному углероду. Значения ΔE_{obs} для C₁ и C₂ приведены согласно частному сообщению Ледера и Саддеса (L. B. Leder, J. C. Suddeth).

усреднения по всем импульсам, при которых плазмон представляет собой хорошо определенное возбуждение. Дело в том, что в рассматриваемых опытах падающие электроны могут испытывать брэгговское рассеяние (без потерь энергии) либо до, либо после возбуждения плазмонов. Поэтому измерения угла отражения электрона не дают еще никакой информации об импульсе возникшего плазмона. Таким образом, эти опыты аналогичны опытам по прохождению быстрых электронов сквозь пленки, когда измеряется только энергия прошедших электронов. Определяемая из таких опытов величина

Таблица 13

Сравнение величин $\hbar\omega_{pv}$ и ΔE_{obs} для ряда соединений

Соединение	Z	$\hbar\omega_{pv}$	ΔE_{obs}	Литература
ZnS	4	17	17	[51]
PbS	5	16	15	[51]
SbS ₃	5,6	18	19	[51]
MoS ₂	6	23	21	[58]
PbTe	5	14	15	[51]
PbSe	5	15	15	[51]
Mica	4,7	24	25	[50]
BeO	4	29	29	[58]
MgO	4	25	25	[58]
Li ₂ CO ₃	4	24	24	[58]
Ca (OH) ₂	3,2	21	22	[58]
MoO ₃	6	24	25	[58]
SiO ₂	5,3	25	25	[58]
Al ₂ O ₃	4,8	27	25	[58]
TeO ₂	6	23	23	[58]
SnO ₂	4	26	18	[51]
KBr	4	13	20	[58]
KCl	4	14	13	[51]
NaCl	4	16	16	[51]

Примечание. Z есть число валентных электронов (отнесенное к одному атому), принимающих участие в плазменных колебаниях.

энергии плазмона несколько превышает значение, получаемое теоретически в пределе больших длин волн. Как видно из табл. 12, соответствие между величинами ΔE_{obs} и $\hbar\omega_{pv}$ оказывается замечательным.

Табл. 13 содержит значения $\hbar\omega_{pv}$ и ΔE_{obs} для ряда соединений. Опять видим, что между указанными величинами имеется весьма близкое соответствие. Как уже отмечал автор в 1956 г. [20], задача здесь состоит скорее в выяснении причин такого хорошего согласия теории с опытом, нежели в объяснении существующих расхождений.

С другой стороны, в тех металлах, где следует ожидать заметных межзонных переходов, действительно наблюдается соответствующая им структура спектра потерь. Чтобы установить, является ли данная линия плазмонной, требуется весьма детальное исследование. Ясно, однако, что в таких веществах все линии потерь широкие, а между величинами ΔE_{obs} и $\hbar\omega_{pv}$ здесь, вообще говоря, не имеется простой связи. К таким кристаллам относятся Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pd, Ag, Cd, Pt и Au.

Подробные данные о плазменных частотах в щелочных и некоторых благородных металлах, а также в ряде полупроводниковых интерметаллических соединений были получены с помощью оптических измерений. Мы рассмотрим их в § 5 настоящей главы.

Перейдем теперь к обсуждению опытов [9] по измерению угловой зависимости спектра характеристических потерь энергии. Угловое распределение частиц после возбуждения ими плазмонов определяется законами сохранения импульса и энергии. Теряемые в процессе возбуждения энергия ΔE и импульс $\hbar k$ связаны соотношением

$$\Delta E(\mathbf{k}) \approx \hbar\omega_p \left(1 + \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k^2 k_0^2}{m^2 \omega_p^2} + \dots \right). \quad (4.56)$$

Для быстрой падающей частицы с импульсом P_0

$$\hbar k \approx P_0 \theta, \quad (4.57)$$

где θ — угол отклонения частицы после возбуждения плазмона с энергией ΔE (ср. фиг. 19). Таким образом,

переданная энергия параболически зависит от угла рассеяния

$$\Delta E(\theta) \approx \hbar\omega_p + \frac{P_0^2}{m} \left(\frac{3}{5} \frac{\hbar k_0^2}{m\omega_p} \right) \theta^2 + \dots \quad (4.58)$$

В табл. 14 собраны [22] экспериментальные значения [19] коэффициента при θ^2 в выражении (4.58). (Указаны значения коэффициента α , определяемого равенством $\Delta E = \hbar\omega_p + \alpha \hbar k^2/m$.) Даются также соответствующие теоретические значения, вычисленные по модели свободных электронов [с учетом обменной поправки (3.93)]. Соответствие между теоретическими и экспериментальными данными оказывается хорошим, однако ему еще не следует придавать большого значения, пока не известно, как влияют на рассматриваемое угловое распределение периодически расположенные ионные остатки.

Таблица 14

Элемент	α_{exp}	α_{free}
Be	$0,42 \pm 0,04$	0,41
Mg	$0,62 \pm 0,04$	0,37
Al	$0,50 \pm 0,05$	0,40

Пусть мы сумели определить из опыта максимальное значение потерь энергии. Это можно сделать с помощью кривой типа B на фиг. 29. Тогда можно было бы найти и максимальный волновой вектор k_c , при котором плазмон еще существует как хорошо определенное возбуждение. Однако, помимо указанной уже трудности с влиянием периодического поля, здесь возникает еще одно осложнение. Именно для таких волновых векторов приближение хаотических фаз (равно как и поправки к нему) оказывается наименее точным. Поэтому согласие между измеренной величиной максимального угла рассеяния, составляющей от 15 до 18 *мрадиан* для электронов с энергией 25 *кэв* в Al, и теоретическим значением 16 *мрадиан* [32] можно считать удовлетворительным.

Отметим, наконец, что можно легко вычислить сечение образования плазмонов быстрым электроном, движущимся через простой валентный кристалл. Для соответствующей длины свободного пробега λ , характеризующей образование плазмонов с энергией $\hbar\omega_{pv}$, получается выражение [33, 20]

$$\lambda = 2a_0 \frac{E_0}{\hbar\omega_{pv}} \frac{1}{\ln(k_c P_0 / m\omega_{pv})},$$

где P_0 и E_0 суть соответственно импульс и энергия падающего быстрого электрона. Так, в алюминии при $E_0 \sim 10$ кэв длина свободного пробега для возбуждения плазмонов с энергией 15 эв составляет примерно 250 Å. Вероятность одновременного образования двух плазмонов пренебрежимо мала. Однако в достаточно толстой пленке можно ожидать многократного возбуждения плазмонов, т.е. последовательного возбуждения нескольких плазмонов одной и той же частицей. В работе [34] была подробно исследована зависимость спектра возбуждения плазмонов в Al от толщины пленки и от энергии падающих частиц. Было получено удовлетворительное согласие теории с опытом.

§ 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Общие соображения

Мы переходим теперь к исследованию спектра возбуждений системы электронов в твердом теле с помощью поперечных зондов. Именно мы будем изучать взаимодействие электронов с электромагнитным полем. В предыдущей главе мы ввели величину $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$, описывающую отклик электронного газа на зависящее от времени продольное поле. Аналогичным образом можно ввести и «поперечную» диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$, которая будет описывать отклик системы на внешнее электромагнитное поле. Уравнения Максвелла в материальной среде имеют вид

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi \mathbf{J}}{c}, \quad (4.59)$$

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (4.60)$$

где $\mathbf{J}$ есть вектор плотности тока. Определим величину $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ с помощью соотношения

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}\omega) = \epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}\omega). \quad (4.61)$$

Вообще говоря, диэлектрическая проницаемость представляет собой тензорную величину. В целях упрощения расчетов мы ограничимся рассмотрением только изотропных систем или систем с кубической симметрией. Тогда по соображениям симметрии диэлектрическая проницаемость оказывается скалярной величиной. Используя уравнения (4.59) и (4.60), а также соотношение (4.61), получаем дисперсионное уравнение для световых волн в электронном газе

$$\omega^2 = \frac{c^2 k^2}{\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)}. \quad (4.62)$$

Обычно вводят комплексный показатель преломления

$$N = n + iK, \quad (4.63)$$

определяя его соотношением

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{N}, \quad (4.64)$$

где v_{ph} — фазовая скорость электромагнитной волны. Число n представляет собой (вещественный) показатель преломления, характеризующий истинное изменение скорости волны по сравнению со скоростью света c в вакууме. Величина K есть показатель поглощения. Выделим в диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ вещественную и мнимую части, полагая

$$\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega) = \epsilon_{1\perp}(\mathbf{k}\omega) + i\epsilon_{2\perp}(\mathbf{k}\omega). \quad (4.65)$$

Можно показать, что в пределе больших длин волн величины $\epsilon_{1\perp}(\mathbf{k}\omega)$ и $\epsilon_{2\perp}(\mathbf{k}\omega)$ связаны с оптическими константами следующими соотношениями:

$$\epsilon_{1\perp}(0, \omega) = n^2 - K^2, \quad (4.66a)$$

$$\epsilon_{2\perp}(0, \omega) = 2nK. \quad (4.66b)$$

Определим теперь комплексную электропроводность $\sigma_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ равенством

$$\mathbf{J}_{\perp}(\mathbf{k}\omega) = \sigma_{\perp}(\mathbf{k}\omega) \mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{k}\omega). \quad (4.67)$$

Комбинируя равенства (4.59) и (4.61), легко установить простое соотношение между величинами $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ и $\sigma_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$:

$$\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma_{\perp}(\mathbf{k}\omega)}{\omega}. \quad (4.68)$$

Так, введя вещественную и мнимую части $\sigma_{\perp}(0, \omega)$, находим

$$\frac{2\sigma_{1\perp}(0, \omega)}{\omega} = nK. \quad (4.69)$$

Аналогичным образом [обозначая для краткости величины $\epsilon_{1\perp}(0, \omega)$ и $\sigma_{1\perp}(0, \omega)$ просто как ϵ_1 и σ_1] получаем

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \right)^2} \right]}. \quad (4.70a)$$

$$K = \sqrt{\frac{1}{2} \left[-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \right)^2} \right]}. \quad (4.70b)$$

Коэффициент отражения среды для нормально падающей электромагнитной волны дается формулой

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2}. \quad (4.71)$$

Пусть величина σ_1 мала, т. е. свет слабо поглощается средой. Тогда при $\epsilon > 0$ коэффициент K оказывается очень малым — среда прозрачна. Если же $\epsilon < 0$, то, наоборот, показатель преломления n очень мал, тогда среда эффективно отражает электромагнитную волну. Таким образом, равенство $\epsilon = 0$, грубо говоря, определяет точку перехода от отражения к пропусканию электромагнитной волны данной средой.

Метод вычисления $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ в случае слабых электромагнитных полей (каковыми являются поля во всех световых пучках, кроме лазерных) весьма близок к принятому в предыдущей главе. Именно, мы выразим величину

$\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ через соответствующие собственные функции и частоты возбуждения многоэлектронной системы [21]. Напишем прежде всего гамильтониан системы электронов, взаимодействующих с поперечным электромагнитным полем:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i + \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)}{c} \right]^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + H_{\text{field}} + H_{\text{coul}}. \quad (4.72)$$

Здесь $V(\mathbf{r})$ — периодический потенциал ионов, H_{coul} описывает взаимодействие электронов между собой, H_{field} есть гамильтониан свободного электромагнитного поля, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — векторный потенциал. Мы используем здесь поперечную калибровку

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (4.73)$$

Разложим потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ в трехмерный ряд Фурье в кубе единичного объема с периодическими граничными условиями

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\mu} (4\pi c^2)^{1/2} Q_{\mathbf{k}\mu} \boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.74)$$

Здесь $\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}\mu}$ есть единичный вектор поляризации: в случае поперечного поля индекс μ принимает значения 1 и 2 в соответствии с двумя возможными независимыми поляризациями в плоскости, перпендикулярной вектору $\mathbf{k}$. Условия вещественности вектора $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ имеют вид

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}\mu} &= \boldsymbol{\eta}_{-\mathbf{k}\mu}, \\ Q_{\mathbf{k}\mu}^* &= Q_{-\mathbf{k}\mu}. \end{aligned} \quad (4.75)$$

Введем также канонические импульсы $P_{\mathbf{k}\mu}$, сопряженные с координатами $Q_{\mathbf{k}\mu}$.

В настоящем разделе мы не будем касаться квантования электромагнитного поля, а будем рассматривать потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ просто как некое внешнее воздействие — как поперечный «зонд». Этот подход часто называют полуклассическим приближением, так как поля здесь рассматриваются классически, а электроны — квантовомеханически. При напряженностях электромагнитных полей, обычно используемых в физике твердого тела, указанное приближение хорошо оправдывается. Кроме того,

в гамильтониане взаимодействия электронов с электромагнитными волнами мы ограничимся пока только линейным членом

$$H_1 = \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i). \quad (4.76)$$

Этот член, описывающий поглощение света электронами, при малых $\mathbf{A}$ будет играть главную роль. Член, пропорциональный A^2 , описывающий рассеяние света, мы рассмотрим в этом параграфе несколько позднее.

Перепишем выражение (4.76) для H_1 в виде

$$H_1 = \frac{e}{2c} \int d^3\mathbf{r} \mathbf{A}(\mathbf{r}t) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}), \quad (4.77)$$

где плотность тока электронов $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ определяется равенством

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i]. \quad (4.78)$$

Совершая над обеими частями равенства (4.77) преобразование Фурье, получаем

$$H_1 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}\omega} \mathbf{j}_{\mathbf{k}}^+ \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}\omega} e^{-i\omega t} e^{\delta t}, \quad (4.79)$$

где

$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}} = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} + \frac{\hbar \mathbf{k}}{2m} \right) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (4.80)$$

В выражение (4.79) введен экспоненциальный множитель $e^{\delta t}$, обеспечивающий адиабатическое включение взаимодействия. Тем самым гарантируется причинный характер отклика системы на воздействие электромагнитной волны.

Отметим близкое сходство выражений (4.79) и (3.109б). Сравнивая их, видим, что электромагнитная волна, рассматриваемая как слабое поперечное возмущение, непосредственно связана с флуктуациями плотности тока $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}^+$ точно так же, как внешний пробный заряд связан с флуктуациями концентрации электронов $\rho_{\mathbf{k}}^+$. Вычисление отклика системы проводится теперь совершенно аналогично тому, как это делалось выше в случае взаимодействия электронов с продольным возмущением.

Надо вычислить ток $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, наведенный в системе потенциалом $\mathbf{A}$. В присутствии этого потенциала ток $\mathbf{J}$ дается выражением

$$\begin{aligned}\mathbf{J}(\mathbf{r}) &= -\frac{e}{2} \sum_i \{ \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{v}_i \} = \\ &= -e \mathbf{j}(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i),\end{aligned}\quad (4.81)$$

или в фурье-представлении

$$\mathbf{J}_{\mathbf{k}} = -e \mathbf{j}_{\mathbf{k}} - \frac{e^2}{mc} \sum_{\mathbf{k}'} \mathbf{A}_{\mathbf{k}'}(t) \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}. \quad (4.82)$$

Как и раньше, мы будем интересоваться только линейным откликом системы на потенциал $\mathbf{A}$. Соответственно пренебрежем в выражении (4.82) членами с $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$. Получим

$$\mathbf{J}_{\mathbf{k}} = -e \mathbf{j}_{\mathbf{k}} - \frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t). \quad (4.83)$$

В отсутствие потенциала $\mathbf{A}$ среднее значение тока $\mathbf{J}_{\mathbf{k}}$, $\langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}} \rangle$, взятое по точным состояниям рассматриваемой системы многих частиц, равно нулю в силу трансляционной инвариантности. При наличии возмущения $\mathbf{A}$ это уже не будет иметь места. Для вычисления величины $\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}\omega) \rangle$ в присутствии потенциала $\mathbf{A}$ опять можно воспользоваться методами теории возмущений. Отклик системы будет пропорционален компоненте $\mathbf{A}_{\mathbf{k}\omega}$, так что можно написать

$$\langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}\omega} \rangle = \mathbf{K}(\mathbf{k}\omega) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}\omega), \quad (4.84)$$

где величина $\mathbf{K}(\mathbf{k}\omega)$, вообще говоря, представляет собой тензор второго ранга. Рассматривая гамильтониан взаимодействия (4.79) как возмущение, в первом порядке нестационарной теории возмущений непосредственно получаем

$$\begin{aligned}K_{\mu\nu}(\mathbf{k}\omega) &= \\ &= \frac{e^2}{\hbar c} \sum_n \left\{ \frac{[j_{\nu}^+(\mathbf{k})]_{0n} [j_{\mu}(\mathbf{k})]_{n0}}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{[j_{\mu}(\mathbf{k})]_{0n} [j_{\nu}^+(\mathbf{k})]_{n0}}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} - \frac{ne^2}{mc} \delta_{\mu\nu} \right\}.\end{aligned}\quad (4.85)$$

Здесь величины ω_{n0} суть точные частоты возбуждения, соответствующие точным матричным элементам $[\mathbf{j}_\mu(\mathbf{k})]_{n0}$ флуктуации плотности тока в рассматриваемой много-электронной системе.

Следует обратить внимание на некоторые интересные черты выражения (4.85). Последний член здесь представляет собой так называемую диамагнитную часть ядра $K_{\mu\nu}$. При достаточно высоких частотах (когда $\omega \gg \omega_{n0}$ для всех существенных переходов) этот член, очевидно, будет доминирующим. С другой стороны, переходя в выражении (4.85) сначала к пределу $\omega \rightarrow 0$ и затем полагая $k \rightarrow 0$, мы находим отклик системы на статическое магнитное поле. В случае нормального металла, подставляя в формулу (4.85) плоские волны вместо точных волновых функций, убеждаемся, что в низшем порядке по $\mathbf{k}$ первый парамагнитный член сокращается со вторым диамагнитным. Остается еще малый диамагнитный член порядка k^2 ; он дает обычную диамагнитную восприимчивость Ландау. В случае сверхпроводника первый член в (4.85) равен нулю, а второй описывает эффект Мейснера (в предельном случае Лондона). [Чтобы доказать это, заметим, что в пределе при $k \rightarrow 0$ числители первых двух слагаемых в сумме (4.85) оказываются порядка k ; с другой стороны, в спектре одночастичных возбуждений в сверхпроводнике имеется конечная щель, т. е. величина ω_{n0} стремится к некоторой константе, не равной нулю.]

Вернемся теперь к исследованию оптических свойств твердых тел. Для изотропного твердого тела тензор $K_{\mu\nu}(\mathbf{k}, \omega)$ сводится к скаляру $K(k, \omega)$. Далее, согласно (4.59) и (4.84), мы имеем

$$\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{4\pi c}{\omega^2} K(k, \omega), \quad (4.86)$$

так что можно написать

$$\begin{aligned} \epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) = & 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{4\pi e^2}{\hbar \omega^2} \sum_n |[\mathbf{r}_\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}^+(\mathbf{k})]_{n0}|^2 \times \\ & \times \left\{ 2\mathcal{P} \frac{\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} + i\pi \delta(\omega_{n0} - \omega) \right\}. \end{aligned} \quad (4.87)$$

Здесь $\eta_{\mathbf{k}}$ есть вектор поляризации, совпадающий по направлению с вектором $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$, а символ $\mathcal{P}$, как и ранее, означает главное значение.

Прежде чем переходить к вычислению диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$, отметим некоторые общие соотношения, которым она должна удовлетворять. Вследствие причинного характера рассматриваемого отклика системы электронов на поперечное возмущение между вещественной и мнимой частями $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ [или $\sigma_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$] должны существовать соответствующие соотношения Крамерса—Кронига. Кроме того, для мнимой части $\text{Im} \epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ выполняется правило сумм

$$\int_0^{\infty} d\omega \text{Im} \epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega) = \frac{\pi}{2} \omega_p^2. \quad (4.88)$$

Его легко вывести, замечая, что при высоких частотах

$$\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega) \rightarrow 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

Читателю предлагается в качестве упражнения доказать справедливость равенства (4.88), выбирая подходящим образом контур интегрирования.

В предельном случае больших длин волн для изотропного твердого тела справедливо весьма общее соотношение¹⁾

$$\epsilon_{\perp}(0, \omega) = \epsilon_{\parallel}(0, \omega). \quad (4.89)$$

Этот результат еще не вытекает с очевидностью просто из определений (3.110а) и (4.87). Его справедливость, однако, можно установить из макроскопических соображений. Следует лишь воспользоваться соотношением (3.107)

$$\epsilon(\mathbf{k}\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\mathbf{k}\omega),$$

¹⁾ Этот результат был получен методами теории поля в работе [35].

выполняющимся в равной мере и для внешних возмущений поперечного типа, а также определением

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}\omega) \rangle = \sigma(\mathbf{k}\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}\omega), \quad (4.90)$$

справедливым как для продольных, так и поперечных возмущающих полей. [Напомним, что $\mathbf{E}(\mathbf{k}\omega)$ есть напряженность *местного* электрического поля.] Перейдем в выражении (4.89) к пределу $k \rightarrow 0$. При этом поля уже нельзя различать по их параллельности или перпендикулярности вектору $\mathbf{k}$. Как $\epsilon_{\parallel}(0, \omega)$, так и $\epsilon_{\perp}(0, \omega)$ суть скаляры, поэтому очевидно, что $\epsilon_{\parallel}(0, \omega) = \epsilon_{\perp}(0, \omega)$. С другой стороны, при исследовании предельного случая $\omega \rightarrow 0$ направление вектора $\mathbf{k}$ играет существенную роль, и продольная и поперечная диэлектрические проницаемости оказываются различными. В рамках RPA, например, для свободного электронного газа мы имеем

$$\epsilon_{\parallel}(\mathbf{k}, 0) = 1 + \frac{k_{FT}^2}{k^2}, \quad \sigma_{\parallel}(\mathbf{k}, 0) = 0,$$

в то время как (см. задачу 4 настоящей главы)

$$\sigma_{\perp}(\mathbf{k}, 0) = \frac{3\pi N e^2}{4q k_0}.$$

Вычисление диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$

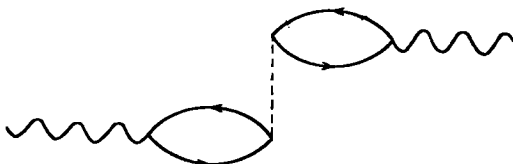
Первое приближение при вычислении величины $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ в твердом теле состоит в замене точных волновых функций, фигурирующих в выражении (4.87), волновыми функциями Блоха. Это приближение, по существу, представляет собой поперечный аналог RPA, поэтому о соответствующей величине $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ мы будем говорить как о полученной в рамках RPA. На первый взгляд эта связь с RPA может показаться несколько удивительной, так как в указанном «поперечном варианте» RPA мы нигде не принимали явно во внимание кулоновское взаимодействие. При более глубоком рассмотрении, однако, указанная связь становится ясной. В приближении хаотических фаз, согласно которому при вычислении $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ удерживается только k -я компонента кулоновского потенциала, эффект кулоновского взаимо-

действия выпадает совсем. Дело в том, что в рассматриваемом приближении влияние продольного поля (которому соответствует k -я компонента кулоновского потенциала) никак не сказывается на отклике системы электронов на поперечное возмущение. Оба эффекта (продольный и поперечный) оказываются взаимно независимыми. С диаграммной точки зрения этот результат



Фиг. 33

также очевиден. На фиг. 33 приведена диаграмма, соответствующая возбуждению электронно-дырочной пары электромагнитной волной; в дальнейшем эта пара аннигилирует с излучением фотона. Характерная для RPA



Фиг. 34

поправка к этому процессу описывается, например, диаграммой на фиг. 34. Однако вклад этой диаграммы равен нулю, так как электронно-дырочная пара, порожденная световой волной, имеет поперечный характер и поэтому не может превратиться в другую пару в результате «продольного» кулоновского взаимодействия. Иначе говоря, в рамках RPA экранирование возмущений поперечного типа отсутствует.

В результате мы получаем

$$\varepsilon_{\perp}^{\text{RPA}}(\mathbf{k}, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{4\pi e^2}{\hbar \omega^2} \sum_{\mathbf{v}} |\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{j}^+(\mathbf{k})|_{\mathbf{v}_0}|^2 \times \\ \times \left\{ 2\mathcal{P} \frac{\omega_{\mathbf{v}_0}}{\omega_{\mathbf{v}_0}^2 - \omega^2} + i\pi \delta(\omega_{\mathbf{v}_0} - \omega) \right\}. \quad (4.91)$$

Внешне формула (4.91) весьма отличается от выражений (4.23) и (4.24) для продольной поляризуемости. На самом деле, однако, между указанными выражениями имеется близкое сходство. Чтобы обнаружить его, перепишем выражения (4.23) и (4.24), используя условие сохранения продольного тока (4.12)

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}}^+)_{\mu 0} = \omega_{\mu 0} (\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\mu 0}$$

и правило f -сумм (4.7). Получим

$$\begin{aligned} \epsilon_{\parallel}^{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega) = & 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{4\pi e^2}{\hbar\omega^2} \sum_{\mathbf{v}} |[\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{j}^+(\mathbf{k})]_{\mathbf{v}0}|^2 \times \\ & \times \left\{ 2\mathcal{P} \frac{\omega_{\mathbf{v}0}}{\omega_{\mathbf{v}0}^2 - \omega^2} + i\pi\delta(\omega_{\mathbf{v}0} - \omega) \right\}. \end{aligned} \quad (4.92)$$

Видим, что выражения для $\epsilon_{\perp}^{\text{RPA}}$ и $\epsilon_{\parallel}^{\text{RPA}}$ различаются только тем, что в одном фигурирует поперечный вектор поляризации $\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}\perp}$, а в другом — продольный $\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}\parallel}$. Таким образом, для изотропного твердого тела (или для поликристаллического образца анизотропного кристалла, когда величины $\epsilon_{\perp}$ и $\epsilon_{\parallel}$ следует усреднить по всем направлениям) продольная и поперечная диэлектрические проницаемости совпадают.

По существу, только предельный случай длинных волн и представляет интерес для интерпретации оптических измерений. Действительно в интересующем нас диапазоне частот (для фотонов с энергией, скажем, вплоть до 30 эВ) длина волны падающего света велика по сравнению с межатомным или межатомным расстоянием. Следовательно, в выражении (4.92) можно просто перейти к пределу $k \rightarrow 0$. В этом предельном случае ($k=0$, ω конечна) равенство $\epsilon_{\parallel}^{\text{RPA}}(0, \omega) = \epsilon_{\perp}^{\text{RPA}}(0, \omega)$ есть частный случай более общего тождества (4.89). Таким образом, при изучении оптических свойств твердого тела вполне можно обойтись полученными ранее результатами для продольной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$, совершенно не используя результатов настоящего параграфа. Как мы вскоре увидим, в рамках RPA удается получить весьма удовлетворительное описание

оптических свойств твердого тела за одним, правда, существенным исключением, которое мы сейчас и обсудим.

Рассмотрим по отдельности вклады внутризонных и межзонных переходов в $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ при $k \rightarrow 0$ и, конечно, $\omega = ck$. Учитывая, что частота ω все же велика по сравнению со всеми частотами внутризонных переходов, получаем

$$\epsilon_1(0, \omega) = 1 - \frac{4\pi N_v e^2}{m^2 \omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_l \frac{f_{lv}}{\omega^2 - \omega_{lv}^2}, \quad (4.93)$$

$$\epsilon_2(0, \omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_l \frac{f_{lv}}{\omega_{lv}} \delta(\omega - \omega_{lv}). \quad (4.94)$$

Таким образом, коль скоро рассматриваемая частота ω меньше минимальной частоты межзонных переходов, $\epsilon_2(0, \omega) = 0$ в рамках RPA. Причина этого весьма проста: фотон с энергией $\hbar ck$ не может непосредственно породить электронно-дырочную пару с энергией $\hbar kv_F$, и, следовательно, в рамках RPA внутризонные переходы не дают вклада в проводимость на высоких частотах. На опыте, однако, это не наблюдается. Дело в том, что в RPA не учитывается конечность времени жизни электронов в зоне проводимости в результате их столкновений с фононами, примесями и, возможно, друг с другом. Учет этого обстоятельства в данном случае совершенно необходим: столкновения приводят к размазке одноэлектронных энергий, в результате чего электронно-дырочная пара, взаимодействуя с примесями (или фононами), может поглотить фотон. Будем характеризовать рассеяние неким временем релаксации τ , тогда легко получить соответствующие формулы, просто обобщая метод работы [36]. В этой работе отклик системы электронов на поперечное поле $E(\mathbf{k}\omega)$ вычислялся с помощью квантового кинетического уравнения. Допустим, что столкновения сказываются только на внутризонных переходах. Тогда вместо формул (4.93) и (4.94) мы получаем

$$\epsilon_1(0, \omega) = 1 - \frac{4\pi N_v e^2}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + \tau^{-2}} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_l \frac{f_{lv}}{\omega^2 - \omega_{lv}^2}, \quad (4.95)$$

$$\epsilon_2(0, \omega) = \frac{4\pi N_v e^2}{m^* \omega \tau} \frac{1}{\omega^2 + \tau^{-2}} + \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_l \frac{f_{lv}}{\omega_{lv}} \delta(\omega - \omega_{lv}). \quad (4.96)$$

Следует добавить, что вывод формул (4.95) и (4.96) для случая продольного поля содержит нетривиальные моменты. Так, пользуясь уравнением типа кинетического, надо позаботиться, чтобы функция распределения в каждой точке фазового пространства релаксировала к своему локальному (а не среднему, всюду одинаковому) значению [37]. Таким путем удастся избежать накопления пространственного заряда и неприятностей, связанных с нарушением закона сохранения числа частиц, что характерно для менее аккуратных способов расчета. Отметим, наконец, что вывод формул (4.95) и (4.96) непосредственно из точных выражений (4.85) и (4.87) также не тривиален [38, 39].

Общее квантовомеханическое рассмотрение [21]

Прежде чем переходить к сравнению теории с опытом, рассмотрим кратко квантовомеханический способ расчета с помощью гамильтониана (4.72). Используя разложение Фурье (4.74), перепишем оператор (4.72) в виде

$$H = H_0 + H_{\text{field}} + H_1 + H_2, \quad (4.97)$$

где

$$H_0 = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right] + H_{\text{coul}}, \quad (4.98)$$

$$H_{\text{field}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mu} [P_{\mathbf{k}\mu}^+ P_{\mathbf{k}\mu} + (\omega_p^2 + c^2 k^2) Q_{\mathbf{k}\mu}^+ Q_{\mathbf{k}\mu}], \quad (4.99)$$

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}, \mu} (4\pi e^2)^{1/2} (\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}\mu} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}}) Q_{\mathbf{k}\mu}, \quad (4.100)$$

$$H_2 = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \mu, \mu'}}' \frac{2\pi e^2}{m} (\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}\mu} \cdot \boldsymbol{\eta}_{\mathbf{k}'\mu'}) \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^+ Q_{\mathbf{k}\mu}^+ Q_{\mathbf{k}'\mu'}, \quad (4.101)$$

а вектор $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}$ дается выражением (4.80). Из вида гамильтониана фотонного поля H_{field} следует, что взаимодействие фотонов с электронами приводит, в частности, к сдвигу частоты фотона от значения $\omega = ck$ до $\omega = (c^2 k^2 + \omega_p^2)^{1/2}$.

Первый член в гамильтониане взаимодействия H_1 описывает процессы поглощения или излучения одного

фотона. Он представляет собой «поперечный» аналог члена H_{int} в гамильтониане взаимодействия, фигурирующего в теории Боме и Пайнса [ср. формулу (3.78)]. По существу, плазмон формально можно рассматривать как продольный фотон. Член H_1 приводит также к сдвигу энергии фотонов, и этот эффект мы вскоре рассмотрим. Член H_2 в гамильтониане (4.97) описывает двухфотонные процессы, т. е. процессы, в которых либо одновременно поглощаются или излучаются два фотона, либо имеет место поглощение одного и одновременное излучение другого фотона. Именно последний процесс представляет физический интерес: это есть комптоновское рассеяние на электронах в твердом теле. Как мы вскоре увидим, исследование этих процессов позволяет измерить оптическими методами величину динамического фактора $S(k\omega)$.

Сдвиг частоты фотона, обусловленный членом H_1 , можно легко вычислить по теории возмущений. Можно использовать, например, каноническое преобразование, которое исключит член H_1 в низшем порядке [1, 40].

Таким путем мы получаем, пренебрегая кулоновским взаимодействием между электронами,

$$\omega_{\mathbf{k}\mu}^2 = c^2 k^2 + \omega_p^2 - \frac{4\pi e^2}{h} \times \\ \times \sum_{\mathbf{v}} |(\mathbf{r}_{\mathbf{k}\mu} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}})_{\mathbf{v}0}|^2 \left\{ \mathcal{P} \frac{2\omega_{\mathbf{v}0}}{\omega_{\mathbf{v}0}^2 - \omega_{\mathbf{k}\mu}^2} + i\pi \delta(\omega_{\mathbf{v}0} - \omega_{\mathbf{k}\mu}) \right\}. \quad (4.102)$$

Здесь символ $\mathcal{P}$ означает главное значение, а мнимая часть однозначно определена причинными граничными условиями. Вычисление частоты в этом порядке эквивалентно использованию «поперечного» варианта RPA, в чем легко убедиться, сравнивая выражения (4.102) и (4.87) и учитывая соотношение (4.62). Таким образом, квантовомеханическое вычисление приводит к тому же результату, что и полуклассический расчет, изложенный выше.

Рассмотрим теперь эффект Комптона в нерелятивистском случае. В опыте обычно используются рентгеновские лучи, энергия кванта которых порядка 10 кэВ , и измеряется число фотонов, рассеянных на угол θ . При

этом складываются вклады всех возможных передач энергии и всех возможных поляризаций. Для начала, однако, будем рассматривать эти вклады по отдельности.

Удобно выразить гамильтониан (4.101) через операторы рождения и уничтожения фотонов $A_{\mathbf{k}\mu}^+$ и $A_{\mathbf{k}\mu}$:

$$H_2 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum'_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \mu, \mu'}} \left(\frac{\hbar^2}{4\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}} \right)^{1/2} (\eta_{\mathbf{k}\mu} \cdot \eta_{\mathbf{k}'\mu'}) \times \\ \times (A_{\mathbf{k}'\mu'}^+ + A_{-\mathbf{k}'\mu'}) (A_{-\mathbf{k}\mu}^+ + A_{\mathbf{k}\mu}) \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^+. \quad (4.103)$$

Нам нужно вычислить отнесенную к единице времени вероятность процессов, в которых поглощается один из падающих фотонов и рождается новый фотон в другом состоянии. Электронная система при этом совершит квантовый переход из основного состояния в некоторое другое. Чтобы избежать громоздких обозначений, величины, относящиеся к падающему и рассеянному излучениям, мы будем снабжать соответственно индексами 0 и 1. Рассмотрим процесс рассеяния, при котором электромагнитная волна передает электронам энергию $\hbar\omega$ и импульс $\hbar\mathbf{k}$ (что соответствует рассеянию внутрь телесного угла $d\Omega$). Соответствующее дифференциальное сечение $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ дается выражением

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar\omega_1 \times \left[\begin{array}{l} \text{Число фотонов, рассеиваемых в 1 сек} \\ \text{в элемент } d\Omega d\omega \text{ в направлении } \mathbf{k}_1 \\ \text{и имеющих поляризацию } \eta_1 \text{ и частоту } \omega_1 \end{array} \right]}{\hbar\omega_0 \times \left[\begin{array}{l} \text{Число фотонов, падающих за 1 сек} \\ \text{на единицу площади} \end{array} \right]}. \quad (4.104)$$

Здесь

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \quad (4.105)$$

$$\omega = \omega_0 - \omega_1. \quad (4.106)$$

Знаменатель в выражении (4.104) представляет собой поток энергии в падающем электромагнитном излучении, а числитель дает мощность электромагнитного излучения с поляризацией η_1 , рассеянную в телесный угол $d\Omega$ (в направлении вектора $\mathbf{k}_1$) и интервал частот $d\omega$. Сечение

(4.104) можно вычислить непосредственно с помощью гамильтониана взаимодействия (4.103) и обычной нестационарной теории возмущений. Предполагая, кроме того, что $\omega_0 \approx \omega_1$ и вводя динамический форм-фактор $S(\mathbf{k}\omega)$, согласно определению (3.112), мы получаем

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 (\boldsymbol{\eta}_0 \cdot \boldsymbol{\eta}_1)^2 S(\mathbf{k}\omega). \quad (4.107)$$

Величина $(e^2/mc^2)^2 (\boldsymbol{\eta}_0 \cdot \boldsymbol{\eta}_1)$ представляет собой обычное томсоновское сечение рассеяния фотона на отдельном электроне. Для сравнения теории с опытом, в котором на поляризацию волн не обращается внимания, выражение (4.107) следует усреднить по всем поляризациям падающей волны и просуммировать по всем поляризациям рассеянной волны. Это даст

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta\right) S(\mathbf{k}\omega), \quad (4.108)$$

где θ — угол между направлениями распространения падающей и рассеянной волн. Наконец, если мы интересуемся только числом фотонов, рассеиваемых в определенном направлении, не пытаясь исследовать их распределение по частотам, то выражение (4.108) надо интегрировать по всем частотам ω . Принимая во внимание соотношения (3.121), находим

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta\right) S(\mathbf{k}). \quad (4.109)$$

Формулы (4.108) и (4.109) позволяют измерять спектр флуктуаций плотности $S(\mathbf{k}\omega)$ и форм-фактор $S(\mathbf{k})$, используя электромагнитную волну как поперечный «зонд». Попутно заметим, что выражения (4.108) и (4.109) в равной мере применимы и к когерентному рассеянию рентгеновских лучей на колебаниях решетки. Надо лишь внести очевидные изменения — в качестве плотности заряда взять ее значение для электронов, связанных с ядрами, и, вообще говоря, учесть температурную зависимость $S(\mathbf{k})$ с помощью фактора Дебая—Уоллера.

§ 5. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Воспользуемся теперь теоретическими выводами предыдущего параграфа для интерпретации некоторых опытов по исследованию оптических свойств твердых тел. Мы обсудим здесь три типа опытов:

1. Определение энергий плазмонов из условия

$$\epsilon_1(\omega) = 0.$$

При выполнении неравенства $\epsilon_2(\omega) \ll 1$ это условие означает также переход от отражения к пропусканию электромагнитной волны данной средой.

2. Измерение величины $\epsilon(\omega)$ для Ag и Cu в интервале энергий квантов от 1 до ~ 25 эв [41].

3. Измерение величины $\epsilon(\omega)$ для ряда полупроводников (Si, Ge, GaP, GaAs, InAs и InSb) в области энергий фотонов от 1,5 до 25 эв [42, 43]. [Всюду в этом параграфе через $\epsilon(\omega)$ мы обозначаем величину $\epsilon(0, \omega)$.]

Опыты первого типа дополняют наши сведения об энергиях плазмонов в твердых телах. Опыты второго типа показывают, как межзонные переходы приводят к изменению величины $\epsilon(\omega)$ по сравнению с ее значением для системы типа свободных электронов. Эти опыты позволяют также весьма точно измерить эффективную массу m^* для рассматриваемых металлов¹⁾. Наконец, третья группа опытов дает важные сведения о характерных межзонных переходах в исследуемых кристаллах. Далее, эти измерения позволяют выделить большую область частот, в которой электроны твердого тела ведут себя как свободные. Наконец, оказывается возможным указать момент, когда d -зона (если она имеется) начинает давать заметный вклад в поляризуемость кристалла.

¹⁾ Интерпретация оптических опытов встречается с осложнениями, связанными с тем, что концентрация электронов в формулах для $\epsilon(\omega)$ фактически представляет собой некоторую эффективную величину, отнюдь не обязательно совпадающую, например, с полной концентрацией валентных электронов в атомах данного вещества. Подробнее см., например, в работе [61]. — *Прим. ред.*

Заметим прежде всего, что при наличии затухания плазмонное решение уравнения $\epsilon_1(\omega) = 0$ уже не дает непосредственно их энергии [44]. Покажем это на простом примере диэлектрической проницаемости свободного электронного газа при наличии некоторого механизма затухания, характеризуемого временем релаксации τ . В предельном случае высоких частот мы имеем

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}. \quad (4.110)$$

Энергия плазмона $\hbar\tilde{\omega} = \hbar(\omega_1 + i\omega_2)$ определяется из условия

$$\epsilon(\omega) = 0, \quad (4.111)$$

откуда

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \omega_p^2 - \frac{1}{4} \tau^2, \\ \omega_2 &= \frac{1}{2} \tau. \end{aligned} \quad (4.112)$$

С другой стороны, частота, при которой обращается в нуль величина $\epsilon_1(\omega)$, равна

$$\omega_{\text{refl}}^2 = \omega_p^2 - \frac{1}{\tau^2}. \quad (4.113)$$

Наконец, частота плазмона, определенная из опытов по измерению характеристических потерь энергии [по максимальному значению функции $\text{Im}1/\epsilon(\omega)$], равна

$$\omega_{\Delta E}^2 \approx \omega_p^2 - \frac{1}{4} \tau^2. \quad (4.114)$$

Таким образом, для рассматриваемой простой модели энергия плазмона, вычисленная по формуле (4.111) и по максимальному значению $\text{Im}1/\epsilon(\omega)$, оказывается одной и той же. В общем случае это, однако, может и не иметь места. Далее, энергия плазмона больше, чем $\hbar\omega_{\text{refl}}$. Как показано в работе [44], это довольно общая закономерность.

В табл. 15 приведены результаты оптических измерений энергий плазмонов для щелочных металлов, полученные из опытов по отражению света от поверхности кристаллов. Для Na и K, кроме того, включены последние данные по измерению характеристических потерь

Таблица 15

Сравнение теоретических и экспериментальных значений энергии плазмонов для щелочных металлов

Элемент	$\hbar\omega_p$, эв	$\hbar\omega$, эв	$\hbar\omega_{\text{opt}}$, эв	$\hbar\omega_{\text{el}}$
Li	8,1	8,0	8,02	
Na	6,0	5,7	5,91	5,87
K	4,4	3,9	3,94	3,87
Rb	4,0	3,4	3,65	
Cs	3,6	2,9	3,27	

Примечание. ω_p — плазменная частота газа свободных электронов; ω — та же частота с поправками на поляризацію ионных остатков (величины поляризуемости ионных остатков взяты из книги Ван-Флека [59]); ω_{opt} — частота, при которой вещество делается оптически прозрачным; ω_{el} — частота, найденная из опытов по измерению характеристических потерь энергии [27].

энергии. Видно, что оба метода в данном случае приводят к хорошо согласующимся результатам. Отметим далее заметное влияние поляризуемости внутренних электронов. Действительно, согласие теории с опытом существенно улучшается, если при вычислении величины $\hbar\omega$ учесть поляризуемость ионных остатков по формуле (4.45). Остающиеся расхождения между теоретическими и экспериментальными результатами можно отнести, по-видимому, либо за счет межзонных переходов с малым изменением энергии, либо за счет увеличения эффективных сил осцилляторов для электронов проводимости [ср. формулу (4.45)]. Учет каждого из этих факторов приведет к увеличению теоретического значения $\hbar\omega$.

В табл. 16, взятой из работы [28], дается сравнение энергий плазмонов, вычисленных по модели свободных электронов, с пороговыми значениями энергии, соответствующими переходу от отражения к пропусканию света. Указаны значения энергии, соответствующие резкому увеличению коэффициента прохождения света, а также данные по измерению характеристических потерь энергии. Наконец, в табл. 17 приведены сравнительные данные [42, 43] для ряда полупроводников. Теоретические

Таблица 16

Сравнение экспериментальных ΔE_p и теоретических $\hbar\omega_p$ значений энергии плазмонов и результатов оптических измерений Уолкера и др. [44, 55] пороговой энергии E_T и энергии E_{inc} , соответствующей резкому возрастанию оптической прозрачности вещества

(по Робинсу [28])

Элемент	E_T , эв	E_{inc} , эв	ΔE_p , эв	$\hbar\omega_p$, эв
Al	14,6		15,3	15,8
Sn	13,6		14,1	14,3
In	11,1		11,3	12,6
Bi	14,5		14,7	13,9
Sb	15,0	~ 17	15,9	15,0
Te	15,0	~ 18	17,0	15,6
Tl	18,0	~ 22	17,6	17,7

Таблица 17

Сравнение результатов различных измерений энергии плазмонов в ряде полупроводников

(по Филлипу и Эренрейху [43])

Полупроводник	$\hbar\omega_{pv}$, эв	$\hbar\omega_{pv}^*$, эв	$\epsilon_1(\omega)=0$	— $\text{Max Im } \epsilon^{-1}$ (оптические измерения), эв	— $\text{Max Im } \epsilon^{-1}$ (измерения характеристических потерь энергии), эв	Литература
Si	16,6	16,6	15,0	16,4	16,9	[49]
Ge	15,5	16,2	13,8	16,0	16,4	[24]
GaP	16,6	16,3	13,3	16,9		
GaAs	15,5	12,3	9,7	14,7		
InSb	12,7	11,5	10,9	12,0	13,0	[56]

Примечание. Величина $\hbar\omega_{pv}^*$ есть эффективная энергия плазмона в системе валентных электронов, вычисленная с учетом влияния d-электронов.

значения энергии плазмонов $\hbar\omega_{pv}^*$ вычислены по формуле (4.45), причем для Ge, GaP, GaAs и InSb учтено влияние d -электронов. Как видно из табл. 17, определение максимума функции $\text{Im } \epsilon^{-1}$ как оптическими методами, так и с помощью измерения характеристических потерь энергии приводит к весьма сходным значениям энергий плазмонов. Заметим, однако, что величина энергии плазмона, найденная вторым методом, оказывается все же несколько больше — как это и должно быть. Дело в том, что во втором методе измеряется энергия плазмона, усредненная по всем передачам импульса $k \leq k_c$, в то время как оптические измерения относятся лишь к области $k \ll k_c$. Видно далее, что значения $\hbar\omega_{pv}^*$ хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В работе [41] были исследованы оптические свойства Ag и Cu. Опыт состоял в измерении коэффициента отражения света от весьма больших электролитически полированных участков поверхности при энергии квантов от 1 до ~ 25 эв. С помощью соотношений Крамерса — Кроунака можно было найти величины $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ в данном интервале энергий. Более ранние опыты с серебром в интервале энергий от 1 до 10 эв описаны в работе [46]; соответствующие измерения при энергиях, меньших 1 эв, опубликованы в работах [47] (серебро и медь) и [48] (медь).

Спектральные зависимости величин ϵ_1 , ϵ_2 и $\text{Im } \epsilon^{-1}$ для Ag и Cu изображены на фиг. 35 и фиг. 36. При сравнении этих кривых¹⁾ с теоретическими удобно пользоваться формулами (4.95) и (4.96), которые можно записать в виде

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi N_v e^2}{m^* (\omega^2 + \tau^{-2})} + \delta\epsilon_1^{(b)}(\omega), \quad (4.115a)$$

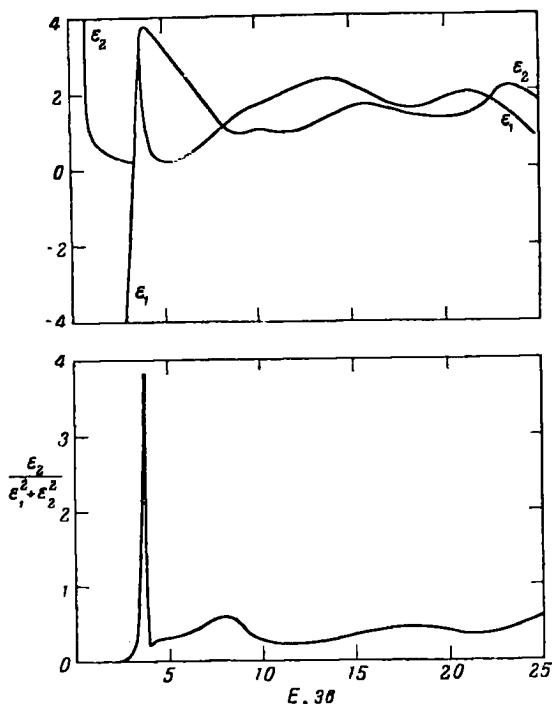
$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi N_v e^2}{m^* \omega \tau} \frac{1}{\omega^2 + \tau^{-2}} + \delta\epsilon_2^{(b)}(\omega). \quad (4.115b)$$

Здесь явно выделен вклад внутризонных переходов

$$\epsilon^f(\omega) = 1 - \frac{4\pi N_v e^2}{m^* \omega (\omega + i/\tau)}, \quad (4.116)$$

¹⁾ При анализе экспериментальных кривых мы будем весьма близко следовать работе [41].

характеризуемых эффективной массой m^* и постоянным временем релаксации τ ; оставшаяся часть, связанная с межзонными переходами, обозначена через $\delta\epsilon^{(b)}(\omega)$.

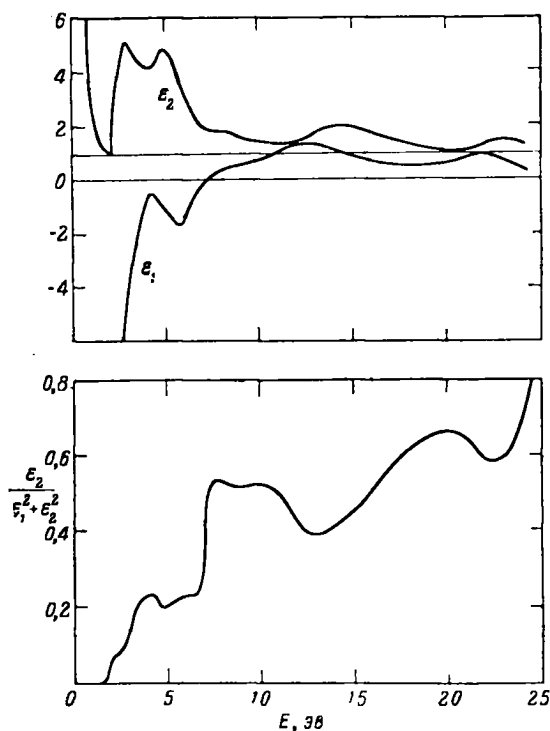


Фиг. 35. Спектральная зависимость вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также функции потерь $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ для Ag (по Эренрейху и Филлипу' [41]).

Как видно из кривых, при наиболее низких частотах из исследованного интервала величина $\epsilon_2(\omega)$ резко падает. Этого как раз и следовало ожидать, если принять во внимание *только* внутризонные переходы, т. е. использовать формулу (4.116) для $\epsilon_2(\omega)$. Затем при частоте ω_i (соответствующие энергии составляют 3,9 эв для Ag и 2,1 эв для Cu) происходит резкое возрастание ве-

личины ϵ_2 : это можно связать с началом межзонных переходов.

Рассмотрим более подробно поведение функции $\epsilon_1(\omega)$ в области низких частот (при $\omega \leq \omega_i$). Так как величина $\epsilon_2(\omega)$ в этой области частот мала, оказывается возможным с хорошей степенью точности различить вклады



Фиг. 36. Спектральная зависимость вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также функции потерь $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ для Si (по Эренрейху и Филлипу [41]).

в ϵ_1 и ϵ_2 от внутризонных и межзонных переходов. Именно в работе [41] было сделано предположение, что при $\omega \geq \omega_i$, $\epsilon_2(\omega) = \delta \epsilon_2^{(b)}(\omega)$. Тогда вклад в $\epsilon_1(\omega)$ от межзон-

ных переходов (при $\omega < \omega_i$) можно найти с помощью соотношения Крамерса — Кронига

$$\delta\epsilon_1^{(b)}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_i}^{\infty} d\omega' \frac{\delta\epsilon_2^{(b)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad \omega < \omega_i. \quad (4.117)$$

Зная теперь вклад межзонных переходов, можно выбрать значение времени релаксации $\tau = \text{const}$ (например, путем измерения проводимости на постоянном токе) и далее подобрать эффективную массу m^* в формуле (4.114) так, чтобы удовлетворить экспериментальным данным в области $\omega\tau \gg 1$. Сравнение полученных таким путем теоретических результатов с экспериментальными проиллюстрировано на фиг. 37. Теоретические значения массы $m^* = m_a$, $m_a = 0,96$ и $m_a = 1,09$ были получены «привязкой» кривых при энергиях соответственно 0,62 и 2,5 эв. Разброс значений ϵ_1 дает здесь меру точности данного метода определения m^* .

Найденные таким путем лучшие средние значения сравниваются в табл. 18 с результатами измерений на более низких частотах [47, 48].

Таблица 18

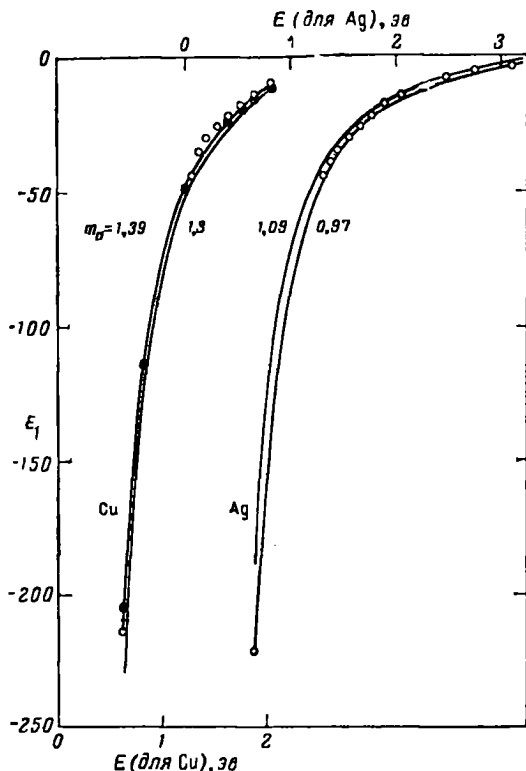
Сравнение экспериментальных и теоретических значений эффективной массы электрона проводимости в Ag и Cu

Элемент	Данные работы [41]	Данные работы [47]	Данные работы [48]	Теоретические значения из работы [57]
Ag	$1,03 \pm 0,06$	$0,97 \pm 0,04$		
Cu	$1,42 \pm 0,05$	$1,45 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,01$	$1,3 \pm 0,1$

Следует отметить, что экспериментальную кривую $\epsilon_1(\omega)$, приведенную на фиг. 37, не удастся описать во всем рассматриваемом диапазоне частот с помощью формулы для свободного электронного газа

$$\epsilon_1^f(\omega) = 1 - \frac{4\pi N_e e^2}{m^* (\omega^2 + \tau^{-2})}.$$

Эта формула годится только в области очень низких частот, полное же описание должно включать и вклад межзонных переходов, что соответствует введению дополни-



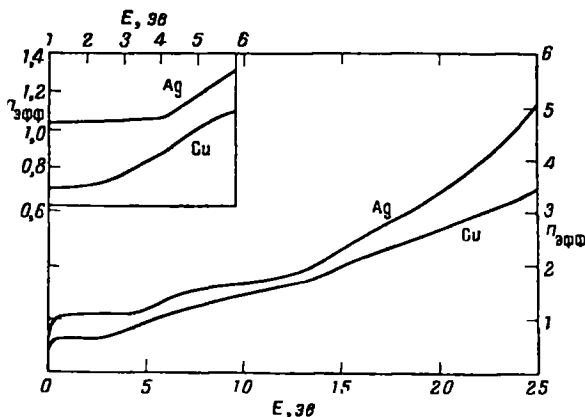
Фиг. 37. Сравнение экспериментальных и теоретических значений ϵ_1 для Ag и Cu в области, соответствующей «свободным электронам» при различных значениях эффективной массы m^* (по Эренрейху и Филлипу [41]).

Теоретическая (сплошная) кривая построена с помощью равенства (4.115а), причем значение $\epsilon_1^{(b)}$ найдено из соотношений Крамерса — Кронига. Светлые кружки соответствуют экспериментальным данным Шульца [47], темные — Робертса [48].

тельной поляризуемости, зависящей от частоты. Оказалось далее [41], кроме того, что при $\omega \leq \omega_i$ экспериментальную зависимость $\epsilon_2(\omega)$ также нельзя описать простой формулой

$$\epsilon_2^f(\omega) = \frac{4\pi N_v e^2}{m^* \omega \tau} \frac{1}{\omega^2 + \tau^{-2}}$$

с постоянным временем релаксации τ . Иначе говоря, истинное затухание одночастичных состояний оказывается зависящим от частоты. При этом [41] величина τ уменьшается с увеличением частоты падающего света.



Фиг. 38. Зависимость эффективного числа электронов от энергии E (по Эренрейху и Филлипу [41]).

Кривая построена путем численного расчета интеграла (4.118) с использованием экспериментальных значений функции $\varepsilon_2(\omega)$.

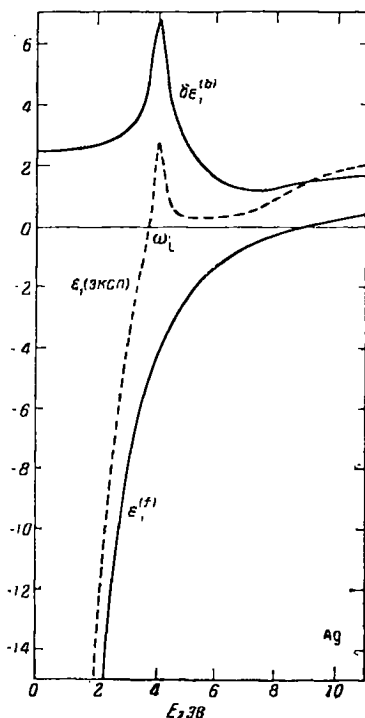
Так, в случае Ag значение τ на постоянном токе составляет $3,7 \cdot 10^{-14}$ сек, а для квантов с энергией 3 эв — $1,6 \cdot 10^{-14}$ сек, у Cu величина τ изменяется от $3,5 \cdot 10^{-14}$ сек (постоянный ток) до $1,6 \cdot 10^{-14}$ сек (кванты с энергией 2 эв).

Распределение сил осцилляторов для внутри- и межзонных переходов можно оценить, вычисляя эффективное число электронов $n_{\text{эфф}}(\omega_0)$, дающих вклад в оптические переходы с изменением энергии, меньшим $\hbar\omega_0$. Это число определяется соотношением

$$\int_0^{\omega_0} d\omega \varepsilon_2(\omega) \omega = \frac{2\pi^2 N n_{\text{эфф}}(\omega_0) e^2}{m}, \quad (4.118)$$

где N — число атомов в единице объема. Из правила сумм (4.88) явствует, что если пренебречь в (4.118)

вкладом электронов, лежащих ниже d -оболочек, то максимальное значение $n_{\text{эфф}}(\omega_0)$ будет равно 11 ($1s$ -электрон плюс 10 d -электронов). Кроме того, если $\omega_0 \leq \omega_i$

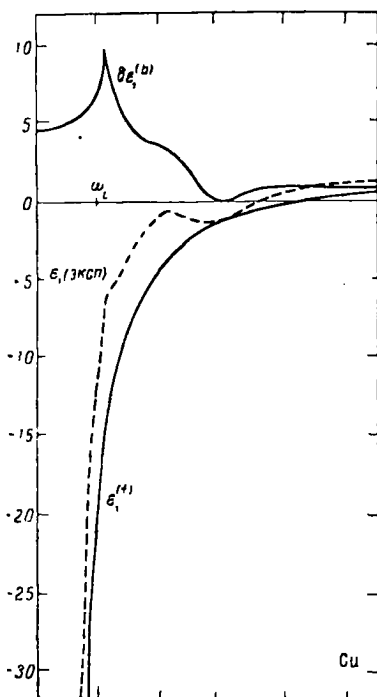


Фиг. 39. Выделение вкладов свободных ($\epsilon_1^{(f)}$) и связанных ($\delta\epsilon_1^{(b)}$) электронов в экспериментально найденной величине ϵ_1 для Ag (по Эренрейху и Филлипу [41]).

Через ω_i обозначена пороговая энергия для межзонных переходов.

и $\omega_0 \gg 1$, то, согласно (4.115), можно ожидать, что $n_{\text{эфф}}(\omega_0) \approx m/m^*$. Значения $n_{\text{эфф}}(\omega_0)$, найденные в работе [41], представлены на фиг. 38. Видны три области частот. Там, где внутризонные переходы уже исчерпаны, величина $n_{\text{эфф}}(\omega_0)$ почти постоянна. Затем в игру вступают межзонные переходы, и, наконец, устанавливается более

или менее равномерное распределение сил осцилляторов для межзонных переходов в области энергий до 25 эв.



Фиг. 40. Выделение вкладов свободных ($\epsilon_1^{(f)}$) и связанных ($\delta\epsilon_1^{(b)}$) электронов в экспериментально найденной величине ϵ_1 для Cu (по Эренрейху и Филлипу [41]).

Через ω_L обозначена пороговая энергия для межзонных переходов.

Вероятно, вклад межзонных переходов в диэлектрическую проницаемость $\epsilon_1(\omega)$ будет выделен наиболее ясно, если разделить ϵ_1 во всем рассматриваемом интервале частот на две части, одна из которых соответствует «свободным электронам», а другая связана с межзонными переходами. Такое разделение, выполненное в работе [41], показано для Ag и Cu на фиг. 39 и фиг. 40. Видно,

что в отсутствие межзонных переходов величина $\varepsilon_1(\omega)$ обращалась бы в нуль на частоте

$$\omega_p^* = \left(\frac{4\pi N_z e^2}{m^*} \right)^{1/2} = \begin{cases} 9,2 \text{ эв для Ag,} \\ 9,3 \text{ эв для Cu.} \end{cases}$$

Влияние межзонных переходов в случае серебра приводит к понижению этой частоты до величины, несколько меньшей ω_i ($\sim 3,9$ эв). Так как в данной области частот, кроме того, выполняется неравенство $\varepsilon_2 \ll 1$, то на этой частоте имеет место резкий максимум в спектре характеристических потерь энергии (см. фиг. 35). Здесь (вблизи ω_i) выполняются все критерии существования плазмонов: $\varepsilon_1 \ll 1$ и $\varepsilon_2 \ll 1$. Тем не менее появление этого максимума трудно объяснить в рамках теории «свободных электронов». Фактически оно связано с большим и резко возрастающим вкладом межзонных переходов в $\varepsilon_1(\omega)$ при $\omega \approx \omega_i$. Мы имеем здесь «гибридный» плазменный резонанс, связанный, по существу, с коллективным характером поведения как d -, так и s -электронов. Возможность существования такого резонанса зависит, в частности, от сил осцилляторов и от частот рассматриваемых межзонных переходов. Так, у меди межзонный переход с изменением энергии около 2,1 эв характеризуется большей силой осциллятора, нежели соответствующий переход у серебра с изменением энергии 3,9 эв. Однако этот переход происходит на более низкой частоте, когда диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_1^{(f)}$ все еще отрицательна и велика по модулю. В результате $\varepsilon_1(\omega)$ не обращается в нуль и гибридный резонанс в меди не наблюдается.

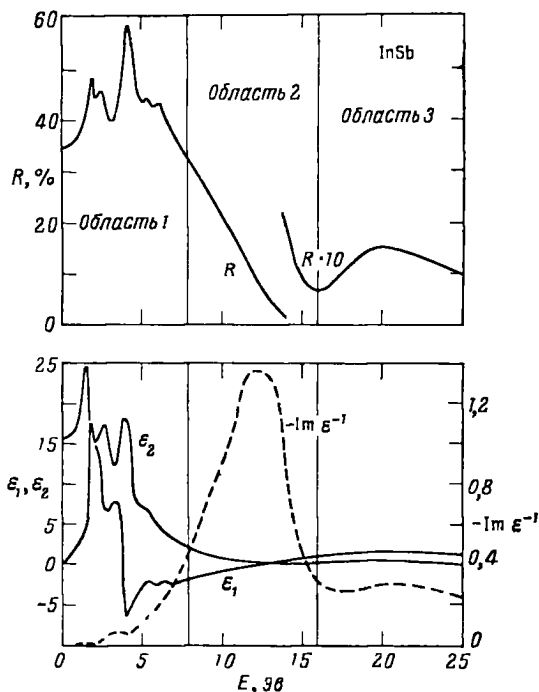
В случае серебра на кривой $\text{Im} \varepsilon^{-1}(\omega)$ имеется еще один максимум при энергии 7,5 эв. Весьма вероятно, что он соответствует плазменному резонансу свободных s -электронов (с частотой, уменьшенной за счет межзонных переходов d -электронов). Точно так же в случае меди максимум при энергии 7,5 эв можно связать с плазмонами в системе s -электронов, несколько измененными за счет обмена с d -зоной. В обоих случаях мы имеем дело с двухкомпонентной плазмой, состоящей из взаимо-

действующих друг с другом s - и d -электронов. Соответственно можно ожидать и появления плазмонов с высокой энергией. (Низкочастотные плазмоны можно связать с синфазным движением s - и d -электронов, а высокочастотные — с их движением в противофазе.) Максимум при энергии 25 эв в спектре потерь для серебра, наблюдавшийся в работе [26], равно как и соответствующий максимум при энергии 19,9 эв для меди [24], вполне можно было бы объяснить таким путем. Однако вследствие явной сложности спектра энергетических потерь эти замечания можно рассматривать лишь как качественные соображения, призванные помочь интерпретации экспериментальных результатов. Необходимо также отметить, что между данными по измерению характеристических потерь энергии и результатами работы [41] не следует ожидать точного соответствия: в опытах первого типа существенную роль могут играть поверхностные плазмоны.

Перейдем теперь к обсуждению опытов [42, 43], касающихся оптических свойств полупроводниковых кристаллов со структурой типа алмаза или типа цинковой обманки. На фиг. 41 приведены экспериментальные результаты для коэффициента отражения, а также для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости InSb. Приведенные зависимости типичны для рассматриваемой группы полупроводников. На кривых ясно различаются три участка (области энергий 1, 2 и 3 на фиг. 41). В области 1 наблюдаются переходы между валентной зоной и зоной проводимости. В области 2 кристалл ведет себя почти как система свободных электронов. Наконец, область 3 соответствует вступлению в игру переходов из d -зоны (если таковая имеется) в зоны проводимости. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением оптических свойств только в областях энергий 2 и 3.

Подобно тому как это делалось для Ag и Cu, можно получить известное представление об энергетическом распределении сил осцилляторов, соответствующих межзонным переходам. Для этой цели надо построить график величины $n_{\text{эфф}}(E)$ в зависимости от энергии E . (Внутризонные переходы здесь, конечно, не играют никакой роли.) Полученные [43] таким путем кривые

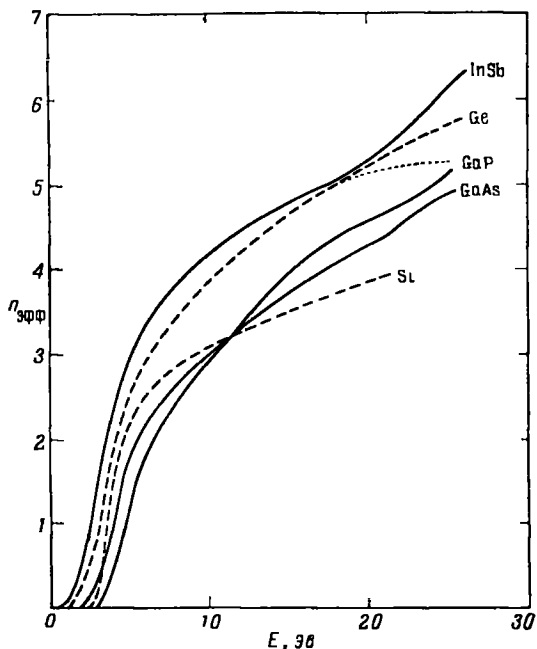
приведены на фиг. 42. Быстрый рост величины $n_{\text{эфф}}(E)$ при энергиях, меньших 10 эв, связан с межзонными переходами валентных электронов. С другой стороны, если



Фиг. 41. Коэффициент отражения, диэлектрическая проницаемость и функция энергетических потерь для InSb (по Филлипу и Эренрейху [43]).

бы в рассматриваемом интервале энергий играла роль только валентная зона, то функция $n_{\text{эфф}}(E)$ выходила бы на плато при $n_{\text{эфф}}(E)=4$. Так и обстоит дело для кремния — что вполне объяснимо: в этом материале нет нижних зон, достаточно близких к валентной. Для других полупроводников, исследованных в работах [42, 43], величина $n_{\text{эфф}}(E)$ становится больше 4. Причин тому может быть две.

Во-первых, как уже указывалось в § 1 настоящей главы, влияние d -зоны приводит к увеличению сил



Фиг. 42. Зависимости $n_{эфф}$ от E для различных полупроводников (по Филиппу и Эренрейху [43]).

осцилляторов, связанных с переходами валентных электронов. Для обсуждавшейся там простой двухзонной модели мы имеем

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m} \left\{ \sum_{\substack{\mathbf{p} \\ l > v}} \frac{f_{lv}(\mathbf{p})}{\omega_{lv}} \delta[\omega - \omega_{lv}(\mathbf{p})] + \right. \\ \left. + \sum_{\substack{\mathbf{p} \\ l > v}} \frac{f_{ld}(\mathbf{p})}{\omega_{ld}} \delta[\omega - \omega_{ld}(\mathbf{p})] \right\}. \quad (4.119)$$

Пусть частота ω_0 меньше наименьшей из частот ω_{id} , но все же такова, что интервал $[0, \omega_0]$ включает все частоты, соответствующие переходам электронов из валентной зоны в высшие состояния. Тогда из (4.118) получаем [ср. (4.17)]

$$n_{\text{эфф}}(\omega_0) = \sum_{i > v} f_{iv}(\mathbf{p}) = N_v + \sum_{\mathbf{p}} f_{v,i}(\mathbf{p}) = N_{\text{эфф}}. \quad (4.120)$$

Во-вторых, рост $n_{\text{эфф}}(\omega_0)$ может быть связан, конечно, с началом межзонных переходов из d -зоны в зону проводимости.

В работе [41] была предпринята попытка разделить указанные два эффекта для соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Для этой цели было отмечено, что излом на кривых $n_{\text{эфф}}(E)$ может быть связан с началом вступления реальных переходов d -электронов. Тогда экстраполяция плавной части кривой (как это показано, например, пунктирной линией на фиг. 42 для InSb) дает увеличение суммы сил осцилляторов, соответствующих переходам валентных электронов, от 4 до $N_{\text{эфф}}$. Отсутствие излома на кривой для Ge может быть связано [41] с тем, что в этом кристалле d -зона лежит значительно глубже.

Дальнейшие сведения о роли d -зон можно получить, вычисляя вклад различных зон в статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_0 . Согласно соотношениям Крамерса — Кронига, мы имеем

$$\epsilon_0 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega}. \quad (4.121)$$

Таким образом, можно определить «эффективную» диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{0, \text{эфф}}(\omega_0)$ равенством

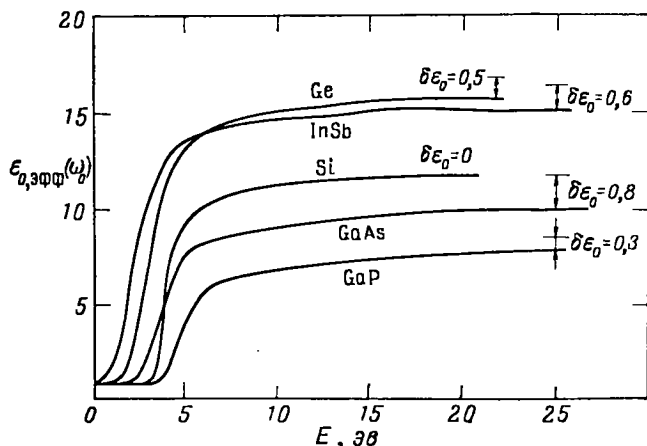
$$\epsilon_{0, \text{эфф}}(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_0} d\omega \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega}. \quad (4.122)$$

Как и в случае правила сумм (4.118), эта величина представляет собой результат усреднения по межзонным переходам; однако способ усреднения здесь иной. Если, как в случае кремния, существенны только переходы валентных электронов, то на графике $\epsilon_{0, \text{эфф}}(\omega_0)$ мы будем

наблюдать насыщение при статическом значении, равном здесь 11,6. Из фиг. 43 явствует, что именно так дело и обстоит. С другой стороны, для полупроводников, в которых нельзя пренебрегать поляризуемостью d -электронов $\delta\epsilon_0$, можно оценить последнюю, полагая

$$\epsilon_0 = \epsilon_{0, \text{эфф}}(\omega_0) + \delta\epsilon_0. \quad (4.123)$$

Значения $\delta\epsilon_0$, найденные таким путем в работах [42, 43], приведены на фиг. 43.



Фиг. 43. Вклады различных зон в статическую диэлектрическую проницаемость, согласно (4.122) (по Филлипу и Эренрейху [43]).

Рассмотрим далее поведение величин ϵ_1 и ϵ_2 в области, где кристалл ведет себя как система «свободных электронов», скажем, между 10 и 20 эв. Пусть рассматриваемые частоты таковы, что для всех существенных значений ω_{lv} и ω_{ld} выполняется неравенство $\omega_{lv} < \omega < \omega_{ld}$. Тогда выражения для ϵ_1 и ϵ_2 можно записать в виде

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= 1 + \delta\epsilon_0 - \frac{4\pi N_{\text{эфф}} e^2}{m\omega^2} \\ \epsilon_2(\omega) &= 0 \end{aligned} \quad (4.124)$$

[ср. (4.42) и (4.43)]; здесь $\delta\epsilon_0$ есть статическая поляризуемость d -электронов, а $N_{\text{эфф}}$ — «увеличенная» сумма

сил осцилляторов для переходов валентных электронов (4.120). Значения энергий плазмонов

$$\hbar\omega_{\rho\nu}^* = \hbar \left[\frac{4\pi N_{\text{эфф}} e^2}{m(1 + \delta\epsilon_0)} \right]^{1/2},$$

полученные таким путем, приведены в табл. 17. В работе [41] показано, однако, что эта формула не полностью согласуется с экспериментальными данными. Это и не удивительно: из фиг. 42 непосредственно видно, что в рассматриваемой области энергий величина $n_{\text{эфф}}(E)$ содержит члены, существенно зависящие от частоты. Эрнрейх и Филлип [41] сделали попытку учесть эти члены с помощью простой эмпирической формулы

$$\epsilon(\omega) = 1 + \delta\epsilon_0 - \frac{4\pi N_{\text{эфф}} e^2}{m(\omega + i/\tau)^2}. \quad (4.125)$$

При этом величины $N_{\text{эфф}}$ и $\delta\epsilon_0$ определялись указанным выше способом, а время релаксации τ подбиралось «привязкой» к экспериментальному значению $\epsilon_2(\omega)$ в некоторой избранной точке из рассматриваемого диапазона частот. Графики найденных таким путем величин $\epsilon_2(\omega)$ и $\epsilon_1(\omega)$ приведены на фиг. 44. (Эти величины, конечно, не независимы: зная одну из них, можно всегда найти другую с помощью соотношений Крамерса — Кронига.) Видно, что выражение (4.125) весьма хорошо описывает наблюдаемое на опыте поведение $\epsilon_2(\omega)$ в рассматриваемом диапазоне частот.

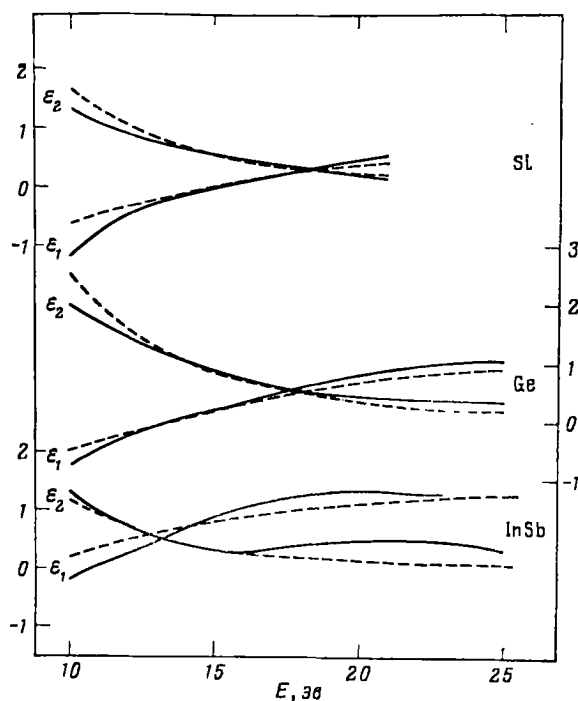
Зависимость типа (4.125) может быть обусловлена одной из двух причин:

1. Поправками к диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, связанными с затуханием одночастичных состояний и не учитываемыми в рамках RPA. Это затухание, по-видимому, вызвано межэлектронными столкновениями либо за счет процессов переброса, либо благодаря непараболическости энергетических зон.

2. Соответствующим распределением сил осцилляторов в рассматриваемом диапазоне частот — таким, чтобы уже в рамках RPA функция $\epsilon_2(\omega)$ была сходна с результатом (4.125).

Без детального вычисления поправок к величине $\epsilon(\omega)$, связанных с затуханием одночастичных состояний,

трудно предсказать априори, какая из этих двух указанных причин будет играть главную роль.

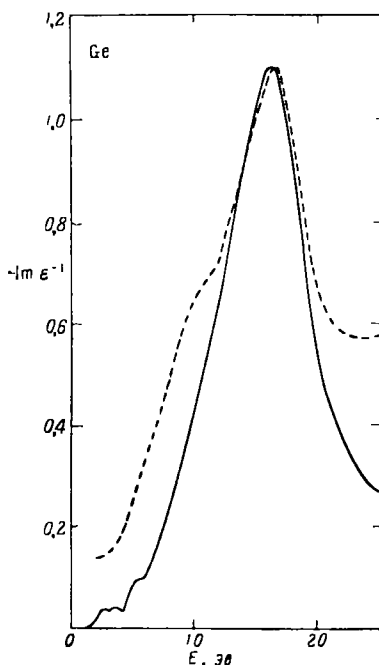


Фиг. 44. Экспериментальные (сплошные) и теоретические (пунктирные) кривые ϵ_1 и ϵ_2 для Si, Ge и InSb (по Филлипу и Эренрейху [43]).

Теоретически вычисленные параметры соответственно для Si, Ge и InSb суть: $\hbar\omega_0 = 0; 0,5; 0,6$ и $\hbar\omega_{pv} = 16,6; 16,2$ и $11,5$ эВ. «Подгоночный» параметр τ взят соответственно равным $1,6 \cdot 10^{-16}$, $1,4 \cdot 10^{-16}$ и $1,8 \cdot 10^{-16}$ сек.

Опыты, описанные в работах [42, 43], позволили также провести детальное сравнение значений $-\text{Im } \epsilon^{-1}$, полученных оптическими методами и с помощью измерения характеристических потерь энергии [24, 49]. При этом данные последних опытов нормировались так, чтобы высота максимума на кривой энергетических потерь

совпадала с высотой максимума на кривой $-\text{Im}\epsilon^{-1}$. Результаты такого сравнения приведены на фиг. 45 и фиг. 46. Как по положению, так и по ширине плазмонных линий наблюдается хорошее соответствие.

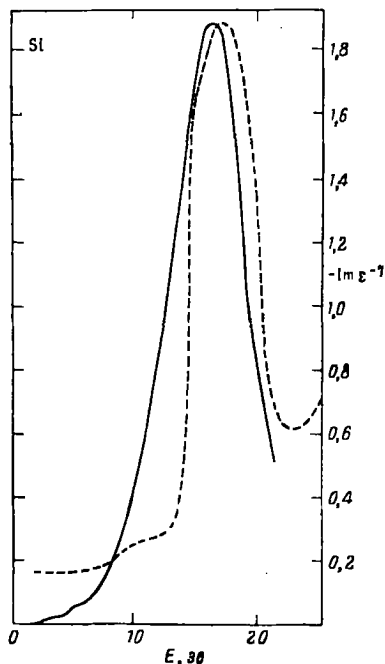


Фиг. 45. Сравнение значений функции энергетических потерь в Ge, полученных из опытов по измерению характеристических потерь энергии и из оптических измерений (по Филиппу и Эренрейху [43]).

Пунктирная кривая — нормированные результаты измерения характеристических потерь энергии (по Пауэллу).

В заключение отметим, что, по-видимому, и в дальнейшем оптические опыты и опыты по измерению характеристических потерь энергии, взаимно дополняя друг друга, будут служить орудием исследования электронного спектра в твердых телах. Вообще говоря, оптические измерения дают гораздо больше сведений о меж-

зонных переходах и о низкочастотной части спектра, чем опыты по измерению характеристических потерь. Последние, однако, оказываются более эффективными в области высоких энергий возбуждения (скажем, при энергиях, превышающих 15 эв). В этой области значения ϵ_2



Фиг. 46. Сравнение значений функции энергетических потерь в Si, полученных из опытов по измерению характеристических потерь энергии и из оптических измерений (по Филлипу и Эренрейху [43]).

Пунктирная кривая — нормированные результаты измерения характеристических потерь энергии (по Димигену).

и ϵ_2 обычно весьма малы, так что определение $\text{Im } \epsilon^{-1}(\omega)$ оптическими методами довольно затруднительно. Соответствие между результатами двух методов в промежуточной области, где они оба годятся, является весьма обнадеживающим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nozières P., Pines D., Phys. Rev., **109**, 741, 762, 1062 (1958).
2. Adler S., Phys. Rev., **126**, 413 (1962).
3. Penn D. R., Phys. Rev., **128**, 2093 (1962).
4. Mott N. F., Proc. Tenth Solvay Congress, Brussels, 1954.
5. Wilson C. B., Proc. Phys. Soc., **76**, 481 (1960).
6. Glicksman M., Steele M. C., Phys. Rev. Letters, **2**, 461 (1959).
7. Aigrain P., Proc. Intern. Conf. on Semiconductor Physics, Prague, 1960, p. 224.
8. Pines D., Schrieffer J. R., Phys. Rev., **124**, 1387 (1961).
9. Glicksman M., Phys. Rev., **124**, 1655 (1961).
10. Buchsbaum S. J., Galt J. K., Phys. Fluids, **4**, 1514 (1961).
11. Rose F. E., Taylor M. T., Bowers R., Phys. Rev., **127**, 1122 (1962).
12. Ichimaru S., Pines D., Rostoker N., Phys. Rev. Letters, **8**, 231 (1962).
13. Bok J., Nozières P., Phys. Rev., в печати.
14. Marton, Leder, Mandlowitz, в сборнике «Advances in Electronics and Electron Physics», ed by Marton L., New York, 1955, vol. 7.
15. Ruthemann G., Naturwissenschaften, **29**, 648 (1941); **30**, 142 (1942); Ann. Physik (6) **2**, 113 (1948).
16. Lang W., Optik, **3**, 233 (1948).
17. Rudberg, Proc. Roy. Soc. (London), **A27**, 111 (1930); Phys. Rev., **50**, 138 (1936).
18. Pines D., Bohm D., Phys. Rev., **85**, 338 (1952).
19. Watanabe H., Journ. Phys. Soc., Japan, **11**, 112 (1956).
20. Pines D., Rev. Mod. Phys., **28**, 184 (1956).
21. Nozières P., Pines D., Phys. Rev., **113**, 1254 (1959).
22. Pines D., Physica, **26**, S103 (1960).
23. Powell C. J., Swan J. B., Phys. Rev., **118**, 640 (1960).
24. Powell C. J., Proc. Phys. Soc., **76**, 593 (1960).
25. Robins J. L., Swan J. B., Proc. Phys. Soc., **76**, 857 (1960).
26. Robins J. L., Proc. Phys. Soc., **78**, 1177 (1961).
27. Robins J. L., Best P. E., Proc. Phys. Soc., **79**, 110 (1962).
28. Robins J. L., Proc. Phys. Soc., **79**, 119 (1962).
29. Best P. E., Proc. Phys. Soc., **79**, 133 (1962).
30. Ritchie R. H., Phys. Rev., **106**, 874 (1957).
31. Stern E. A., Ferrell R. A., Phys. Rev., **120**, 130 (1960).
32. Ferrell R. A., Phys. Rev., **107**, 450 (1957).
33. Ferrell R. A., Phys. Rev., **101**, 554 (1956).
34. Blackstock A. W., Ritchie R. H., Birkhoff R. D., Phys. Rev., **100**, 1078 (1955).
35. Ambegoakar V., Kohn W., Phys. Rev., **117**, 423 (1960).
36. Lindhard J., Journ. Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-fys. Medd., **28**, 8 (1954).
37. Warren J. L., Ferrell R. A., Phys. Rev., **117**, 1252 (1960).
38. Langer J. S., Phys. Rev., **124**, 997 (1961).

39. Rickayzen G., The Many-Body Problem (Proc. Bergen School of Physics, 1961), ed. by Fronsdaal C., New York, 1962, p. 85.
40. Bohm D., Pines D., Phys. Rev., **82**, 625 (1951).
41. Ehrenreich H., Philipp H. R., Phys. Rev., **128**, 1622 (1962).
42. Ehrenreich H., Philipp H. R., Proc. 1962 Exeter Conf. on Semiconductors, Proc. Phys. Soc., в печати.
43. Philipp H. R., Ehrenreich H., Phys. Rev., в печати.
44. Mendlowitz H., Journ. Opt. Sci. Amer., **50**, 739 (1960).
45. Pines D., в сборнике «Solid State Physics», ed by Seitz F., Turnbull D., vol. 1, New York, 1955.
46. Taft E. A., Philipp H. R., Phys. Rev., **121**, 1100 (1961).
47. Schulz L. G., Suppl. Phil. Mag., **6**, 102 (1957).
48. Roberts S., Phys. Rev., **118**, 1509 (1960).
49. Dimigen H., Zs. f. Physik, **165**, 53 (1961).
50. Mollenstedt G., Optik, **5**, 499 (1949).
51. Marlon L., Leder L. B., Phys. Rev., **94**, 203 (1954).
52. Klein W., Optik, **11**, 226 (1954).
53. Watanabe H., Journ. Phys. Soc. Japan, **8**, 1035 (1954).
54. Gabor D., Jull W., Nature, **175**, 718 (1955).
55. Walker W. C., Rustgi O. P., Weissler G. L., Journ. Opt. Sci. Amer., **49**, 471 (1959).
56. Gauthé B., Phys. Rev., **114**, 1265 (1959).
57. Segall B., Phys. Rev., **125**, 109 (1962).
58. Watanabe H., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 1035 (1954).
59. Van Vleck J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, New York, 1932.
- 60*. Бонч-Бруевич В. Л., Гуляев Ю. В., Радиотехника и электроника, VIII, № 7, 1179 (1963).
- 61*. Гинзбург В. Л., Мотулевич Г. П., Усп. физич. наук, М., **55**, 469 (1955).

Задачи

1. Пользуясь приближением хаотических фаз, вывести формулу (4.21) для диэлектрической проницаемости системы электронов в периодической решетке. Выразить матричные элементы оператора плотности $(\rho_k^+)_{v0}$ через соответствующие функции Блоха.

2. Вывести формулу (4.28) для статической диэлектрической проницаемости вырожденного полупроводника при $T=0$. [Указание. Исследовать поведение соответствующих матричных элементов в области больших длин волн и использовать упрощенную форму ограничений, налагаемых принципом Паули (3.52).]

3. Вывести формулу (4.51) для диэлектрической проницаемости системы электронов проводимости, подчи-

няющихся классической статистике. Используя формулу (4.51), получить явное выражение (4.30) для $\varepsilon(\mathbf{k}, 0)$, а также найти затухание Ландау для плазменных волн в пределе больших длин волн.

4. Используя кинетическое уравнение без члена столкновений, найти запаздывающий отклик системы электронов на поперечное электрическое поле $E_{\perp}(\mathbf{k}\omega)$ в случае больших длин волн. Показать, что в пределе при $\mathbf{k}=0$ выполняется равенство

$$\sigma_{\perp}(\mathbf{k}, 0) = \frac{3\pi N e^2}{4qk_0}.$$

5. Используя выражение (4.108), вычислить сечение образования плазмонов при комптоновском рассеянии электромагнитных волн. Придумать какой-нибудь возможный способ измерения этого сечения на опыте.

6. Иногда бывает удобно ввести спектральную функцию $g(\omega)$ для распределения сил осцилляторов f_{0n} , определяя ее соотношением

$$g(\omega) = \frac{1}{N_v} \sum_n f_{0n} \delta(\omega - \omega_{n0}),$$

где N_v — число электронов в рассматриваемой зоне. Выразить правило f -сумм, а также получить явные выражения для величин $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ и ε_0 через функцию $g(\omega)$. Обсудить вопрос о том, какой вид должна иметь функция $g(\omega)$, чтобы удовлетворить данным работ [42, 43] в области энергий от 6 до 20 эв.

Взаимодействие электронов с фононами в металлах

§ 1. ОСНОВНОЙ ГАМИЛЬТОНИАН

Рассмотрим теперь полный гамильтониан системы электронов проводимости в металле, (1.4). Он описывает движение электронов и фононов с учетом взаимодействия электронов как между собой, так и с ионами. Этот гамильтониан отличается от рассмотренных нами выше тем, что в нем учитывается взаимодействие электронов со смещениями ионов, которое проявляется как электрон-фононное взаимодействие.

Рассматриваемый гамильтониан можно записать в виде

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i\alpha} v(r_i - R_\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + H_{ph}, \quad (5.1)$$

где второй член описывает взаимодействие электронов с ионами, а член

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{k}\mu} \frac{p_{\mathbf{k}\mu}^+ p_{\mathbf{k}\mu}}{2} + \frac{\Omega_{\mathbf{k}\mu}^2}{2} q_{\mathbf{k}\mu}^+ q_{\mathbf{k}\mu} \quad (5.2)$$

представляет собой фононный гамильтониан, фигурировавший в гл. II. Мы удерживаем только квадратичные члены в разложении потенциала взаимодействия ионов друг с другом. Таким образом, в настоящей главе мы будем пренебрегать взаимодействием фононов друг с другом. Сверх того мы предположим, что взаимодействие ионов как друг с другом, так и с электронами описывается «чистым» законом Кулона. Как уже отмечалось в гл. I, тем самым мы пренебрегаем «отталкиванием» между свободными электронами и электронами

внутренних оболочек иона, связанным с принципом Паули. Чтобы исключить расходимости, возникающие в отдельных членах выражения (5.1) (хотя все выражение в целом конечно!), применим следующий прием. Из члена в гамильтониане, описывающего взаимодействие электронов с ионами, вычтем энергию взаимодействия электронов с равномерно распределенным положительным зарядом, из члена, описывающего взаимодействие электронов друг с другом, — энергию взаимодействия равномерно распределенного отрицательного заряда с самим собой и, наконец, из энергии взаимодействия между ионами — энергию взаимодействия равномерно распределенного положительного заряда с самим собой. Добавленные в гамильтониан члены в сумме дают нуль, так что полная энергия системы остается неизменной. Таким образом, фоновый гамильтониан H_{ph} теперь описывает совокупность ионов на однородном фоне отрицательного заряда. Именно такой гамильтониан использовался нами в гл. II.

Разложим теперь потенциал взаимодействия электронов с ионами в ряд по отклонениям ионов от их положений равновесия. Для этого радиус-вектор α -го иона запишем в виде

$$\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_{0\alpha} + \delta\mathbf{R}_\alpha, \quad (5.3)$$

где отклонение $\delta\mathbf{R}_\alpha$ от равновесного положения, как и раньше, считается малым. Искомое разложение имеет вид

$$\sum_{i,\alpha} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) = \sum_{i,\alpha} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{0\alpha}) + \sum_{i,\alpha} \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{0\alpha}). \quad (5.4)$$

Мы предполагаем, что характер взаимодействия электрона с ионом не меняется при смещении иона; иначе говоря, величина $v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)$ не зависит от того, что понимать под вектором $\mathbf{R}_i$, вектор $\mathbf{R}_{0i}$ или $\mathbf{R}_{0i} + \delta\mathbf{R}_i$. Это соответствует так называемой модели «жестких» ионов, впервые введенной Нордгеймом. Комбинируя теперь первый член в разложении (5.4) с кинетической энергией электронов, выразим эту часть гамильтониана через блоховские волновые функции одного электрона, движущегося

гося в периодическом статическом поле ионов. Эти функции подчиняются уравнению

$$\left[\frac{p^2}{2m} + v(r) \right] \psi_p(r) = E_p^B \psi_p(r), \quad (5.5)$$

где $v(r)$ есть потенциал ионов в присутствии компенсирующего равномерно распределенного отрицательного заряда. В этот потенциал можно включить также и периодический потенциал Хартри v_H , возникающий из-за взаимодействия электронов друг с другом:

$$v(r) = \sum_{\alpha} v(r - R_{0\alpha}) + \text{Потенциал компенсирующего за-} \\ \text{ряда} + v_H. \quad (5.6)$$

Мы будем пользоваться расширенной зонной схемой, так что вектор p в уравнении (5.5) не обязательно принадлежит первой зоне Бриллюэна. Как мы уже видели, собственные функции гамильтониана многоэлектронной системы

$$H_{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i v(r_i) \quad (5.7)$$

представляют собой детерминанты Слэтера, составленные из одноэлектронных волновых функций Блоха

$$\psi_p(r) = e^{ik \cdot r} u_p(r), \quad (5.8)$$

где $u_p(r)$ есть периодическая функция с периодом решетки.

Нам будет удобно перейти к представлению вторичного квантования, рассматривая функции Блоха $\psi_p(r)$ как операторы поля. Тогда (см. приложение А) гамильтониан H_{el} (5.7) в представлении вторичного квантования будет иметь вид

$$H_{el} = \sum_p \varepsilon_p^B c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma}. \quad (5.9)$$

Здесь $c_{p\sigma}$ и $c_{p\sigma}^+$ суть операторы уничтожения и рождения электронов в состояниях, описываемых функциями Блоха [удовлетворяющими уравнению (5.5)]. Эти операторы подчиняются обычным правилам антикоммутации

$$\{c_{p\sigma}, c_{p'\sigma'}^+\} = \delta_{p,p'} \delta_{\sigma,\sigma'}.$$

В дальнейшем всюду, где это не внесет путаницы, мы будем спускать спиновый индекс σ .

Рассмотрим теперь второй член в разложении (5.4), описывающий взаимодействие электронов со смещениями решетки. Пусть

$$\delta \mathbf{R}_l = \frac{1}{(NM)^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}\mu} q_{\mathbf{k}\mu} \varepsilon_{\mathbf{k}\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0\alpha}}, \quad (5.10)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{k}\mu}$ есть единичный вектор поляризации. Тогда

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= - \sum_{i, \alpha} \delta \mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{0\alpha}) = \\ &= - \frac{1}{(NM)^{1/2}} \sum_{i\mathbf{k}\mu\alpha} \varepsilon_{\mathbf{k}\mu} \cdot \nabla v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{0\alpha}) q_{\mathbf{k}\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0\alpha}}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Вспомним далее, что нормальные координаты $q_{\mathbf{k}\mu}$ можно выразить через операторы рождения и уничтожения фононов согласно соотношениям

$$q_{\mathbf{k}\mu} = \left(\frac{\hbar}{2\Omega_{\mathbf{k}\mu}} \right)^{1/2} (a_{\mathbf{k}\mu} + a_{-\mathbf{k}\mu}^+).$$

Таким образом, слагаемое в сумме (5.11), соответствующее $\mathbf{k}$ -му нормальному колебанию, описывает либо процесс поглощения фонона с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{k}$, либо процесс испускания фонона с квазиимпульсом $-\hbar\mathbf{k}$. Какие электронные переходы описываются этим слагаемым? Поскольку существенны в данном случае только одно-электронные переходы, нас будут интересовать матричные элементы оператора H_{int} для перехода между состояниями, описываемыми функциями Блоха $\psi_{\mathbf{p}}$ и $\psi_{\mathbf{p}'}$. Разлагая потенциал $v(\mathbf{r})$ в ряд Фурье

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}},$$

для указанных матричных элементов получаем

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{p}'} | H_{\text{int}}(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{p}} \rangle &= \int \frac{d^3\mathbf{r}}{(NM)^{1/2}} \psi_{\mathbf{p}'}^+(\mathbf{r}) \times \\ &\times \sum_{\mathbf{q}, \alpha} i\mathbf{q} \cdot \varepsilon_{\mathbf{k}\mu} v_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{0\alpha}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0\alpha}} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Пользуясь далее соотношением (2.5)

$$\sum_{\alpha} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_{0\alpha}} = \sum_n N \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k} + \mathbf{K}_n},$$

находим

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{p}'} | H_{\text{Int}}(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{p}} \rangle &= \sum_n \frac{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)}{(NM)^{1/2}} \cdot \varepsilon_{\mathbf{k}\mu} v_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_n} \times \\ &\times \int d^3r \psi_{\mathbf{p}'}^+(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Отсюда немедленно следует, что переходы возможны лишь при условии

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{k} + \mathbf{K}_n, \quad (5.14)$$

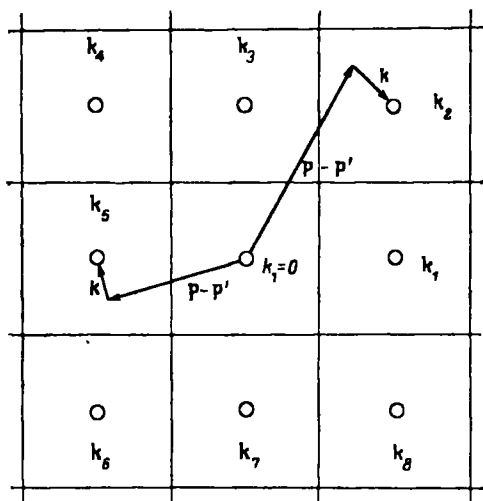
где $\mathbf{K}_n$ — любой вектор обратной решетки.

На первый взгляд может показаться, что каждой паре векторов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ соответствует большое число векторов обратной решетки $\mathbf{K}_n$, при которых условие (5.14) выполняется. На самом деле, однако, вектор $\mathbf{K}_n$ является единственным. Чтобы показать это, разобьем пространство квазиимпульсов на многогранники, имеющие форму первой зоны Бриллюэна, точно так, как это делается при разбиении решетки по методу Вигнера — Зейтца. Различные векторы обратной решетки $\mathbf{K}_n$ будут представлять собой векторы, идущие из центра первой зоны Бриллюэна к центрам многогранников. Построим теперь вектор $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$. В сумме (5.13) будут отличны от нуля лишь те слагаемые, для которых волновой вектор фона $\mathbf{k}$, построенный из конца вектора $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$, попадет в центр одного из указанных многогранников. Ввиду того что величины вектора $\mathbf{k}$ ограничены первой зоной Бриллюэна, имеется только один вектор $\mathbf{k}$ и один вектор $\mathbf{K}_n$, для которых выполняется соотношение

$$\mathbf{p} - \mathbf{p}' + \mathbf{k} = \mathbf{K}_n.$$

Таким образом, коль скоро мы выбрали начальное и конечное состояния, характеризуемые соответственно волновыми векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$, из всей суммы (5.13) остаются только два члена. Один из них соответствует излучению фона с волновым вектором $-\mathbf{k}$, а другой — поглощению фона с волновым вектором $\mathbf{k}$ (точнее, из-за суммы

по поляризациям будет не два члена, а шесть). Сущность дела легко понять, рассматривая фиг. 47, где представлена ситуация с квазиимпульсами для случая простой квадратной двумерной обратной решетки.



Фиг. 47. U -процессы в простой квадратной решетке.

Итак, закон сохранения импульса при переходе системы из начального состояния в конечное выполняется здесь в обобщенном смысле. Удобно разделить все возможные переходы на две группы: переходы, для которых $K_n=0$, — так называемые нормальные процессы (N), и процессы, для которых $K_n \neq 0$, — так называемые «процессы переброса» (U -процессы)¹⁾. Для процессов, связанных с уничтожением фона с квазиимпульсом $\hbar k$, мы имеем две формы закона сохранения:

$$N\text{-процессы: } \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{k},$$

$$U\text{-процессы: } \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{k} + \mathbf{K}_n.$$

Для характеристик данного перехода вместо векторов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ можно использовать также векторы $\mathbf{p}$ и $\mathbf{k}$, где

¹⁾ Дальнейшие подробности см., например, в работах [1, 2].

вектор $\mathbf{k}$ пробегает все возможные для волнового вектора значения. Если $\mathbf{k}$ лежит вне первой зоны Бриллюэна, мы имеем U -процесс; значение фоновой координаты $q_{\mathbf{k}\mu}$ должно в этом случае соответствовать вектору $\mathbf{k}$, «приведенному» в первую зону Бриллюэна согласно соотношению

$$\mathbf{k} = \mathbf{p}' - \mathbf{p} - \mathbf{K}_n.$$

Таким образом, $\mathbf{k}$ -е слагаемое в гамильтониане взаимодействия электронов с фононами можно рассматривать как причину переходов между состояниями, описываемыми функциями Блоха $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ и $\psi_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Соответствующий матричный элемент перехода (в предположении, что он не зависит от вектора $\mathbf{p}$) можно записать в виде

$$v_{\mathbf{k}\mu}^i = -\frac{1}{(NM)^{1/2}} \int d^3r \psi_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \times \\ \times \left\{ \sum_{\alpha l} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mu} \cdot \nabla v(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_{\alpha 0}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha 0}} \right\} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (5.15)$$

Гамильтониан H_{int} теперь легко записать в представлении вторичного квантования. Мы получаем

$$H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mu, \sigma} v_{\mathbf{k}\mu}^i q_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{\mathbf{p}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mu} v_{\mathbf{k}\mu}^i q_{\mathbf{k}\mu} \rho_{\mathbf{k}}^+, \quad (5.16)$$

где оператор флуктуации плотности электронов $\rho_{\mathbf{k}}$, как и ранее, определяется соотношениями

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{\mathbf{q}\sigma}, \quad \rho_{-\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \sigma} = \rho_{\mathbf{k}}^+. \quad (5.17)$$

Здесь суммы по $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$ распространяются на все возможные значения волновых векторов, в то время как значения координат $q_{\mathbf{k}}$ соответствуют приведенным волновым векторам в первой зоне Бриллюэна. Заметим, что $(v_{\mathbf{k}}^i)^* = v_{-\mathbf{k}}^i$, т. е. оператор H_{int} эрмитовский.

Следует рассмотреть еще гамильтониан кулоновского взаимодействия между электронами, который можно представить в виде

$$H_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{V}_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}}. \quad (5.18)$$

Для свободных электронов, как мы хорошо знаем, $\mathcal{V}_k = 4\pi e^2/k^2$.

Окончательно, пренебрегая энергией взаимодействия между ионами, находящимися в положениях равновесия, мы можем записать полный гамильтониан системы в виде

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{int} + H_{coul}. \quad (5.19)$$

Отдельные члены в этом выражении даются соответственно формулами (5.9), (5.2), (5.16) и (5.18).

§ 2. НОВЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ С ФОНОНАМИ

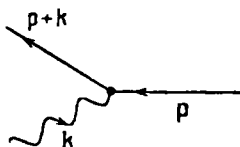
Последствия взаимодействия электронов с фононами

К чему приводит взаимодействие электронов с фононами? Вероятно, наиболее известное следствие его состоит в рассеянии электронов фононами, что представляет собой важную причину электрического сопротивления металлов. Второй результат взаимодействия — поглощение фононов электронами. Это есть один из возможных механизмов затухания звуковых волн, или, в более высоком порядке, механизм теплосопrotивления металлов. Два других, близко связанных между собой следствия названного взаимодействия состоят в сдвиге одноэлектронных энергий и фоновых частот. Они возникают из-за того, что мы имеем дело с системой *взаимодействующих* электронов и фононов. Таким образом, при своем движении электрон оказывается окруженным движущимся вместе с ним облаком фононов, которое меняет его свойства. О таком образовании (электрон плюс окружающее его фоновое облако) говорят как об «оде-том» электро-не — квазичастице. В частности, электрон-фононное взаимодействие приводит к изменению теплоемкости электронного газа. С другой стороны, изменения плотности заряда, связанные с движением ионов, поляризуют электронный газ. Эта поляризация в свою очередь меняет характер взаимодействия между ионами, что приводит к изменению фоновых частот по сравнению с частотами колебаний ионов на однородном фоне

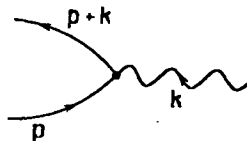
отрицательного заряда. Наконец, электрон-фононное взаимодействие приводит к появлению нового механизма взаимодействия электронов друг с другом. Этот механизм можно представить себе следующим образом: каждый данный электрон поляризует распределение ионов вокруг себя, а возникшее поле поляризации в свою очередь воздействует на другие электроны. Иначе говоря, этот новый механизм взаимодействия можно рассматривать как следствие обмена виртуальными фононами. Это индуцированное фононами взаимодействие между электронами играет чрезвычайно важную роль в теории сверхпроводимости.

Будет, вероятно, полезно изобразить все названные процессы на языке диаграмм Фейнмана. Пользуясь определенными правилами вычисления по этим диаграммам, можно, вообще говоря, непосредственно найти различные характеристики системы. Такие вычисления, однако, выходят за рамки настоящей книги. Мы рассмотрим следующие основные процессы:

1. Рассеяние электронов на фононах: электрон с импульсом $\hbar p$ поглощает фонон с импульсом $\hbar k$, переходя при этом в состояние с импульсом $\hbar(p+k)$ (фиг. 48).



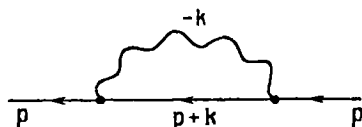
Фиг. 48



Фиг. 49

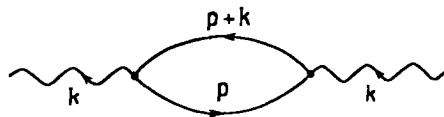
2. Затухание (или распад) фонона: поглощается фонон с импульсом $\hbar k$; при этом электрон переходит из состояния с импульсом $\hbar p$ в состояние с импульсом $\hbar(p+k)$. Иначе говоря, фонон, затухая, образует электронно-дырочную пару с импульсом $\hbar k$ (фиг. 49).

3. «Одевание» электрона (т. е. возникновение фононного облака вокруг него): электрон с импульсом $\hbar p$ излучает виртуальный фонон с импульсом $-\hbar k$, а затем снова его поглощает (фиг. 50). Это есть вклад низшего порядка (в смысле теории возмущений) в образование облака виртуальных фононов вокруг электрона.



Фиг. 50

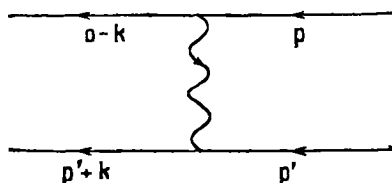
4. Изменение частот фононов: фонон с импульсом $\hbar k$ виртуальным образом исчезает, образуя электронно-дырочную пару, которая затем снова превращается в фо-



Фиг. 51

нон (фиг. 51). Такой процесс соответствует поляризации электронного газа.

5. Взаимодействие электронов друг с другом, индуцированное фононами: два электрона, находящиеся первоначально в состоянии с импульсами $\hbar p$ и $\hbar p'$, переходят соответственно в состояния с импульсами $\hbar(p-k)$ и $\hbar(p'+k)$ благодаря обмену виртуальным фононом с импульсом $\hbar k$ (фиг. 52).



Фиг. 52

При внимательном рассмотрении можно заметить, что процессы 1 и 2, по существу, идентичны, а процессы 3, 4 и 5 представляют собой некоторые возможные усложнения этих двух элементарных процессов. Таким путем можно прийти и к более сложным процессам (опи-

сываемым в высших порядках теории возмущений) как рассеяние фононов на электронах и т. д.

Процессы 1 и 2 можно рассматривать во втором приближении обычной теории возмущений (конечно, в той мере, в которой она вообще применима). Исследование процессов 3—5 можно провести с помощью канонического преобразования, которое в первом порядке по константе связи электрон-фононного взаимодействия исключает в выражении (5.19) гамильтониан взаимодействия H_{int} . Такой расчет (в пренебрежении взаимодействием электронов друг с другом) был проведен Фрѐлихом [3]. Мы, однако, не будем его здесь рассматривать, так как на самом деле взаимодействие между электронами в различных обсуждавшихся нами процессах оказывается весьма существенным.

Экранирование

Взаимодействие между электронами прежде всего приводит к *экранированию* «затравочного» взаимодействия ионов с электронами и друг с другом, описываемого выражением (5.1). Пусть v_k^i есть матричный элемент оператора взаимодействия электронов с фононами. Совокупность фононов весьма грубо можно рассматривать как внешнее поле, взаимодействие электронов с которым характеризуется матричным элементом v_k^i . Это взаимодействие вызывает поляризацию электронного газа, что, в свою очередь, изменяет характер самого взаимодействия — в полной аналогии с экранированием поля пробного заряда электронами (см. гл. III). Поскольку типичные фононные частоты очень малы по сравнению с характерными частотами системы электронов (отношение их оказывается порядка $\sqrt{m/M}$), характер экранирования в рассматриваемом случае будет весьма похож на то, что мы имели в случае статического внешнего заряда. Таким образом, матричный элемент эффективного электрон-фононного взаимодействия приближенно дается выражением

$$v_k^{\text{эфф}} = \frac{v_k^i}{\varepsilon(k, 0)},$$

где $\epsilon(\mathbf{k}, 0)$ есть зависящая от волнового вектора статическая диэлектрическая проницаемость электронного газа, вычисленная с заданной степенью точности. Иначе говоря, при своем движении ион увлекает за собой облако поляризации электронов, что ослабляет эффективное поле ионов указанным выше образом. Аналогично «затравочное» взаимодействие ионов друг с другом также ослабляется в $\epsilon(\mathbf{k}, 0)$ раз. В результате квадрат эффективной частоты продольной звуковой волны приближенно оказывается равным

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \frac{\Omega_{\mathbf{k}1}^2}{\epsilon(\mathbf{k}, 0)},$$

где $\Omega_{\mathbf{k}1}$ — «затравочная» частота продольных фононов.

В дальнейшем мы рассмотрим прежде всего упрощенный способ учета влияния межэлектронного взаимодействия на величину матричных элементов взаимодействия электронов с фононами, а также на частоту звуковых волн. Этот способ был предложен Бардином и автором настоящей книги в работе [4]. Затем путем непосредственного обобщения понятия диэлектрической проницаемости и метода уравнений движения, обсуждавшегося в гл. III, мы рассмотрим процессы 1, 2, 3, 4 и 5.

Модели для описания взаимодействия электронов с фононами

Мы будем использовать упрощенную модель взаимодействия электронов с фононами. Именно допустим, что можно различать три типа мод — продольную и две поперечные. Для коротких волн и произвольного направления в кристалле эта аппроксимация, вообще говоря, незаконна, ибо разделение колебаний на чисто продольные и чисто поперечные в общем случае невозможно.

В нормальных процессах рассеяния в рассматриваемой аппроксимации электроны взаимодействуют только с продольными модами. Взаимодействие их с длинноволновыми поперечными колебаниями решетки обусловлено только U -процессами. Кроме того, во всех конкретных расчетах взаимодействие ионов как с электронами, так и друг с другом мы будем считать чисто кулоновским.

В связи с этим можно рассмотреть два различных приближения для «затравочных» частот колебаний ионов $\Omega_{k\mu}$ и для «затравочных» матричных элементов взаимодействия электронов с ионами v_k^i .

В первом из них, в так называемой модели «желе», пренебрегают всеми эффектами, связанными с периодичностью расположения ионов. Таким образом, ионы рассматриваются как положительно заряженная ионная плазма; «затравочные» ионные частоты соответственно равны:

$$\text{Для продольных колебаний: } \Omega_{k1} = \Omega_p = \left(\frac{4\pi N Z^2 e^2}{M} \right)^{1/2},$$

$$\text{Для поперечных колебаний: } \Omega_{k\perp} = 0.$$

Величина Ω_p здесь есть полная плазменная частота свободных ионов с зарядом Ze и массой M , находящихся на однородном фоне отрицательного заряда. (Так как среда не оказывает сопротивления сдвигу, частоты поперечных колебаний равны нулю.) Матричный элемент v_k^i «затравочного» взаимодействия электронов с ионами находится непосредственно по формуле (5.15). Подставляя туда в качестве волновых функций электронов плоские волны и полагая $v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{a0}) = e^2/|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{a0}|$, легко находим

$$v_k^i \approx -i \left(\frac{4\pi Z e^2}{k} \right) \left(\frac{N}{M} \right)^{1/2}. \quad (5.20)$$

В другой модели, также позволяющей довести расчет до конца, влияние периодичности расположения ионов принимается во внимание, однако взаимодействие ионов с электронами и друг с другом по-прежнему предполагается чисто кулоновским. В этой модели возможны также и поперечные колебания решетки, причем их частоты, как мы это видели в § 2 гл. II, можно непосредственно вычислить. Напомним, что общую структуру спектра «затравочных» ионных частот можно уяснить себе с помощью правила сумм (2.62)

$$\sum_{\mu} \Omega_{k\mu}^2 = \Omega_p^2.$$

Так как в пределе больших длин волны частоты указанных поперечных колебаний пропорциональны величине k ,

для квадрата частоты продольной моды при малых k получаем

$$\Omega_{k1}^2 = \Omega_p^2 - s_1^2 k^2.$$

Общие свойства дисперсионного уравнения для частот $\Omega_{k\mu}$, установленные в работах [5, 6], проиллюстрированы на фиг. 2. Выражение для матричного элемента v_k^i , полученное в этой второй модели, существенным образом отличается от выражения (5.20), что связано с влиянием периодического поля ионов на движение электронов. Мы еще вернемся к этому вопросу в § 7 настоящей главы.

§ 3. ОБЩАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА

Произведем теперь упрощенный расчет влияния взаимодействия между электронами на частоты продольных звуковых волн и на величины матричных элементов электрон-фононного взаимодействия. В связи с этим, когда речь будет идти о колебаниях решетки, мы будем опускать индекс μ : отныне координата q_k будет характеризовать только продольную моду колебаний. Гамильтониан взаимодействия электронов с ионами дается выражением

$$H_{\text{int}} = \sum_k v_k^i q_k \rho_k^+.$$

Как уже отмечалось, эффективный матричный элемент оператора взаимодействия электронов с решеткой $v_k^{\text{эфф}}$ можно представить в виде суммы

$$v_k^{\text{эфф}} = v_k^i + v_k^p; \quad (5.21)$$

здесь v_k^p описывает взаимодействие, связанное с поляризацией системы электронов благодаря движению ионов. Впервые эта величина была вычислена Бардином [7] в 1937 г. В этой работе содержится, по-видимому, первое применение метода самосогласованного поля, или РПА, к исследованию экранирующего действия электронного газа. Бардин и автор настоящей книги [4] вычислили величину v_k^p с использованием метода Томаса —

Ферми. Предлагаемый ниже вывод формулы для v_k^p основан на интуитивных соображениях и весьма близко связан с «диэлектрическим» подходом к исследованию экранирования, рассмотренным в гл. III.

Будем для простоты рассматривать возмущения, вносимые в электронный газ движением ионов, как статические (как мы уже замечали, ионные частоты примерно в $\sqrt{M/m}$ раз меньше электронных). Тогда из сравнения с макроскопическими уравнениями гл. III можно заключить, что уравнение Пуассона в данном случае будет иметь вид

$$k^2 \varphi_k^{\text{ind}} = k^2 v_k^p q_k = 4\pi e^2 \delta \rho_k; \quad (5.22)$$

здесь φ_k^{ind} и $\delta \rho_k$ суть соответственно потенциал и флуктуация плотности, индуцированные звуковой волной с амплитудой q_k . Более того, полный потенциал поля, действующего на электроны, дается выражением

$$\varphi_k = \varphi_k^{\text{ext}} + \varphi_k^{\text{ind}} = (v_k^i + v_k^p) q_k = v_k^{\text{эф}} q_k = \frac{\varphi_k^{\text{ext}}}{\varepsilon(k, 0)}, \quad (5.23)$$

причем последнее равенство следует из определения статической диэлектрической проницаемости [ср. формулу (3.104)]. Следовательно, можем написать

$$v_k^{\text{эф}} = \frac{v_k^i}{\varepsilon(k, 0)}, \quad (5.24)$$

т. е. в рассматриваемом приближении экранирующее действие электронного газа описывается с помощью статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon(k, 0)$.

Чтобы найти изменение ионных частот, напишем уравнение движения для k -го нормального колебания решетки. Согласно (5.19), оно имеет вид

$$\ddot{q}_k + \Omega_k^2 q_k = -v_{-k}^i \rho_k. \quad (5.25)$$

Будем теперь рассматривать величину ρ_k как сумму двух частей:

$$\rho_k = \rho_k^0 + \delta \rho_k, \quad (5.26)$$

где $\delta\rho_{\mathbf{k}}$, как и ранее, есть флуктуация плотности, вызванная звуковой волной с амплитудой $q_{\mathbf{k}}$. Тогда, используя уравнение (5.22), можем написать

$$\ddot{q}_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}} = -v_{-\mathbf{k}}^i \rho_{\mathbf{k}}^0. \quad (5.27)$$

Фигурирующая здесь новая частота звуковой волны дается выражением

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \Omega_{\mathbf{k}}^2 + \left(\frac{k^2}{4\pi e^2} \right) v_{-\mathbf{k}}^i v_{\mathbf{k}}^0. \quad (5.28)$$

Альтернативную форму записи (5.28) можно получить с помощью (5.21) и (5.24). Именно

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \Omega_{\mathbf{k}}^2 - \frac{k^2}{4\pi e^2} (v_{\mathbf{k}}^i)^2 \left[1 - \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}, 0)} \right], \quad (5.29)$$

или

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \Omega_{\mathbf{k}}^2 - \Omega_a^2 + \frac{\Omega_a^2}{\varepsilon(\mathbf{k}, 0)}, \quad (5.30)$$

где мы ввели обозначение

$$\Omega_a^2 = \frac{k^2}{4\pi e^2} (v_{\mathbf{k}}^i)^2. \quad (5.31)$$

○ Рассмотрим теперь модель „желе“ для ионов. Тогда

$$\Omega_{\mathbf{k}}^2 = \Omega_p^2 = \Omega_a^2$$

и, следовательно,

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \frac{\Omega_p^2}{\varepsilon(\mathbf{k}, 0)}. \quad (5.32)$$

В рамках RPA для величины $\varepsilon(\mathbf{k}, 0)$ в пределе больших длин волн мы имеем [см. (3.72a)]

$$\varepsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0) = 1 + \frac{k_{FT}^2}{k^2} \approx \frac{3\omega_p^2}{k^2 v_0^2}.$$

Это выражение совпадает с результатом приближения Томаса — Ферми. Следовательно, для измененных фоновых частот мы получаем

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \frac{\Omega_p^2 k^2 v_0^2}{3\omega_a^2} = \frac{Z}{3} \frac{m}{M} k^2 v_0^2. \quad (5.33a)$$

Соответствующая величина скорости продольного звука

$$s_{\text{RPA}} = \left(\frac{Z}{3} \frac{m}{M} \right)^{1/2} v_0 \quad (5.336)$$

была впервые найдена Бомом и Ставером [8, 9]. Значения скорости звука, вычисленные по формуле (5.336), находятся в хорошем качественном и в весьма удовлетворительном количественном согласии с наблюдаемыми на опыте скоростями звука в металлах. Отметим весьма важную роль, которую играют здесь электроны. Именно потому, что они экранируют поле ионов, частота длинноволнового продольного звука понижается от величины $\sim \Omega_p$ до sk . Более того, эффективный матричный элемент взаимодействия электрона с длинноволновым фононом теперь равен

$$v_{\mathbf{k}}^{\text{эфф}} \approx \frac{k^2}{k_{\text{FT}}^2} v_{\mathbf{k}}^i \approx -i \left(\frac{4\pi Z e^2 k}{k_{\text{FT}}^2} \right) \left(\frac{N}{M} \right)^{1/2},$$

т. е. прямо (а не обратно) пропорционален величине k .

§ 4. ЧАСТОТЫ ФОНОНОВ И ЭФФЕКТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ДРУГ С ДРУГОМ

Приближение хаотических фаз для системы взаимодействующих электронов и фононов

В гл. III было показано, что представление о продольной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$, зависящей от волнового вектора и от частоты, объединяет все теории электронного газа. Действительно, зная величину $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$, мы можем непосредственно рассчитать различные характеристики системы взаимодействующих электронов. Теперь мы обобщим этот «диэлектрический» подход на случай системы электронов и ионов, взаимодействующих между собой только посредством кулоновских сил.

Формальное обобщение «диэлектрического» подхода на случай системы электронов и ионов можно произвести, используя следующее определение:

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{tot}}(\mathbf{k}\omega)} - 1 = - \frac{e \langle \rho(\mathbf{k}\omega) - ZR(\mathbf{k}\omega) \rangle}{z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)}. \quad (5.34)$$

Величина $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$ здесь, как и ранее, есть фурье-образ пробного заряда, вводимого специально для определения и вычисления функции $\epsilon_{\text{tot}}(\mathbf{k}\omega)$, а средние $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ и $\langle R(\mathbf{k}\omega) \rangle$ суть соответственно индуцированные флуктуации концентраций электронов и ионов (причем усреднение проводится по состояниям системы в присутствии пробного заряда). Определение (5.34) находится, конечно, в соответствии с макроскопическими законами электродинамики. Диэлектрическая проницаемость, определяемая равенством (5.34), описывает реакцию системы электронов и ионов на слабое внешнее продольное поле. Таким образом, гамильтониан взаимодействия флуктуаций концентрации электронов и ионов с внешним пробным зарядом дается выражением

$$H_{\text{ext}} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(-\frac{4\pi e z}{k^2} \right) \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) \{ \rho_{\mathbf{k}}^+ - Z R_{\mathbf{k}}^+ \} e^{-i\omega t} e^{\delta t} + \\ + \text{Компл. сопр.}, \quad (5.35a)$$

где флуктуация концентрации ионов $R_{\mathbf{k}}^+$ определяется равенством

$$R_{\mathbf{k}}^+ = \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{0i} + \delta \mathbf{R}_i)} = \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0i}} (1 + i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_i + \dots) = \\ = \sum_{i, \mathbf{k}', \mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0i}} \frac{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\mu}}{(NM)^{1/2}} q_{\mathbf{k}'\mu}^+ e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{0i}} + \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0i}} = \\ = i \left(\frac{N}{M} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}, \mu} \mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_M, \mu} q_{\mathbf{k}\mu}^+ + \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{0i}}. \quad (5.35b)$$

При выводе выражения (5.35b) мы удержали только линейный «гармонический» член в разложении по $\delta \mathbf{R}_i$, а также использовали разложение (5.10) и условие ортогональности (2.45). Фигурирующий в выражении (5.35a) вектор обратной решетки необходим для того, чтобы «привести» волновой вектор $\mathbf{k}$ в первую зону Бриллюэна, если сам по себе он оказывается вне ее, т. е. если $k \geq k_{\text{макс}}$.

Из выражения (5.35b) еще раз видно, что коль скоро вектор $\mathbf{k}$ лежит в первой зоне Бриллюэна и фононные моды можно разделить на продольную и две попереч-

ные, то поперечные моды не связаны с флуктуациями концентрации ионов. Более того, в случае любого возмущения, изменяющегося с конечной частотой, периодическая часть оператора R_k^+ не играет роли. Пренебрегая поперечными фононами, можем написать

$$R_k^+ = i \left(\frac{N}{M} \right)^{1/2} \left\{ (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|} \right\} q_k^+.$$

Таким образом, оператор H_{ext} приобретает вид

$$H_{\text{ext}} = \lim_{\delta \rightarrow 0} z p_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) \left\{ -\frac{4\pi e}{k^2} \rho_k^+ + v_{-k}^{\text{ext}} q_k^+ \right\}, \quad (5.35\text{в})$$

где

$$v_{-k}^{\text{ext}} = \frac{4\pi e}{k^2} i \left(\frac{NZ^2}{M} \right)^{1/2} \left\{ \frac{k}{|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|} \right\}.$$

Для рассматриваемой системы можно ввести, однако, и другую диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega)$, характеризующую эффективное взаимодействие между любыми двумя электронами в системе. Она отличается от проницаемости, определяемой равенством (5.34), ибо, как мы уже видели, взаимодействие между флуктуациями концентрации электронов ρ_k и фононами в металлах описывается членами в гамильтониане типа

$$v_{-k}^i q_k^+ \rho_k,$$

а не

$$v_{-k}^{\text{ext}} q_k^+ \rho_k.$$

Разница между величинами v_{-k}^i и v_{-k}^{ext} есть следствие влияния *статического* периодического поля ионов на электроны в металле. Это влияние в принципе можно учесть посредством слагаемого v_k^i ; по определению, оно никак не сказывается на взаимодействии внешнего продольного поля с фононами. Так как в настоящем параграфе нас особо интересует вопрос об эффективном взаимодействии между электронами, нам понадобится именно эта, вторая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega)$. Ее определением также служит выражение (5.34) с той

лишь разницей, что гамильтониан (5.35в) заменяется теперь оператором

$$H_{\text{ext}} = \lim_{\delta \rightarrow 0} z \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) \left\{ - \left[\frac{4\pi e}{k^2} \rho_{\mathbf{k}}^+ + v_{-\mathbf{k}}^l q_{\mathbf{k}}^+ \right] \right\}. \quad (5.35г)$$

Расчет проницаемости $\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega)$ в рамках RPA дает [10]

$$\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega) = 1 + 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega) - \frac{\Omega_a^2}{\omega^2 + \Omega_{\mathbf{k}}^2 - \Omega_a^2}, \quad (5.36)$$

где $4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$ есть поляризуемость системы электронов; величина $\Omega_{\mathbf{k}}$, как и прежде, представляет собой «затравочную» частоту продольных фононов, а частота Ω_a дается выражением (5.31). В этом расчете не учитываются процессы переброса, хотя влияние периодичности решетки как на $\Omega_{\mathbf{k}}$, так и на Ω_a может быть принято во внимание.

Выражение (5.36) можно получить непосредственно, обобщая методы, развитые в гл. III. Такой расчет предлагается проделать читателю в качестве задачи к этой главе. Здесь же мы приведем несколько иной «вывод», вычисляя непосредственно частоту продольных коллективных колебаний $\omega_{\mathbf{k}}$. Требуя затем, чтобы она удовлетворяла уравнению

$$\epsilon(\mathbf{k}\omega) = 0,$$

получаем искомое выражение (5.36).

Начнем с уравнения движения для оператора рождения электронно-дырочной пары $\rho(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = c_{\mathbf{p}}^+ c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}$. Наши рассуждения будут весьма похожи на те, которые приводились в гл. III. Отличие, однако, состоит в том, что здесь гамильтониан содержит члены, связанные с наличием колебаний решетки. Кроме того, у нас теперь нет необходимости вводить в рассмотрение внешний пробный заряд. Если флуктуация концентрации частиц в системе осциллирует с частотой $\omega_{\mathbf{k}}$, то каждая электронно-дырочная пара колеблется в пространстве с той же частотой. Соответственно будем искать решение уравнения движения, осциллирующее с частотой $\omega_{\mathbf{k}}$. Иначе говоря, положим

$$[\rho(\mathbf{k}, \mathbf{p}), H] = \hbar\omega_{\mathbf{k}}\rho(\mathbf{k}, \mathbf{p}). \quad (5.37)$$

Фигурирующий здесь коммутатор вычислим в рамках RPA. Это означает, что, исследуя движение электронно-дырочной пары с импульсом $-\hbar\mathbf{k}$, мы удерживаем только $\mathbf{k}$ -е компоненты взаимодействия электронов друг с другом и с фононами. Предоставляем читателю в качестве упражнения показать, что в результате уравнение (5.37) принимает вид

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}}\rho(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \hbar\omega(\mathbf{k}, \mathbf{p})\rho(\mathbf{k}, \mathbf{p}) - \mathcal{V}_{\mathbf{k}} \times \\
 \times (n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}})\rho_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}}^i q_{\mathbf{k}}(n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}). \quad (5.38a)$$

Это уравнение можно переписать в виде

$$\rho(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = -\frac{n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}}{\hbar(\omega_{\mathbf{k}} - \omega(\mathbf{k}, \mathbf{p}) + i\delta)} \{\mathcal{V}_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^i q_{\mathbf{k}}\}. \quad (5.38b)$$

Малая положительная мнимая добавка в знаменателе отражает выбор запаздывающих граничных условий в задаче о движении электронно-дырочной пары в присутствии колебаний решетки.

Просуммировав обе части равенства (5.38b) по всем импульсам $\hbar\mathbf{p}$, получим уравнение для флуктуации плотности

$$\rho_{\mathbf{k}} = -4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)\rho_{\mathbf{k}} - \frac{v_{\mathbf{k}}^i}{\mathcal{V}_{\mathbf{k}}} 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)q_{\mathbf{k}}. \quad (5.39a)$$

Решение его можно записать в виде

$$\mathcal{V}_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} = -v_{\mathbf{k}}^i \frac{4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)}{1 + 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)}q_{\mathbf{k}}. \quad (5.39b)$$

Введенная здесь поляризуемость электронного газа, вычисленная в рамках RPA, определяется равенством

$$4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega) = \mathcal{V}_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{p}} \frac{n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}}{\hbar\omega - (\epsilon_{\mathbf{p}} - \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}) + i\delta}. \quad (5.40)$$

[Одноэлектронные энергии, фигурирующие в выражении (5.40), можно при желании рассматривать как блоховские энергии возбуждения. Мы, однако, не будем производить каких-либо явных вычислений с блоховскими волновыми функциями; соответственно эти энергии будут относиться просто к газу свободных электронов.]

Малая положительная мнимая добавка в знаменателе опять отражает наш выбор граничных условий, определяющих запаздывающее решение. Амплитуда q_k колебания решетки удовлетворяет простому уравнению движения типа (5.25)

$$\ddot{q}_k + \Omega_k^2 q_k = -v_{-k}^i \rho_k = -(\omega^2 - \Omega_k^2) q_k. \quad (5.41)$$

Сравнивая это с уравнением (5.39), видим, что оба уравнения совместны, если только

$$\omega^2 = \Omega_k^2 - \frac{\Omega_a^2 4\pi\alpha_{RPA}(k\omega)}{1 + 4\pi\alpha_{RPA}(k\omega)}. \quad (5.42)$$

Это и есть искомое дисперсионное соотношение для продольных мод колебаний в системе взаимодействующих электронов и ионов [частота Ω_a определяется равенством (5.31)]. Его можно переписать несколько по-иному в виде

$$1 + 4\pi\alpha_{RPA}(k\omega) - \frac{\Omega_a^2}{\omega^2 - \Omega_k^2 + \Omega_a^2} = 0, \quad (5.43)$$

откуда и следует, что диэлектрическая проницаемость системы действительно дается выражением (5.36).

Этот результат можно было бы получить и на основе еще более простых соображений, приведенных в § 3 настоящей главы. Отметим, что дисперсионное соотношение (5.42) вполне идентично соотношению (5.29), если фигурирующая там поляризуемость электронного газа должным образом зависит от частоты. Таким образом, ясно, что экранирующее действие электронного газа, обсуждавшееся, например, в § 3 настоящей главы, естественным образом учитывается в этих расчетах. Заметим также, что результаты настоящего параграфа позволяют легко получить формулы (3.28) и (3.30) работы [4].

Дисперсионное уравнение для фононов в модели «желе»

Рассмотрим теперь решения дисперсионного уравнения (5.43) для случая, когда поведение ионов в кристалле описывается моделью «желе». Как уже замечалось

ранее, в этой модели полностью пренебрегают влиянием периодичности решетки. В результате имеем

$$\Omega_k^2 = \Omega_a^2 = \Omega_p^2 = \frac{4\pi N Z^2 e^2}{M}.$$

Решение соответствующего дисперсионного уравнения состоит из двух ветвей. Первую, высокочастотную ветвь мы знаем — это уже рассматривавшиеся нами плазмоны. Разложение для электронной поляризуемости здесь имеет вид

$$-\frac{\omega_p^2}{\omega^2} + O\left(\frac{k^2 \langle v^2 \rangle}{\omega^2}\right),$$

и действие ионов состоит в сдвиге частоты плазмонов с ω_p до $(\omega_p^2 + \Omega_p^2)^{1/2}$ [поправка порядка отношения $(m/M)^{1/2}$]. Эта ветвь спектра называется «оптической» (по аналогии со случаем продольных колебаний решетки в ионном кристалле) — электроны и ионы колеблются здесь в противофазе.

Вторая ветвь спектра соответствует низкочастотным акустическим колебаниям, в которых электроны следуют за движением ионов. В случае низких частот и больших длин волн выражение для электронной поляризуемости приобретает вид

$$4\pi\alpha_{\text{РРА}}(\mathbf{k}\omega) \approx \frac{k_{FT}^2}{k^2} + i \frac{\pi}{2} \left(\frac{k_{FT}^2}{k^2} \right) \frac{\omega}{kv_0}, \quad \omega \ll kv_0.$$

Соответствующее дисперсионное уравнение в модели «желе» есть

$$1 + \frac{k_{FT}^2}{k^2} + i \frac{\pi}{2} \left(\frac{k_{FT}^2}{k^2} \right) \frac{\omega}{kv_0} - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} = 0.$$

Будем искать решение в виде $\omega = \omega_1 - i\omega_2$. Получим

$$\omega_1^2 = \frac{\Omega_p^2}{1 + \left(\frac{k_{FT}}{k}\right)^2} \approx k^2 \left(\frac{\Omega_p}{k_{FT}} \right)^2 = k^2 \frac{Zm}{3M} v_0^2 = k^2 S_{\text{РРА}}^2, \quad (5.44)$$

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\pi}{4} \frac{\omega_1}{kv_0} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{Zm}{3M} \right)^{1/2}. \quad (5.45)$$

Выражение (5.44) для вещественной части частоты фононов совпадает с нашим прежним результатом (5.33б). Отметим, что условие $\omega \ll kv_0$ явно выполняется.

Возникновение мнимой части у частоты фонона связано с возможностью затухания фонона с образованием электронно-дырочной пары. Это затухание можно рассматривать как затухание Ландау для фононов — по аналогии с подобным явлением для плазмонов. В данном случае нет недостатка в электронно-дырочных парах, обладающих достаточно низкой энергией. Тем не менее, однако, указанное затухание мало вследствие «рассогласования» между типичными электронными частотами $k\nu_0$ и типичными фононными частотами $k s$. Величина ω_2 непосредственно измеряется в опытах по исследованию поглощения ультразвука, и экспериментальные результаты находятся в хорошем качественном согласии с простой теорией.

Дисперсионное уравнение для фононов в простых металлах

Дисперсионное уравнение для продольных фононов в простых металлах не должно существенно отличаться от уравнения (5.42). Надо рассмотреть лишь три типа поправок к уравнению (5.42):

- 1) некоторую модификацию RPA при рассмотрении реакции электронов на движение ионов,
- 2) влияние U -процессов,
- 3) отклонение «затравочного» взаимодействия ионов друг с другом от чисто кулоновского.

Что касается поправок первого типа, то расчет с применением методов квантовой теории поля показывает, что выражение (5.42) правильно описывает реакцию электронного газа с точностью до членов порядка $(m/M)^{1/2}$. При этом, однако, вместо $4\pi\alpha_{\text{RPA}}(k\omega)$ следует взять величину $4\pi\alpha(k\omega)$. Последняя представляет собой точную поляризуемость электронного газа с учетом как влияния периодического потенциала ионов, так и отличия точной поляризуемости свободных электронов от результата RPA [10].

Отличие «затравочного» взаимодействия ионов друг с другом от чисто кулоновского можно в принципе принять во внимание, вычисляя должным образом «затравочные» частоты колебаний ионов Ω_k . В качестве одного

из возможных приближенных способов учета этого эффекта можно предложить следующий. Допустим, что указанные отклонения характера взаимодействия от чисто кулоновского приводят лишь к незначительному изменению правила сумм (2.62). Тогда, используя это правило сумм и значения частот поперечных звуковых волн, найденные из опыта, мы можем с разумной точностью определить затравочную частоту продольных фононов Ω_k .

Нетрудно также написать формальное выражение, в котором бы учитывалась роль U -процессов в определении частот звуковых волн. Как показано в работе [4], для этой цели надо лишь заменить уравнение (5.41) на следующее:

$$\ddot{q}_k + \Omega_k^2 q_k = -\mathcal{S} v_{-k}^i \rho_k.$$

Здесь символ $\mathcal{S}$ означает суммирование по всем волновым векторам k в расширенной зонной схеме, соответствующим волновому вектору фонона k в первой зоне Бриллюэна. Иначе говоря,

$$\mathcal{S} v_{-k}^i \rho_k = \sum_{k_n} v_{-(k+k_n)}^i \rho_{k+k_n}, \quad (5.46a)$$

где волновой вектор k в правой части равенства находится в первой зоне Бриллюэна. Таким образом, модифицированное дисперсионное уравнение для фононов, в котором приняты во внимание все три типа поправок, принимает вид

$$\omega_k^2 = \Omega_k^2 - \mathcal{S} \frac{\Omega_a^2 4\pi a(k\omega)}{1 + 4\pi a(k\omega)}. \quad (5.46b)$$

Полезно исследовать это соотношение в пределе больших длин волн. В этом предельном случае поправками, связанными с влиянием U -процессов, в первом приближении можно спокойно пренебречь. Поправки, связанные с периодичностью решетки, можно выразить следующим образом:

$$\Omega_k^2 = \Omega_p^2 - s_1^2 k^2, \quad (5.47a)$$

$$\Omega_a^2 = \Omega_p^2 - s_2^2 k^2. \quad (5.47b)$$

Выражение (5.47а) мы уже обсуждали. Выражение (5.47б) получается в результате детального рассмотрения поправок к v_k^i , связанных с периодичностью решетки. Поправки такого типа рассматривались Бардином и будут обсуждены в § 7 настоящей главы. Подставляя выражения (5.47а) и (5.47б) в уравнение (5.46б) и удерживая только члены порядка k^2 , получаем

$$\omega_k^2 = s_+^2 k^2 + \frac{\Omega_p^2}{1 + 4\pi\alpha(k\omega)}, \quad (5.48)$$

где

$$s_+^2 = s_-^2 - s_1^2.$$

Будем искать решение этого дисперсионного уравнения в виде

$$\omega_k = \omega_1 - i\omega_2.$$

Написав

$$4\pi\alpha(k, 0) = \frac{\omega_p^2}{s_-^2 k^2}, \quad (5.49a)$$

получаем

$$\omega_1^2 = \left\{ s_+^2 + \left(\frac{mZ}{M} \right) s_-^2 \right\} k^2 = s^2 k^2, \quad (5.49б)$$

где s есть скорость продольного звука. Величину s_- в выражении (5.49а) можно отождествить с макроскопической скоростью звука в системе электронов, определяемой соотношением

$$s_- = \left(\frac{1}{\kappa m N} \right)^{1/2},$$

где κ есть сжимаемость электронного газа. Доказательство соотношения (5.49а), основанное на теории ферми-жидкости Ландау, было дано Нозьером [11]. По-видимому, это доказательство можно непосредственно обобщить на случай электронов, движущихся в периодическом поле решетки; однако такое обобщение до сих пор еще не сделано. Отметим, что условие устойчивости фононов сводится к неравенству

$$s_+^2 \geq - \left(\frac{mZ}{M} \right) s_-^2, \quad (5.49в)$$

которое определяет предельное значение величины электрон-фононного взаимодействия v_k^l . Заметим также, что величина s_+^2 обратно пропорциональна массе M (как это непосредственно видно из дисперсионного уравнения для Ω_k и определения частоты Ω_a). Таким образом, скорость s обратно пропорциональна $\sqrt{M}$, как это и должно быть.

Соотношения (5.466) и (5.48) позволяют теперь вычислить фононные спектры простых металлов, исходя непосредственно из основных уравнений квантовой механики. Такой расчет представляет значительный интерес, ибо, как мы видели в гл. II, в настоящее время эти спектры непосредственно измерены на опыте. Наиболее трудным является, по-видимому, вычисление величины v_k^l . Оно было выполнено Бардином [7] для одновалентных металлов и будет рассмотрено в § 7 настоящей главы. Результаты этого расчета были использованы в работе [4] при исследовании поведения фононов в натрии в пределе больших длин волн. Сравнение теории с опытом в этой области значительно облегчается, если рассматривать не просто ω_k^2 , а сумму $\sum_{\mu} \omega_{k\mu}^2$. В предельном случае длинных волн мы получаем

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sum_{\mu} \omega_{k\mu}^2 = \frac{k^2 (C_{11} + 2C_{44})}{NM}, \quad (5.50a)$$

где C_{11} и C_{44} суть соответствующие упругие постоянные. Кроме того, так как в первом приближении U -процессы не оказывают влияния на длинные звуковые волны, мы имеем

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sum_{\mu} \omega_{k\mu}^2 = \sum_{\mu} \Omega_{k\mu}^2 - \Omega_a^2 + \frac{\Omega_p^2}{4\pi a(k, 0)}. \quad (5.50b)$$

Используя соотношения (5.476) и (5.49a), можем написать

$$s_+^2 + \frac{Zm}{M} s_-^2 = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{NM}.$$

Если взять теперь значение s_+^2 , найденное Бардином, и величину $s_-^2 = v_0^2/3$, полученную в рамках RPA для

свободных электронов, то для натрия расхождение между теорией и опытом не превысит 10%. Такое хорошее согласие указывает на то, что как приближение Бардина, так и RPA «работают» в данном случае достаточно хорошо.

Мнимая часть частоты фонона дается выражением

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = - \frac{\Omega_p^2}{2\omega_1^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(k\omega_1)}. \quad (5.51a)$$

Таким образом, затухание фононов за счет их взаимодействия с электронами оказывается пропорциональным мнимой части обратной диэлектрической проницаемости $\operatorname{Im} 1/\varepsilon(k\omega_1)$. Это позволяет непосредственно измерять величину $\operatorname{Im} 1/\varepsilon(k\omega_1)$ на опыте. Если полностью пренебречь влиянием периодичности решетки, то величину $\operatorname{Im} 1/\varepsilon(k\omega_1)$ удастся вычислить *точно* с использованием теории ферми-жидкости. В низшем порядке по k^2 и (m/M) получается [12]

$$- \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(k\omega_1)} = \frac{\varepsilon_2(k\omega_1)}{\varepsilon_1(k, 0)^2} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\omega_1 k_0 k}{3m\omega_p^2} \right). \quad (5.51b)$$

Соответствующая величина затухания фононов дается выражением

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{mZ}{3M} \right)^{1/2} \frac{s_{\text{RPA}}}{s}, \quad (5.51b)$$

где s есть точная скорость звука, а s_{RPA} — эта же скорость, вычисленная в рамках RPA [см. формулу (5.44)]. Отметим, наконец, что затухание фононов при любой длине волны находится по формуле

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = - \mathcal{P} \left\{ \frac{\Omega_a^2(k)}{\omega_1^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(k\omega_1)} \right\}. \quad (5.51r)$$

Аномалии в спектрах фононов

Кон [13, 14] показал, что в спектрах фононов должны существовать определенные аномалии, связанные с соответствующими аномалиями в поведении статической диэлектрической проницаемости системы электронов.

Чтобы увидеть, как возникают эти аномалии, запишем вещественную часть дисперсионного уравнения для фононов [с помощью соотношений (5.31) и (5.46б)] в виде

$$\omega_1^2(k) = \Omega_k^2 - \sum_{K_n} (v_{k+K_n}^2) \frac{(k+K_n)^2}{4\pi e^2} \left\{ 1 - \frac{1}{\varepsilon(k+K_n, 0)} \right\}. \quad (5.52)$$

Вспомним теперь результаты § 6 гл. III касательно аномального поведения статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon(k, 0)$. Там было показано, что в приближении хаотических фаз величина $\varepsilon_{RPA}(k, 0)$ обладает логарифмической особенностью типа

$$\{\nabla_k \varepsilon_{RPA}(k, 0)\}_{k=2k_0} = \infty.$$

Причина этой особенности — резкий обрыв распределения электронов на поверхности Ферми: в результате этого обрыва вклад в $\varepsilon_{RPA}(k, 0)$ от процессов возбуждения пар квазичастиц при $k > 2k_0$ будет совершенно иным. Действительно, при таких передачах импульса возбудить электронно-дырочную пару на поверхности Ферми уже невозможно. Таким образом, можно полагать, что наличие подобной особенности характерно для всех нормальных (т. е. не сверхпроводящих) ферми-систем, а не просто является следствием расчёта в рамках RPA¹⁾.

Из выражения (5.52) непосредственно следует, что в спектре фононов также возникает соответствующая особенность. Именно при

$$|k + K_n| = 2k_0$$

мы имеем

$$\nabla_k \omega_k = \infty.$$

Фактически особенность в фононном спектре оказывается несколько смещённой, так как на самом деле в выражении (5.52) фигурирует величина $\varepsilon(k+K_n, \omega_1)$. Это смещение, однако, будучи порядка отношения m/M , пренебрежимо мало. Соответственно Кон делает вывод о том, что по спектру фононов можно судить о свойствах поверхности Ферми в данном металле. Этот эффект был недавно обнаружен в свинце Брокгаузом и др.

¹⁾ Это утверждение доказано в работе [34]. — *Прим. ред.*

[15, 16]. В натрии, однако, эффект не был замечен. Последний результат легко понять, если обратиться к формуле (5.52). Из нее видно, что «величина» особенности весьма сильно зависит от величины «затравочного» матричного элемента v_k . Как раз в натрии взаимодействие электронов с фононами относительно слабое. В свинце же оно сильное, что и позволяет наблюдать указанные аномалии в фононном спектре.

Эффективное взаимодействие электронов друг с другом

Рассмотрим теперь эффективное взаимодействие между электронами в простых металлах. Так же как и в случае свободного электронного газа, рассмотренном в § 5 гл. III, это взаимодействие оказывается экранированным, причем экранирование описывается соответствующей диэлектрической проницаемостью, зависящей от волнового вектора и от частоты. Диаграмма, иллюстрирующая процесс рассеяния, в котором два электрона, находившиеся первоначально в состояниях с импульсами $\hbar p$ и $\hbar q$, переходят соответственно в состояния с импульсами $\hbar(p+k)$ и $\hbar(q-k)$, приведена на фиг. 53. Соответствующий эффективный матричный элемент дается выражением ¹⁾

$$v_k^{\text{эфф}} = \frac{v_k}{\epsilon_{\text{эфф}}[k, \omega(p, k)]}, \quad (5.53)$$

где

$$\omega(p, k) = \frac{(\epsilon_{p+k} - \epsilon_p)}{\hbar},$$

а диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{эфф}}(k\omega)$, включающая поправки к $\epsilon(k\omega)$ за счет взаимодействия электронов с фононами, дается выражением (5.36).

¹⁾ В расчетах, выполняемых методами теории поля, матричный элемент эффективного взаимодействия между электронами содержит *причинную*, а не запаздывающую, как у нас, диэлектрическую проницаемость системы. При конкретном решении интегрального уравнения для энергетической щели в теории сверхпроводимости различие между этими двумя проницаемостями имеет некоторое значение. Связь между причинной и запаздывающей диэлектрическими проницаемостями рассматривается в задаче 5 гл. III.

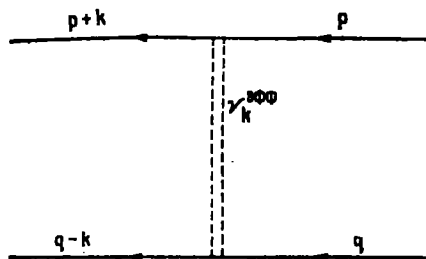
Другой, вполне эквивалентный способ вычисления эффективного взаимодействия состоит во введении модифицированного гамильтониана взаимодействия электронов друг с другом

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum \mathcal{V}_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}^s.$$

Здесь один из операторов флуктуации плотности заменен на соответствующий «экранированный» оператор $\rho_{\mathbf{k}}^s$, определяемый равенством

$$(\rho_{\mathbf{k}}^s)_{n0} = \frac{(\rho_{\mathbf{k}})_{n0}}{\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}, \omega_{n0})}.$$

Нас будет особенно интересовать эффективное взаимодействие между электронами в области низких частот.



Фиг. 53

Можно ожидать, что вклад фононов в эффективное взаимодействие электронов друг с другом окажется существенным только для частот возбуждения, сравнимых с типичными частотами фононов (или еще меньших). [При больших частотах ионы просто не успевают следовать за электронами, так что диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{tot}}(\mathbf{k}, \omega_{n0})$ определяется только непосредственным взаимодействием между электронами.] Более того, поскольку типичная фононная частота sk оказывается в $\sqrt{M/m}$ раз меньше типичной электронной частоты $k v_0$, величину $4\pi\alpha_{\text{РРА}}(k\omega)$ с хорошей степенью точности можно заменить на $4\pi\alpha_{\text{РРА}}(k, 0)$.

При вычислении диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ пренебрежем временно влиянием U -процессов. Тогда величина $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ дается просто выражением (5.36). Пользуясь дисперсионным уравнением для фононов (5.42), можем написать

$$\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega) = [1 + 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)] \frac{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2}{\omega^2 - \Omega_{\mathbf{k}}^2 + \Omega_a^2} \quad \text{при } \omega \ll kv_0,$$

или

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega)} = \frac{1}{1 + 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)} \left[1 + \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2 + \Omega_a^2 - \Omega_{\mathbf{k}}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2} \right]. \quad (5.54a)$$

С помощью соотношений (5.54a) и (5.43) матричный элемент эффективного «низкочастотного» взаимодействия между электронами можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{v_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega)} &= \frac{v_{\mathbf{k}}}{1 + 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)} + \frac{\left\{ \frac{v_{\mathbf{k}}^i}{1 + 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)} \right\}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2} = \\ &= \frac{v_{\mathbf{k}}}{1 + 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)} + \frac{(v_{\mathbf{k}}^{\text{эфф}})^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2}, \end{aligned} \quad (5.54b)$$

где

$$v_{\mathbf{k}}^{\text{эфф}} = \frac{v_{\mathbf{k}}^i}{1 + 4\pi\alpha_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)} \quad (5.55a)$$

есть матричный элемент эффективного взаимодействия электронов с ионами, вычисленный в рамках RPA. В выражении (5.54b) ясно видно обычное разделение эффективного взаимодействия между электронами на две части (ср. [4]): первая часть соответствует обычному экранированному кулоновскому потенциалу; вторую часть можно рассматривать как результат обмена виртуальными фононами.

Видно, что индуцированное фононами взаимодействие между электронами носит характер притяжения, если изменение энергии электрона $\hbar\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) = (\epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{p}})$ меньше энергии фонона $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$. При $\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) > \omega_{\mathbf{k}}$ это взаимодействие становится отталкивающим. Более того, как

непосредственно видно из выражения (5.54а), при $\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) \gg \omega_{\mathbf{k}}$ вклад фононов в $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ становится пренебрежимо малым — в полном соответствии с нашими ожиданиями. Индуцированное фононами эффективное притяжение между электронами играет исключительно важную роль, ибо, как это было показано Бардином, Купером и Шриффером [17]¹⁾, оно может привести к явлению сверхпроводимости. Мы ограничимся здесь только качественными соображениями о возможности сверхпроводимости. Условие возникновения последней связано, по существу, с появлением нетривиального решения интегрального уравнения для энергетической щели²⁾. Исследование этого вопроса, однако, выходит за пределы данной книги. По этой причине мы заметим лишь, что притяжение между электронами, вообще говоря, способствует возникновению сверхпроводимости, а отталкивание препятствует ему. Следовательно, необходимо детально исследовать весьма деликатную «игру» сил притяжения и отталкивания в выражении (5.54б).

В случае, когда поведение ионов описывается моделью «желе», получаем

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\varepsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega)} &= \frac{1}{1 + 4\pi\alpha_{\text{РПА}}(\mathbf{k}, 0)} \left\{ 1 + \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2} \right\} = \\
 &= \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2} \left\{ \frac{1}{1 + 4\pi\alpha_{\text{РПА}}(\mathbf{k}, 0)} \right\}. \quad (5.556)
 \end{aligned}$$

В этой модели притяжение, индуцированное фононами, при нулевой частоте возбуждения как раз компенсирует экранированное отталкивание между электронами. Для частот, меньших $\omega_{\mathbf{k}}$, эффективное взаимодействие между электронами носит характер притяжения, а для частот, больших $\omega_{\mathbf{k}}$, — характер отталкивания. Таким образом, модель «желе» приводит к выводу, что все металлы являются сверхпроводниками.

¹⁾ Одновременно и независимо это было показано Н. Н. Боголюбовым [35]. — *Прим. ред.*

²⁾ См. примечание на стр. 322.

Рассмотрим теперь более реалистическую модель. В предельном случае нулевой частоты возбуждения выражение (5.54a) принимает вид

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}, 0)} = \frac{1}{1 + 4\pi\alpha_{\text{РПА}}(\mathbf{k}, 0)} \left\{ \frac{\Omega_{\mathbf{k}}^2 - \Omega_a^2}{\omega_{\mathbf{k}}^2} \right\}.$$

Таким образом, эффективное статическое взаимодействие оказывается отталкивающим при условии $\Omega_{\mathbf{k}}^2 > \Omega_a^2$. Это условие означает, что уменьшение матричных элементов $\psi_{\mathbf{k}}^i$, связанное с влиянием периодической решетки, оказывается более существенным, чем соответствующее уменьшение «затравочных» фононных частот $\Omega_{\mathbf{p}}$. В случае одновалентных металлов, для которых были произведены конкретные вычисления, это условие, по-видимому, хорошо выполняется. Если предположить, что оно выполняется и в общем случае, то эффективное взаимодействие между электронами в зависимости от частоты возбуждения ω будет иметь следующий характер:

$$\begin{aligned} 0 \leq \omega^2 \leq \Omega_{\mathbf{k}}^2 - \Omega_a^2 & \text{— отталкивание,} \\ \Omega_{\mathbf{k}}^2 - \Omega_a^2 \leq \omega^2 \leq \omega_{\mathbf{k}}^2 & \text{— притяжение,} \\ \omega_{\mathbf{k}}^2 \leq \omega^2 & \text{— отталкивание.} \end{aligned}$$

Отметим, что относительное значение области притяжения или отталкивания зависит, очевидно, от роли поправок, связанных с периодичностью решетки.

Рассмотрим, наконец, вопрос о том, какую роль в эффективном взаимодействии между электронами играют процессы переброса. Прежде всего заметим, что если мы рассматриваем индуцированное фононами «ближнее» взаимодействие между электронами, соответствующее передачам импульса, превышающим $\hbar\mathbf{k}_{\text{макс}}$ (где $\mathbf{k}_{\text{макс}}$ — максимальный волновой вектор фонона), то учет процессов переброса обязателен. По существу, его нетрудно произвести. Читателю предлагается показать в качестве задачи, что эффективное взаимодействие между электронами с учетом влияния процессов переброса в прибли-

жении хаотических фаз описывается выражением

$$\frac{\gamma_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}\omega)} = \frac{\gamma_{\mathbf{k}}}{1 + 4\pi\alpha_{\text{РРА}}(\mathbf{k}, 0)} + \frac{(\nu_{\mathbf{k}}^{\text{эфф}})^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2}. \quad (5.56)$$

При этом если вектор $\mathbf{k}$ лежит вне первой зоны Бриллюэна, то под величиной $\omega_{\mathbf{k}}$ следует понимать частоту соответствующего фонона с волновым вектором $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$, лежащим уже внутри этой зоны. Процессы переброса несомненно оказывают существенное влияние как на условия, определяющие возможность сверхпроводимости, так и на величины эффективных матричных элементов, фигурирующих в теории Бардина, Купера и Шриффера [18, 19].

§ 5. ПРИБЛИЖЕНИЕ К РАВНОВЕСИЮ В СИСТЕМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ И ФОНОНОВ

Система кинетических уравнений

В этом параграфе мы рассмотрим совокупность связанных между собой уравнений, описывающих приближение к равновесию в системе взаимодействующих электронов и фононов. При этом мы будем предполагать, что решение задач, рассматривавшихся в предыдущем параграфе и касавшихся, по существу, *виртуальных* переходов в системе взаимодействующих электронов и фононов, известно. Таким образом, мы допустим, что существует некое эффективное экранированное взаимодействие электронов с фононами, и обратимся к рассмотрению *реальных* (идущих с сохранением энергии) процессов, вызванных этим взаимодействием. Наш подход будет носить эвристический характер. Именно примем без доказательства, что искомую систему уравнений можно корректно получить с помощью первого исчезающего приближения стандартной теории возмущений¹⁾. Полученные таким путем уравнения интересны сами по себе;

¹⁾ Подробное обсуждение этого и связанных с ним вопросов можно найти в работе [20].

кроме того, они лежат в основе любого вычисления проводимости простых металлов.

Начнем с того, что запишем гамильтониан «эффективного» взаимодействия электронов с фононами в виде

$$H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{k}} M(\mathbf{p}'\mathbf{p}; \mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}\mu} + a_{-\mathbf{k}\mu}^+) c_{\mathbf{p}'}^+ c_{\mathbf{p}}. \quad (5.57)$$

Здесь $M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k})$ есть матричный элемент, соответствующий процессу рассеяния электрона из состояния с импульсом $\hbar\mathbf{p}$ в состояние с импульсом $\hbar\mathbf{p}'$, причем поглощается фонон с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{k}$ или испускается фонон с квазиимпульсом $-\hbar\mathbf{k}$. Сравнивая выражения (5.57), (5.16) и (5.55), видим, что

$$M(\mathbf{p}'\mathbf{p}; \mathbf{k}) = \frac{v_{\mathbf{k}}^I}{\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2}. \quad (5.58)$$

При этом мы ограничились только продольными фононами, а также предположили, что экранирование взаимодействия электронов с ионами адекватно описывается статической диэлектрической проницаемостью, зависящей от волнового вектора. Как показывает детальный расчет [10] с помощью методов квантовой теории поля, последнее предположение, вообще говоря, несправедливо.

Согласно стандартной нестационарной теории возмущений, вероятность перехода в единицу времени из начального состояния I в конечное состояние F в первом приближении дается выражением

$$W(F, I) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle F | H_{\text{int}} | I \rangle|^2 D_F(E_I);$$

здесь через $D_F(E_I)$ обозначена плотность конечных состояний. Рассмотрим ее несколько подробнее, прежде чем переходить к конкретному вычислению вероятности перехода. Как хорошо известно, по прошествии достаточно долгого времени величина $D_F(E_I)$ оказывается приближенно равной δ -функции:

$$D_F(E_I) = \delta(E_F - E_I). \quad (5.59)$$

Это есть точное выражение закона сохранения энергии. Однако для конечного интервала времени закон сохра-

нения энергии выполняется лишь приближенно, что непосредственно следует из принципа неопределенности¹⁾.

Каков должен быть интервал времени, чтобы выражение (5.59) оказалось справедливым? На первый взгляд можно было бы ожидать, что в определении этого интервала существенную роль будет играть изменение электронной функции распределения $f(p, E)$ с температурой. Именно, казалось бы, интервал времени должен быть таким, чтобы обеспечить выполнение закона сохранения энергии с точностью до κT :

$$t \gg \frac{\hbar}{\kappa T}.$$

Это, однако, не так. Более детальное исследование [17—19, 21, 22] показывает, что это весьма жесткое условие можно заменить неравенством

$$t \gg \frac{\hbar}{\epsilon_F}.$$

Иначе говоря, интервал времени t должен быть велик по сравнению с неким временем, характеризующим «размазку» распределения Ферми «из-за принципа Паули», а не «из-за температуры».

С другой стороны, время t не должно превышать времени между двумя столкновениями, так как первое приближение простой теории возмущений не позволяет рассматривать вероятности перехода с учетом более одного столкновения. Время между столкновениями приближенно равно времени релаксации τ . Таким образом, мы получаем двойное неравенство, которому должно удовлетворять время t :

$$\tau \gg t \gg \frac{\hbar}{\epsilon_F}.$$

Исследуем теперь полуклассическим методом, как меняется со временем электронная функция распределения $2f(p, t)$. Множитель 2 возник здесь из-за суммирования по ориентациям спина. Аналогично обозначим через $N_{\mathbf{k}\mu}(t)$ число фононов с импульсом $\hbar \mathbf{k}$ и поляризацией μ . В отсутствие внешних полей и взаимодействия

¹⁾ Речь идет об энергии невозмущенной системы. — *Прим. ред.*

электронов с фононами $f(\mathbf{p}, t)$ есть хорошо известная функция Ферми

$$f(\mathbf{p}, t) = f^0(\mathbf{p}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \epsilon_F)} + 1}. \quad (5.60)$$

Определим скорость изменения функции распределения со временем в результате взаимодействия. Выражение для производной $\partial f / \partial t$ будет представлять собой сумму четырех слагаемых, соответствующих следующим процессам:

1. Рождение одного фонона с волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{p}' - \mathbf{p} + \mathbf{K}_n$ и переход электрона из состояния с импульсом $\hbar \mathbf{p}'$ в состояние с импульсом $\hbar \mathbf{p}$:

$$\left\{ \frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} \right\}_1 = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}', \mu} \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'} - \epsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}\mu}) (N_{\mathbf{k}\mu} + 1) \times \\ \times |M(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; -\mathbf{k}, \mu)|^2 f(\mathbf{p}') [1 - f(\mathbf{p})]. \quad (5.61a)$$

Мы предположили здесь, что условия применимости формулы (5.59) выполняются. Множители $f(\mathbf{p}')$ и $[1 - f(\mathbf{p})]$ в выражении (5.61a) учитывают ограничения, налагаемые принципом Паули.

2. Уничтожение одного фонона с волновым вектором $-\mathbf{k}$ и переход электрона из состояния с импульсом $\hbar \mathbf{p}'$ в состояние с импульсом $\hbar \mathbf{p}$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_2 = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}', \mu} \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'} - \epsilon_{\mathbf{p}} + \hbar\omega_{-\mathbf{k}\mu}) N_{-\mathbf{k}\mu} \times \\ \times |M(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; -\mathbf{k}, \mu)|^2 f(\mathbf{p}') [1 - f(\mathbf{p})]. \quad (5.61б)$$

3. Рождение одного фонона с волновым вектором $-\mathbf{k}$ и переход электрона из состояния с импульсом $\hbar \mathbf{p}$ в состояние с импульсом $\hbar \mathbf{p}'$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_3 = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}', \mu} \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'} - \epsilon_{\mathbf{p}} + \hbar\omega_{-\mathbf{k}\mu}) (N_{-\mathbf{k}\mu} + 1) \times \\ \times |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 f(\mathbf{p}) [1 - f(\mathbf{p}')]. \quad (5.61в)$$

4. Уничтожение одного фонона с волновым вектором $\mathbf{k}$ и переход электрона из состояния с импульсом $\hbar \mathbf{p}$ в

состояние с импульсом $\hbar \mathbf{p}'$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_4 = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}', \mu} \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}\mu}) N_{\mathbf{k}\mu} \times \\ \times |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 f(\mathbf{p}) [1 - f(\mathbf{p}')]. \quad (5.61\text{г})$$

Можно показать, что

$$M(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; -\mathbf{k}, \mu) = M^*(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu). \quad (5.62)$$

Кроме того, во всех предыдущих рассуждениях частоты $\omega_{\mathbf{k}\mu}$ и $\omega_{-\mathbf{k}\mu}$ следует считать положительными, так как энергия фонона всегда положительна. В суммах по состояниям $\mathbf{p}'$ в правых частях выражений (5.61а) и (5.61г) отличны от нуля только те члены, для которых $\varepsilon_{\mathbf{p}'} > \varepsilon_{\mathbf{p}}$. Соответственно в суммах в (5.61б) и (5.61в) отличны от нуля только члены с $\varepsilon_{\mathbf{p}} > \varepsilon_{\mathbf{p}'}$. Складывая вклады от всех четырех процессов, находим полную скорость изменения электронной функции распределения

$$\frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial t} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}', \mu} |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 \{ \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}} + \hbar\omega_{-\mathbf{k}\mu}) \times \\ \times [N_{-\mathbf{k}\mu} [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})] - f(\mathbf{p}) [1 - f(\mathbf{p}')]] + \\ + \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}\mu}) [N_{\mathbf{k}\mu} [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})] + f(\mathbf{p}') [1 - f(\mathbf{p})]] \}, \quad (5.63\text{а})$$

Аналогично выводится и кинетическое уравнение для функции распределения фононов (надо рассмотреть процессы 1 и 4). С учетом множителя 2, возникающего из-за суммирования по спинам, мы получаем

$$\frac{\partial N_{\mathbf{k}\mu}}{\partial t} = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}\mu}) |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 \times \\ \times \{ N_{\mathbf{k}\mu} [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})] + f(\mathbf{p}') [1 - f(\mathbf{p})] \}. \quad (5.64)$$

Уравнение (5.63а) выглядит несколько неуклюже. Формально его можно слегка упростить [23], искусственно вводя отрицательные значения μ и полагая, по определению,

$$\omega_{-\mathbf{k}, \mu} = -\omega_{\mathbf{k}, -\mu}, \\ N_{-\mathbf{k}, \mu} = -(N_{\mathbf{k}, -\mu} + 1).$$

Следует ясно отдавать себе отчет в том, что, согласно этим определениям, величины $\omega_{k\mu}$ и $N_{k\mu}$ становятся отрицательными, когда индекс μ принимает значения -1 , -2 , -3 . С помощью указанного приема уравнение (5.63а) можно переписать в виде

$$\frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial t} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}', \mu} |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'} - \epsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{k\mu}) \times \\ \times \{N_{k\mu} [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})] + f(\mathbf{p}') [1 - f(\mathbf{p})]\}. \quad (5.636)$$

Здесь сумма по μ распространяется как на положительные, так и на отрицательные значения μ .

Полученные только что уравнения сразу позволяют сделать некоторые важные физические выводы. Первый вопрос, который мы хотим затронуть, касается их решения для случая равновесия. Заметим прежде всего, что процессы 1 и 4, а также 2 и 3 являются взаимно обратными. В равновесном случае должен быть справедлив принцип детального равновесия, откуда следует

$$\frac{N_{k\mu}}{N_{k\mu} + 1} = \frac{N_{-k\mu} + 1}{N_{-k\mu}} = \frac{1 - f(\mathbf{p})}{f(\mathbf{p})} \frac{f(\mathbf{p}')}{1 - f(\mathbf{p}')}.$$

Беря равновесное выражение (5.60) для функции распределения электронов A и используя свойства δ -функций, обеспечивающих выполнение закона сохранения энергии, мы получаем

$$N_{k\mu}^0 = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{k\mu}} - 1}. \quad (5.65)$$

Это есть равновесная функция распределения для фононов.

Кинетическое уравнение для фононов

Полезно несколько подробнее рассмотреть кинетическое уравнение для фононов [24]. Для начала перепишем правую часть уравнения (5.64) в виде

$$\frac{\partial N_{k\mu}}{\partial t} = -(B - C)N_{k\mu} + A, \quad (5.66)$$

где $-BN_{k\mu}$ есть вклад от процесса поглощения фонона (5.61г), слагаемое $CN_{k\mu}$ описывает соответствующее ин-

дуцированное излучение, а слагаемое A связано со спонтанным излучением фононов. Сумма $CN_{\mathbf{k}\mu} + A$ дается выражением (5.61a). Сравнивая уравнения (5.64) и (5.66), получаем

$$C - B = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}} |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})] \times \\ \times \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'} - \epsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}\mu}) = \frac{4}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}} |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 \times \\ \times \operatorname{Im} \frac{f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})}{\epsilon_{\mathbf{p}'} - \epsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}\mu} - i|\delta|}. \quad (5.67)$$

Установим теперь непосредственную связь между кинетическим уравнением и «диэлектрической» формулировкой задачи, обсуждавшейся в предыдущем параграфе. Для простоты воспользуемся моделью «желе» и, кроме того, ограничимся расчетом в рамках РРА. В этом приближении отличны от нуля будут только матричные элементы для переходов с испусканием или поглощением продольных фононов. Из выражений (5.58) и (5.20) следует, что

$$M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}) = -i \left(\frac{\hbar N}{2M\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} \frac{4\pi Ze^2}{k\epsilon_{\text{РРА}}(\mathbf{k}, 0)}, \quad (5.68)$$

где, как обычно,

$$\epsilon_{\text{РРА}}(\mathbf{k}, 0) \approx 1 + \frac{k_{\text{FT}}^2}{k^2}. \quad (5.69)$$

Далее, принимая во внимание сумму по спинам, имеем соотношение

$$n(\mathbf{p}) = 2f(\mathbf{p}),$$

тогда выражение (5.67) для разности $(C - B)$ можно переписать в виде

$$C - B = - \sum_{\mathbf{p}} \frac{N}{M\omega_{\mathbf{k}}} \left[\frac{4\pi Ze^2}{\epsilon_{\text{РРА}}(\mathbf{k}, 0)} \right]^2 \frac{1}{k^2} \times \\ \times \operatorname{Im} \frac{n(\mathbf{p} + \mathbf{k}) - n(\mathbf{p})}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - [\epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{p}}] + i\delta} = \\ = - \frac{4\pi NZ^2 e^2}{M\omega_{\mathbf{k}} [\epsilon_{\text{РРА}}(\mathbf{k}, 0)]^2} \operatorname{Im} [4\pi\alpha_{-}(\mathbf{k}, \omega_{\mathbf{k}})] = \\ = - \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\text{РРА}}(\mathbf{k}, 0)} \operatorname{Im} [4\pi\alpha_{-}(\mathbf{k}, \omega_{\mathbf{k}})] = 2\gamma_{\mathbf{k}}. \quad (5.70)$$

Мы использовали здесь равенство (5.51a), а также соотношение

$$\omega_k^2 = \frac{\Omega_p^2}{\varepsilon_{\text{RPA}}(k, 0)} = \frac{4\pi N (Ze)^2}{M\varepsilon_{\text{RPA}}(k, 0)}.$$

Величина γ_k , представляющая собой скорость затухания фонона, находится из решения дисперсионного уравнения

$$\varepsilon(k, \omega + i\gamma) = 0,$$

или

$$1 + 4\pi\alpha_-(k, \omega + i\gamma) - \frac{\Omega_p^2}{(\omega + i\gamma)^2} = 0.$$

Таким образом, уравнение (5.66) можно переписать в виде

$$\frac{\partial N_k}{\partial t} = 2\gamma_k N_k + \quad + \text{Член, описывающий спонтанное излучение.} \quad (5.71)$$

Появление множителя 2 в первом члене правой части уравнения (5.71) имеет простой физический смысл. Дело в том, что величина γ_k , найденная из дисперсионного уравнения, представляет собой скорость затухания *амплитуды* колебаний решетки. Поэтому в формуле для скорости изменения числа фононов, непосредственно связанного с энергией волны, должен появиться указанный множитель 2.

Таким образом, мы видим, что равновесие в системе электронов и фононов устанавливается в результате конкуренции следующих двух процессов:

- 1) уменьшения числа фононов со скоростью, определяемой выражением (5.70);
- 2) возрастания числа фононов в результате их спонтанного излучения со скоростью, определяемой выражением (5.61a).

Член, описывающий спонтанное излучение фононов, имеет простой физический смысл. Он соответствует черенковскому излучению фононов электронами, движущимися со скоростью, превышающей скорость звука s . По существу, его можно найти, непосредственно применяя «диэлектрический» метод, развитый нами в гл. III при решении задачи о спектре характеристических потерь

энергии. Этот расчет предлагается проделать самому читателю в качестве задачи. Отметим также, что при некоторых видах электронной функции распределения (которые не реализуются в металлах, но вполне возможны в полупроводниках или в классической плазме) затухание γ_k может изменить знак. Это будет соответствовать возрастанию числа фононов. В этом случае уравнения (5.63) и (5.64) в рамках принятых аппроксимаций не имеют решений, соответствующих состоянию равновесия; мы имеем дело с *нестабильностью*, связанной с нарастанием амплитуды звуковой волны.

Простые решения системы кинетических уравнений

Перейдем теперь к решению кинетических уравнений (5.63) и (5.64)¹⁾. Введем определения (опуская индексы там, где это возможно)

$$E = \beta(\epsilon_p - \epsilon_0), \quad \gamma = \beta\hbar\omega$$

и представим искомые функции распределения в виде

$$f(p) = f^0 - g(p) \frac{\partial f^0}{\partial E} = f^0(p) + \beta \frac{g(p)}{(1 + e^E)(1 + e^{-E})}. \quad (5.72a)$$

$$N_{k\mu} = N^0 - G(k) \frac{\partial N^0}{\partial (\hbar\omega_{k\mu})} = N^0(k\mu) + \beta \frac{G(k)}{(e^\gamma - 1)(1 - e^{-\gamma})}. \quad (5.72b)$$

Здесь N^0 есть равновесная функция распределения фононов, определяемая выражением (5.65). Уравнения (5.63b) и (5.64) теперь принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{2\pi\beta}{\hbar} \sum_{p', \mu} |M(p', p; k, \mu)|^2 \delta(E' - E - \hbar\omega) \times \\ \times \frac{g' - g - G}{(e^E + 1)(1 + e^{-E})(e^\gamma + 1)}, \end{aligned} \quad (5.73)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{4\pi\beta}{\hbar} \sum_p |M(p', p; k, \mu)|^2 \delta(E' - E - \hbar\omega) \times \\ \times \frac{g' - g - G}{(e^E + 1)(1 + e^{-E})(e^\gamma - 1)}. \end{aligned} \quad (5.74)$$

Здесь $g' \equiv g(p')$, $g \equiv g(p)$ и т. д.

¹⁾ Ход расчета здесь близко следует работе [23].

Исследуем три возможных типа решений:

1. Положим

$$g = \text{const}, \quad G = 0.$$

Это решение описывает состояние равновесия с измененным полным числом электронов; кинетическое уравнение инвариантно по отношению к изменению этого числа.

2. Другое решение получим, полагая

$$g = \lambda E, \quad G = \lambda \hbar \omega.$$

Это соответствует изменению температуры. Равенство нулю производных по времени обеспечивается здесь тем, что ввиду наличия δ -функции

$$g' = g + G.$$

3. Допустим, что процессы переброса отсутствуют, и положим

$$g(\mathbf{p}) = \lambda p_x, \quad G(\mathbf{k}) = \lambda k_x.$$

Тогда из закона сохранения импульса $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{k}$ непосредственно следует, что

$$g' - g - G = 0.$$

Это решение соответствует отличному от нуля полному току в системе в отсутствие внешних полей.

Следовательно, принимая во внимание только взаимодействие электронов с фононами и не учитывая процессов переброса, мы приходим к бесконечно большой проводимости системы. (Если, однако, между фононами происходят частые столкновения, то импульс при этом будет теряться; тогда N -процессы также смогут давать вклад в сопротивление.)

§ 6. ПРОВОДИМОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Для температур, значительно превышающих дебаевскую, проводимость σ дается известной формулой Друде — Лорентца — Зоммерфельда [23, 25]

$$\sigma = \left(\frac{ne^2}{\hbar k_q} \right) v_q \tau.$$

Здесь n есть число валентных электронов в единице объема, v_0 — групповая скорость электрона, находящегося в состоянии с импульсом $\hbar k_0$ на границе распределения Ферми, τ — время релаксации электрона в этом состоянии.

Для рассмотрения явлений релаксации изложенным выше методом необходимо сделать ряд упрощений:

1. Предположим, что температура системы T выше дебаевской: $T > \theta_D$. Это означает, что фононы можно описывать с помощью классической статистики. Например,

$$N_{\mathbf{k}\mu}^0 = \frac{1}{e^{\gamma} - 1} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \approx \frac{\kappa T}{\hbar \omega_{\mathbf{k}\mu}}. \quad (5.75)$$

2. Предположим далее, что фононы находятся в равновесии между собой, и возьмем $G=0$. Более точно это предположение можно выразить с помощью неравенства, связывающего времена релаксации, обусловленные соответственно столкновениями фононов друг с другом и с электронами:

$$\tau_{\text{phon-phon}} \ll \tau_{\text{phon-el}}.$$

Физически это означает, что между каждыми двумя столкновениями с электронами фонон много раз «сталкивается» с другими фононами, в результате чего фононы все время оказываются в равновесии друг с другом.

3. Так как из-за принципа Паули во всех рассматриваемых процессах взаимодействия участвуют только электроны, находящиеся на поверхности Ферми, все столкновения с хорошей степенью точности можно считать упругими:

$$e' - e = \hbar \omega \approx 0, \quad e, e' \gg \hbar \omega.$$

Сделанные предположения позволяют рассматривать только кинетическое уравнение для электронов. Оно также значительно упрощается, принимая вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}', \mu} |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 \delta(E - E') \times \\ & \times (g' - g) \left(\frac{\kappa T}{\hbar \omega} \right) \frac{\partial f^0}{\partial E}. \end{aligned}$$

Введем теперь время релаксации τ , определив его, как обычно, соотношением

$$f - f^0 = (f_{\text{initial}} - f^0) e^{-t/\tau},$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f^0}{\tau} = g \frac{1}{\tau} \frac{\partial f^0}{\partial E}.$$

Сравнивая это с написанным выше уравнением, получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}', \mu} |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2 \delta(E - E') \left(\frac{\kappa T}{\hbar \omega} \right) \left(1 - \frac{g'}{g} \right).$$

Эту формулу можно упростить. Именно заметим, что в присутствии внешнего электрического поля F , направленного вдоль оси x , функция g имеет вид

$$g = e v_x F \tau.$$

Предположим, кроме того, что энергии электронов хорошо описываются приближением эффективной массы

$$\epsilon_p^* = \frac{\hbar^2 p^2}{2m^*}. \quad (5.76)$$

Тогда

$$1 - \frac{g'}{g} = 1 - \frac{p'_x}{p_x}.$$

Допустим, наконец, что величина $|M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2$ зависит только от модуля вектора $\mathbf{p}$ (равного теперь модулю вектора $\mathbf{p}'$) и от угла между векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$.

Определим величину $M(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ соотношением

$$2|M(\mathbf{p}', \mathbf{p})|^2 = \sum_{\mu} \frac{\kappa T}{\hbar \omega} |M(\mathbf{p}', \mathbf{p}; \mathbf{k}, \mu)|^2. \quad (5.77)$$

Для простоты пренебрежем поперечными волнами и оставим только члены с $\mu = \pm 1$ (они дают один и тот же вклад). В результате для времени релаксации получим

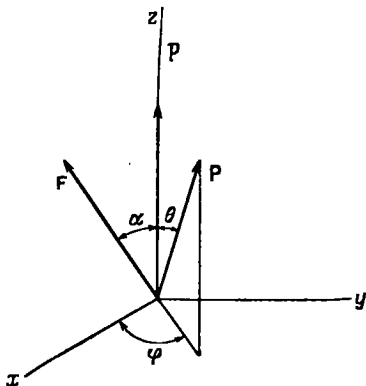
$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} 2 \sum_{\mathbf{p}'} |M(\mathbf{p}', \mathbf{p})|^2 \delta(E - E') \left[1 - \frac{\mathbf{p}' \cdot \mathbf{F}}{\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}} \right].$$

Перейдем теперь от суммирования по $\mathbf{p}'$ к интегрированию. При этом удобно направить ось z вдоль векто-

ра p . Тогда (считая, что вектор $\mathbf{F}$ лежит в плоскости xz) получаем (фиг. 54)

$$\begin{aligned}\cos(\mathbf{p}, \mathbf{F}) &= \cos \alpha, \\ \cos(\mathbf{p}', \mathbf{F}) &= \cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta \cos \varphi, \\ \frac{\mathbf{p}' \cdot \mathbf{F}}{\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}} &= \cos \theta + \operatorname{tg} \alpha \sin \theta \cos \varphi.\end{aligned}$$

Интеграл от второго слагаемого в формуле для $\mathbf{p}' \cdot \mathbf{F} / \mathbf{p} \cdot \mathbf{F}$ равен нулю. (Угол α при интегрировании, конечно,



Фиг. 54

считается постоянным.) Таким образом, окончательно находим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_0^2}{\pi \hbar} \left(\frac{dp}{dE} \right)_{E_0} \int_0^\pi |M(\mathbf{p}', \mathbf{p})|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (5.78)$$

Величину τ можно грубо оценить, пользуясь в этой формуле плоскими волнами вместо функций Блоха и принимая аппроксимацию Томаса — Ферми. Величина $|M(\mathbf{p}', \mathbf{p})|^2$, определяемая соотношением (5.77), с учетом выражения (5.68) оказывается равной

$$\begin{aligned}|M(\mathbf{p}', \mathbf{p})|^2 &= \frac{N}{M} \frac{\hbar}{2\omega_k} \left[\frac{4\pi Ze^2}{k\epsilon(\mathbf{k}, 0)} \right]^2 \frac{\kappa T}{\hbar\omega_k} = \\ &= N A_k^2 \left[\frac{4\pi Ze^2}{k\epsilon(\mathbf{k}, 0)} \right]^2. \quad (5.79)\end{aligned}$$

Здесь A_k есть «амплитуда фононного осциллятора», определяемая равенством

$$A_k^2 = \frac{\kappa T}{2M\omega_k^2}. \quad (5.80)$$

Максимальный волновой вектор фонона k_m равен

$$k_m = \left(\frac{2}{Z}\right)^{1/2} k_0,$$

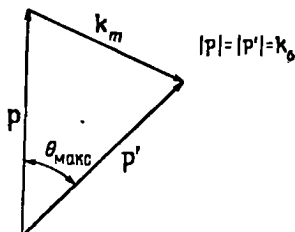
так что

$$\left(\frac{k_m}{k_{FT}}\right)^2 \approx \frac{2.4}{r_s}.$$

Отсюда следует, что есть известные основания пренебречь величиной k^2 по сравнению с k_{FT}^2 в формуле (5.69) для $\varepsilon(k, 0)$. Соответственно получаем

$$|M(p', p)|^2 \approx Nk^2 A_k^2 \left\{ \frac{4\pi Ze^2}{3 \frac{4\pi NZe^2}{v_0^2 m^*}} \right\}^2 = \frac{4}{9} k^2 A_k^2 \frac{\varepsilon_F^2}{N}. \quad (5.81)$$

Заметим, что в рамках модели Дебая ($\omega_k = sk$) это выражение перестает зависеть от величины k и, следовательно, от угла рассеяния θ .



Фиг. 55. Максимальный угол рассеяния.

В отсутствие процессов переброса интегрирование по углам в правой части (5.78) производится от нуля до некоторого максимального угла $\theta_{\max}$. Последний легко найти, если вспомнить, что все переходы совершаются между состояниями электронов на границе распределе-

ния Ферми (т. е. с квазимпульсом $\hbar k_0$). Полагая $\mathbf{k} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$, можем написать (фиг. 55)

$$k_m^2 = 2k_0^2 - 2k_0^2 \cos \theta_{\text{макс}} = 4k_0^2 \sin^2 \frac{1}{2} \theta_{\text{макс}},$$

$$\sin \frac{1}{2} \theta_{\text{макс}} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{Z} \right)^{1/2}. \quad (5.82)$$

При $Z=1$ $\theta_{\text{макс}} \approx 79^\circ$. Производя замену переменной θ на $\mu = \sin(\theta/2)$ в интеграле по углам, находим

$$\int_0^{\theta_{\text{макс}}} (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta = 8 \int_0^{1/2 (2/Z)^{1/2}} \mu^3 d\mu = Z^{-1/2} 2^{-5/2}. \quad (5.83)$$

Собирая формулы, имеем (при $Z=1$)

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{k_0^2}{\pi \hbar} \right) \left(\frac{m^*}{\hbar^2 k_0} \right) \left(\frac{4}{9} k^2 A_k^2 \frac{\varepsilon_F^2}{N} \right) 2^{-5/2}. \quad (5.84)$$

Воспользуемся теперь соотношениями

$$k^2 A_k^2 = \frac{\kappa T}{2Ms^2}$$

и

$$Ms^2 = \frac{1}{3} m^* v_0^2 = \frac{2}{3} E_0 = \frac{1}{3} \frac{\hbar^2 k_0^2}{m^*},$$

характерными для модели Дебая. Получим

$$\frac{\hbar}{\tau} = \frac{\pi}{2^{5/2}} \kappa T \approx \frac{\kappa T}{2}. \quad (5.85a)$$

Время релаксации обычно выражают [26] через «константу взаимодействия» C . Вводя дебаевскую температуру θ_D ,

$$\kappa \theta_D = \hbar s k_m = 2^{1/2} \hbar s k_0,$$

и полагая

$$C = \varepsilon_F,$$

окончательно получаем хорошо известный результат [26]

$$\frac{\hbar}{\tau} = \frac{\pi}{3} \frac{m^*}{M} C^2 \frac{\kappa T}{(\kappa \theta_D)^2}. \quad (5.85b)$$

§ 7. БОЛЕЕ ТОЧНЫЙ РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ

В изложенном выше простом расчете величина $|M|^2$ оказалась не зависящей от угла и равной

$$|M|^2 = \frac{4}{9} k^2 A_k^2 \frac{C^2}{N}.$$

При использовании более точных волновых функций и потенциалов взаимодействия указанная величина будет, вообще говоря, зависеть от угла рассеяния. Примем это во внимание, положив

$$|M(\mathbf{p}', \mathbf{p})|^2 = \frac{4}{9} k^2 A_k^2 \frac{|G(\mu)|^2}{N}, \quad \mu = \sin \frac{\theta}{2}. \quad (5.86a)$$

Тогда для времени релаксации мы получим ту же «классическую» формулу, в которой, как легко проверить, в качестве константы взаимодействия будет фигурировать величина

$$C^2 = 2^{1/2} \int_0^1 |G(\mu)|^2 \mu^3 d\mu. \quad (5.86b)$$

Как можно улучшить этот расчет, дающий, по существу, лишь оценку порядка искомых величин?

1. В качестве волновых функций электронов мы использовали плоские волны. Лучше было бы взять функции Блоха.

2. В расчете предполагалось, что взаимодействия в системе изначально носят кулоновский характер; экранирование принималось во внимание путем введения экспоненциального множителя в потенциал взаимодействия ионов с электронами. Этот способ учета экранирования (приближение Томаса — Ферми), вероятно, не так уж плох. Однако для «затравочного» потенциала ионных остатков следует взять более точную формулу.

Эти улучшения содержатся уже в классическом расчете Бардина [7], выполненном по методу самосогласованного поля. Мы только наметим здесь соответствующие выкладки. Более подробное изложение можно найти в книге Займа [2]. Отправным пунктом в расчете

Бардина является вычисление матричного элемента с использованием *неэкранированного* потенциала

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}^I &= \int \psi_{\mathbf{p}+\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}^* [\varepsilon_{\mathbf{k}} \cdot \nabla V(\mathbf{r})] \psi_{\mathbf{p}} d^3\mathbf{r} = \\ &= \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{p}+\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}^* u_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5.87)$$

Фигурирующий здесь интеграл можно вычислить, разбивая область интегрирования на две части: внутренность ячейки Вигнера — Зейтца (замененной подходящей сферой) и область, внешнюю по отношению к этой ячейке [25]. В этой внешней области ($r > r_0$) потенциал V будем считать чисто кулоновским:

$$V_{\text{ext}} = \frac{e^2}{r},$$

а в качестве волновых функций возьмем плоские волны ($u_{\mathbf{k}}=1$). Это не так уж плохо, так как обычно волновая функция существенно меняется только на малых расстояниях от ядра. Внутри сферы Вигнера — Зейтца мы перейдем от объемного интеграла к поверхностному и введем потенциал равномерно распределенного отрицательного заряда [ср. (3.55)]

$$V_{\text{int}} = V_0 + \frac{3}{2} \frac{e^2}{r_0} - \frac{1}{2} \frac{e^2 r^2}{r_0^3}.$$

Предположим далее, что в качестве периодической части функции Блоха $u_{\mathbf{p}}$ приближенно можно взять ее значение при $p=0$, u_0 .

За дальнейшими деталями расчета мы отсылаем читателя к оригинальной работе Бардина [7]. Здесь же приведем только конечный результат

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}^I &= -i \frac{|\mathbf{k}+\mathbf{K}_n|}{N} \left\{ \frac{4\pi N e^2}{|\mathbf{k}+\mathbf{K}_n|^2} + V_{\text{int}}(r_0) - E_{\text{мин}} \right\} \times \\ &\times \cos(\varepsilon_{\mathbf{k}}, \mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \left[\frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3} \right], \end{aligned} \quad (5.88)$$

где $E_{\text{мин}}$ есть наименьшее собственное значение уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{int}} \right] u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r})$$

при дополнительном условии $u'(r_0)=0$, $x \equiv r_0 |\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|$.

Вычислим далее, как меняются волновые функции за счет движения ионов. (Для этой цели можно воспользоваться первым приближением теории возмущений.) Тем самым мы придем к экранированному взаимодействию электронов с решеткой. Окончательный результат имеет знакомый вид

$$M(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = -N^{1/2} A_{\mathbf{k}} \frac{v_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}^i}{\varepsilon(\mathbf{k}, 0)}, \quad (5.89)$$

где $\varepsilon(\mathbf{k}, 0)$ — диэлектрическая проницаемость, вычисленная в рамках RPA.

При вычислении времени релаксации теперь возникает трудность, связанная со сложной угловой зависимостью матричного элемента $M(\mathbf{p}', \mathbf{p})$. Однако в членах с $\mathbf{K}_n \neq 0$ во все множители, кроме амплитуд $A_{\mathbf{k}}$, входит только комбинация $|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| = 2k_0\mu$. Поэтому Бардин предложил при рассмотрении процессов переброса заменить величины $A_{\mathbf{k}}$ на $A(k_{\text{макс}})$. Тогда для всех векторов $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$ подынтегральная функция оказывается зависящей только от $\mu = \sin \theta/2$. Такая замена приводит к недооценке вклада процессов переброса. Это, однако, в какой-то степени может быть скомпенсировано тем, что при рассмотрении экранирования мы пренебрегли обменными эффектами. Результаты расчета для легких

Таблица 19

Константы взаимодействия для одновалентных металлов

Константа	Металл						
	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
$(C/E_0)_{\text{theor}}$	0,72	0,77	0,80	0,82	0,61	0,64	0,64
$(C/E_0)_{\text{exp}}$	0,82	0,87	1,09	1,27	1,30	1,23	1,55

щелочных металлов оказываются весьма удовлетворительными. В табл. 19 приведены значения отношения константы взаимодействия к энергии Ферми для различных одновалентных металлов. Экспериментальные значе-

ния константы C были получены по стандартным формулам

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}, \quad \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\pi}{3} \frac{m^*}{M} C^2 \frac{\kappa T}{(\kappa\theta_D)^2}.$$

При теоретическом вычислении этих значений предполагалось, что $V_{\text{int}}(r_0) = E_{\text{мин}}$.

Джонс в своей обзорной статье [1] дает более accurатную трактовку процессов переброса. В его расчете предполагается, что изменение потенциала, связанное со смещением иона, существенно только внутри многогранника, содержащего данный ион. Результаты Джонса для натрия находятся в замечательном согласии с опытом — расхождение между теоретическим и экспериментальным значениями проводимости не превышает 1%. Ввиду большого числа сделанных аппроксимаций это согласие, пожалуй, даже «слишком» хорошее.

§ 8. ПРОВОДИМОСТЬ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Перечислим некоторые из наиболее важных различий между случаями низких ($T \ll \theta_D$) и высоких ($T \gg \theta_D$) температур.

Рассеяние электронов на фононах при высоких температурах является, по существу, упругим ($\hbar\omega \ll \kappa T$). При этом возбуждаются фононы во всех состояниях, хотя из-за множителя k^2 (связанного с элементом фазового объема) наиболее существенными оказываются фононы с большими импульсами. Кроме того, нет необходимости делать различие между процессами поглощения и испускания фононов, так как $N_{\mathbf{k}\mu} \gg 1$.

В отличие от этого при низких температурах становится весьма существенным квантовый характер фононных процессов. Он проявляется прежде всего в резком уменьшении соответствующих матричных элементов. Числа заполнения

$$N_{\mathbf{k}\mu}^0 = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

для всех фононов (исключая те, для которых $\hbar\omega \leq \kappa T$) становятся очень малыми. Вследствие наличия множите-

ля k^2 , связанного с элементом объема в фазовом пространстве, опять наиболее существенными оказываются фононы с $\hbar\omega \approx \kappa T$. Так как теперь нельзя считать, что для всех фононов $N \gg 1$, то в кинетических уравнениях следует принимать во внимание различие между процессами с испусканием и с поглощением фононов. Наконец, следует учитывать неупругий характер столкновений (так как $\delta E \approx \kappa T$).

Тем не менее температурную зависимость проводимости при низких температурах можно установить с помощью довольно простых соображений. Более элегантная теория Блоха в ряде аспектов ненамного точнее рассуждений подобного типа [27]. Начнем с предположения, что при низких температурах также можно ввести некоторое время релаксации, хотя на самом деле это может быть и не так. В соответствии с этим запишем формулу для проводимости в виде

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m},$$

так что вся температурная зависимость проводимости содержится в τ . Покажем теперь, что удельное сопротивление пропорционально T^5 ($\sigma \sim T^{-5}$).

Согласно нашим предыдущим вычислениям,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \text{Число столкновений в единицу времени} \times \text{Эффективность каждого столкновения} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} |M_{\mathbf{k}}|^2 \delta(E_{\mathbf{p}} - E_{\mathbf{p}'} - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) (1 - \cos \theta). \end{aligned}$$

Мы перешли здесь от суммирования по $\mathbf{p}'$ к суммированию по волновым векторам фононов, что вполне законно, так как начальный и конечный импульсы однозначно связаны друг с другом.

Далее мы имеем

$$|M_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{4}{9} \frac{C^2}{N} k^2 A_{\mathbf{k}}^2, \quad (5.90)$$

причем в случае испускания фонона

$$A_{\mathbf{k}}^2 = \frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{k}}} (N_{\mathbf{k}} + 1).$$

Пренебрегая различием между испусканием и поглощением фонона, можем положить

$$A_k^2 \approx \frac{\hbar}{2M\omega_k} N_k. \quad (5.91)$$

Комбинируя выражения (5.90) и (5.91), видим, что $|M_k|^2 \sim k N_k$. При переходе от суммирования к интегрированию под знаком интеграла возникает добавочный множитель k^2 . «Эффективность столкновения», характеризующаяся множителем $(1 - \cos \theta)$, дает еще один множитель k^2 , так как

$$(1 - \cos \theta) = \frac{k^2}{2k_0^2}.$$

Наконец, δ -функция приводит к появлению множителя $1/k$. Быстрое уменьшение множителя N_k , когда величина $\hbar\omega$ превышает κT , позволяет положить $N_k = 1$ при $\hbar\omega \leq \kappa T$ и $N_k = 0$ при $\hbar\omega > \kappa T$. Таким образом, получаем

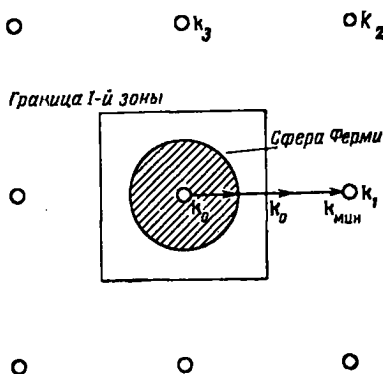
$$\frac{1}{\tau} \sim (k_{эфф})^5 \sim T^5.$$

Такая зависимость времени релаксации от температуры хорошо подтверждается на опыте [28].

Это приводит нас к так называемой «дилемме Пайерлса», касающейся механизма рассеяния при низких температурах [29]. Дело в том, что процессы, поддерживающие равновесие в системе фононов, с понижением температуры становятся неэффективными. Тем не менее, предположив, что фононы находятся в равновесии друг с другом, мы получили результат, хорошо согласующийся с опытом. Картина, которую можно здесь представить себе, весьма проста. Так как эффективны лишь нормальные процессы столкновений фононов с электронами, взаимодействие с фононами не может привести распределение электронов к равновесному. Вместо этого при наложении поля фононы будут «увлекаться» электронами: проводимость системы будет бесконечно велика. Правда, рассеяние электронов друг на друге и на примесях приводит к конечной проводимости. Однако связанная с этими процессами температурная зависимость σ не согласуется с опытом. Таким образом, коль скоро процессы переброса и процессы рассеяния фононов друг на друге оказываются «вымороженными», становится совер-

шенно непонятным, каким образом фононы могут давать вклад в сопротивление.

Прежде чем указать путь решения этого парадокса, обострим его еще больше. Именно покажем, что: 1) процессы переброса действительно вымóраживаются и 2) время свободного пробега, связанное с фонон-фононными столкновениями, при низких температурах оказывается больше всех прочих времен релаксации.



Фиг. 56. Минимальный импульс фонона, необходимый для реализации U -процесса.

1. Процессы переброса приводят к обмену импульсом между решеткой и электронно-фононной системой и, следовательно, могут способствовать восстановлению равновесия в последней. Но для одновалентных металлов сфера Ферми целиком помещается внутри первой зоны Бриллюэна. Это означает, что принимать участие в U -процессах могут лишь фононы, обладающие некоторым минимальным импульсом. [В данном случае он равен $2k_0(2^{1/3} - 1)$]. Действительно, волновой вектор фонона $\mathbf{k}$, будучи сложен с двумя векторами (длиной k_0 каждый), должен дать вектор длиной $2^{1/3}k_0$ (см. фиг. 56, а также дискуссию в § 6 гл. II). Когда температура понижается настолько, что эти фононы вымóраживаются, проводимость (если она определяется только столкновениями электронов с фононами) начинает экспоненциаль-

но возрастать. Для натрия это должно происходить уже при 20°K . На опыте, однако, зависимость вида T^5 наблюдается вплоть до температур, значительно более низких, чем 20°K .

2. Оценим теперь времена свободного пробега фононов, соответствующие различным процессам рассеяния. При комнатной температуре

$$\frac{\hbar}{\tau_{\text{el-phon}}} \sim \kappa T, \quad \tau_{\text{el-phon}} \approx 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ сек},$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{phon-el}}} = \frac{\hbar \omega}{E_0} \frac{1}{\tau_{\text{el-phon}}}, \quad \tau_{\text{phon-el}} \approx 10^3 \tau_{\text{el-phon}} \approx 10^{-11} \text{ сек}.$$

Таким образом, при комнатных температурах столкновения фононов с электронами безусловно не могут привести к установлению равновесия в системе фононов. (Несколько более детальная проверка этой оценки составит прекрасное упражнение для читателя, интересующегося данным вопросом.)

При низких температурах указанный механизм становится еще менее эффективным. Таким образом, нам остается лишь исследовать время свободного пробега, связанное со столкновениями фононов друг с другом $\tau_{\text{phon-phon}}$. Температурную зависимость $\tau_{\text{phon-phon}}$ можно найти из следующих соображений: а) теплопроводность системы пропорциональна ее теплоемкости, умноженной на характерное время столкновений (необходимое для прохождения длины свободного пробега); б) влияние взаимодействия между фононами на установление равновесия в системе можно оценить, рассматривая ионные кристаллы, где фононы обеспечивают единственный механизм теплопроводности; в) теплопроводность этих кристаллов при низких температурах меняется пропорционально $1/T$, в то время как температурная зависимость теплоемкости описывается обычным законом T^3 . Отсюда следует, что $\tau_{\text{phon-phon}} \sim T^{-4}$. Таким образом, при достаточно низких температурах это время будет велико по сравнению с фонон-электронным временем релаксации (последнее пропорционально T^{-1}). Следовательно, при низких температурах рассеяние фононов друг на друге также оказывается вымороженным.

Как же тогда объяснить наблюдаемую на опыте зависимость вида T^5 ?

Наиболее удовлетворительное объяснение (из всех имеющихся в настоящее время) было дано в работах Бэйлина и Брукса [30, 31]. Дело в том, что щелочные металлы обладают сильно анизотропной кристаллической структурой: скорость одной из поперечных звуковых волн составляет не более 0,4 от скорости продольной волны. Таким образом, при достаточно низких температурах мы будем иметь дело в основном с этими поперечными фононами. Бэйлин и Брукс весьма аккуратно учли зависимость скоростей фононов от направлений в кристалле. В результате выяснилось, что U -процессы дают главный вклад в сопротивление вплоть до температур $T \sim 2^\circ \text{K}$.

Другие соображения касаются рассеяния электронов друг на друге. Посмотрим в заключение, не может ли этот механизм играть главную роль в электрическом сопротивлении системы. Ограничимся при этом лишь грубой оценкой величины эффекта; более подробный расчет можно найти в работе [32].

Прежде всего заметим, что учет столкновений между электронами приводит к конечному вкладу в сопротивление только в двух случаях: а) когда зона проводимости анизотропна и б) если принимаются во внимание U -процессы. Причина этого проста: в отсутствие U -процессов и в случае изотропной зоны проводимости столкновения между электронами не меняют общего импульса электронного газа и, следовательно, не могут уменьшить направленный поток электронов. Оценим время свободного пробега, соответствующее рассеянию электронов друг на друге, в предположении, что существенный вклад в рассеяние дают только s -волны и что эффективное взаимодействие описывается потенциалом типа экранированного кулоновского $\exp\{-k_{FT}r\}/r$. Соответствующее сечение рассеяния оказывается в этом случае приближенно равным

$$\sigma_{\text{эфф}} = \frac{4\pi}{k_{FT}^2} \left(\frac{\kappa T}{\epsilon_F} \right)^2 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{mv_0^2}{4\pi Ne^2} \right) \left(\frac{\kappa T}{\epsilon_F} \right)^2. \quad (5.92)$$

Множитель $(\kappa T/\epsilon_F)^2$ здесь связан с ограничениями, налагаемыми принципом Паули на начальные и конечные состояния электронов в процессе рассеяния. Время свободного пробега дается выражением

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{el-el}} = v_0 N \sigma_{\text{эф}} \approx \frac{80}{r_s^3} \left(\frac{\kappa T}{\epsilon_F}\right)^2 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}. \quad (5.93)$$

Сравним этот результат с временами свободного пробега, соответствующими рассеянию электронов на фононах и на примесях при низких температурах. Как мы уже видели, величина $1/\tau_{\text{el-phon}}$ пропорциональна T^5 , так что при достаточно низких температурах рассеяние электронов друг на друге оказывается более существенным, чем их рассеяние на фононах. Время же свободного пробега для рассеяния на примесях от температуры не зависит; зато оно обратно пропорционально концентрации примеси. Для натрия при 4°K мы имеем

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{el-phon}} = 4 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1} \approx \frac{1}{\tau_{\text{el-el}}}. \quad (5.94)$$

С другой стороны, время свободного пробега, соответствующее рассеянию на примеси, дается выражением

$$\frac{1}{\tau_{\text{el-imp}}} = \frac{80}{r_s^3} \left(\frac{N_i}{N}\right) \cdot 10^{15}. \quad (5.95)$$

Эта формула выведена в предположении, что в единице объема кристалла содержится N_i примесных атомов, каждый из которых несет избыточный заряд, равный заряду электрона. Предполагалось далее, что взаимодействие между примесными атомами и электронами описывается тем же экранированным законом Кулона, что и межэлектронное взаимодействие. (Для наших целей этого вполне достаточно.) Сравнивая выражения (5.93) и (5.95), видим, что при 4°K время $\tau_{\text{el-imp}}$ сравнимо со временем релаксации для рассеяния электронов друг на друге, если только $N_i/N \sim 10^{-8}$. Такая степень чистоты материала для натрия в настоящее время недостижима. Это достаточно общая ситуация. Наблюдать рассеяние электронов друг на друге в простых металлах можно, только если концентрация примеси измеряется величиной указанного выше порядка.

§ 9. ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ СВОЙСТВАМИ КВАЗИЧАСТИЦ В НЕЙ

Для системы электронов, взаимодействующих друг с другом и с фононами, пока еще не выполнены достаточно подробные расчеты характеристик, определяемых спектром квазичастиц. Это касается как свободного электронного газа, так и простых металлов. Соответствующие выкладки требуют, вообще говоря, применения методов теории поля. Кроме того, из предыдущих рассуждений ясно, что, желая получить какие-либо количественные результаты, мы должны принимать во внимание влияние периодичности решетки на величины φ_k^i и Ω_k . Из всех расчетов подобного типа, имеющихсся в настоящее время, наиболее детальный характер носит работа [33].

В этой работе исследовалось влияние взаимодействия электронов с фононами как на спиновую восприимчивость, так и на теплоемкость электронного газа. Выяснилось, что с точностью до членов порядка отношения m/M взаимодействие электронов с фононами не оказывает влияния на спиновую восприимчивость. Этот результат нетрудно понять. Действительно, вспомним, что спиновая восприимчивость определяется изменением энергии Ферми при наложении магнитного поля. Но электрон-фононное взаимодействие с точностью до членов порядка m/M не влияет на эту энергию (так же как и на энергию связи или на сжимаемость). Отсюда явствует, что с указанной степенью точности взаимодействие электронов с фононами не влияет и на спиновую восприимчивость. (Заметим, что взаимодействие электронов с периодическим полем неподвижных ионов оказывается, конечно, весьма существенным.) С другой стороны, на теплоемкость системы взаимодействие электронов с фононами оказывает некоторое влияние. В работе [33] был проведен тщательный расчет этого влияния для натрия. Оказалось, что взаимодействие электронов с фононами приводит к увеличению теплоемкости примерно на 10%. Этот результат находится в хорошем согласии с результатами Сильверстейна, а также и с опытом (см. § 6 гл. III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones H., в книге «Handbuch der Physik», Bd. XIX, Berlin, 1956, S. 245.
2. Ziman J. M., *Electrons and Phonons*, Oxford, 1960. (Имеется перевод: Займан Дж., *Электронны и фононы*, М., 1962.)
3. Fröhlich H., *Proc. Roy. Soc.*, **A215**, 291 (1952).
4. Bardeen J., Pines D., *Phys. Rev.*, **99**, 1140 (1955).
5. Clark C. B., *Phys. Rev.*, **109**, 1133 (1958).
6. Coldwell-Horsfall R. A., Maradudin A. A., *Journ. Math. Phys.*, **1**, 395 (1960).
7. Bardeen J., *Phys. Rev.*, **52**, 688 (1937).
8. Bohm D., Staver T., *Phys. Rev.*, **84**, 836 (1952).
9. Staver T., Ph. D. thesis, Princeton University, 1952, не опубликовано.
10. Pines D., в сборнике «The Many-Body Problem», New York, 1962, p. 82. (Имеется перевод: Пайнс Д., *Проблема многих тел*, М., 1963.)
11. Nozieres P., *Theory of Interacting Fermion Systems*, New York—Paris, 1963.
12. Nozieres P., Pines D., в печати.
13. Kohn W., *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 393 (1959).
14. Woll E. J., Jr., Kohn W., *Phys. Rev.*, **126**, 1693 (1962).
15. Brockhouse B. N., Ras K. R., Woods A. D. B., *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 93 (1961).
16. Brockhouse B. N., Arase T., Caglioti G., Ras K. R., Woods A. D. B., *Phys. Rev.*, **128**, 1099 (1962).
17. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R., *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
18. Pines D., *Phys. Rev.*, **109**, 280 (1958).
19. Morel P., *Phys. Chem. Solids*, **10**, 277 (1959).
20. Dresden M., *Rev. Mod. Phys.*, **33**, 265 (1961).
21. van Wieringen J. S., *Proc. Phys. Soc.*, **A67**, 206 (1954).
22. Chester G. V., Thellung A., *Proc. Phys. Soc.*, **73**, 745 (1959).
23. Peierls R. E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford, 1955, Ch. VI. (Имеется перевод: Пайерлс Р. Е., *Квантовая теория твердых тел*, М., 1956.)
24. Pines D., Schrieffer J. R., *Phys. Rev.*, **125**, 804 (1962).
25. Mott N. F., Jones H., *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, 1936, Ch. VII.
26. Sommerfeld A., Bethe H. A., в книге «Handbuch der Physik», Bd. XXIV—II, Berlin, 1933.
27. Wilson A. H., *The Theory of Metals*, Cambridge, 2nd ed., 1953, p. 277, 300.
28. White G. K., *Canad. Journ. Phys.*, **34**, 1328 (1956).
29. Peierls R. E., *Ann. Phys.*, **4**, 121 (1930).
30. Bailyn M., Brooks H., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **1**, 300 (1956).
31. Bailyn M., *Phys. Rev.*, **112**, 1587 (1958).
32. Abrahams E., *Phys. Rev.*, **95**, 839 (1954).
33. Simkin D., Ph. D. thesis, Univ. Illinois, 1963, не опубликовано.
- 34*. Langer Y. S., *Phys. Rev.*, **124**, 997 (1961).
- 35*. Боголюбов Н. Н., *ЖЭТФ*, **34**, 58 (1958).

Задачи

1. Показать, что в пренебрежении U -процессами в рамках РРА величина $\epsilon_{\text{эфф}}(\mathbf{k}, \omega)$ дается выражением (5.36). Показать далее, что учет U -процессов приводит к выражению (5.56), где фононные частоты $\omega_{\mathbf{k}}$ определяются из дисперсионного уравнения (5.466).

2. Показать в модели «желе», что член в выражении (5.64), описывающий спонтанное излучение фононов, можно непосредственно получить из формулы для потерь энергии электроном в металле. [Указание. Вспомнить, что

$$W(\mathbf{k}, \omega_1) = \frac{d}{dt} (N_{\mathbf{k}} \hbar \omega_1)$$

и воспользоваться равенством (3.112).]

3. Вычислить в модели «желе» время жизни электрона около поверхности Ферми, определяемое процессами излучения фононов.

4. Рассмотреть приближение к равновесию в системе взаимодействующих электронов и плазменных колебаний при конечной температуре. При этом использовать тот же подход, что и в § 5 настоящей главы. [Матричный элемент взаимодействия электронов с плазмонами есть

$$M_1(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \left(\frac{2\pi e^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{q^2} \right)^{1/2},$$

где $\omega_{\mathbf{q}}$ — частоты плазмона.] Показать, что равновесие в системе плазмонов наступает в результате конкуренции двух факторов: затухания Ландау и черенковского излучения плазменных волн.

5. Пусть электроны в металле обладают дрейфовой скоростью $\mathbf{v}_d$ и их распределение по энергиям описывается «смещенной» функцией распределения Ферми — Дирака

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{v}_d) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - m\mathbf{v}_d \cdot \mathbf{v}_F)} + 1}.$$

Вычислить в модели «желе» величину дрейфовой скорости, при которой длинноволновые фононные моды в металле при $T=0$ становятся неустойчивыми.

Вторичное квантование

При исследовании квантовомеханических систем, состоящих из одинаковых частиц, часто оказывается весьма удобным аппарат, известный под названием метода вторичного квантования. В настоящем приложении дается краткое описание этого метода. Для более детального ознакомления с ним читатель отсылается к соответствующим учебникам [1—3]¹⁾.

Рассмотрим совокупность взаимодействующих частиц. Волновая функция всей системы должна быть либо симметричной, либо антисимметричной. Если волновая функция симметрична, частицы подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. Если же волновая функция антисимметрична, то они подчиняются статистике Ферми — Дирака.

Выберем полную систему ортонормированных одночастичных волновых функций $\varphi_i(\mathbf{r})$ ($i=1, 2, \dots$) и будем считать, что они каким-то образом упорядочены. Состояние системы многих частиц будет задано, если мы зададим числа заполнения n_i каждого одночастичного состояния. В соответствии с этим запишем волновую функцию системы в виде

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \Phi(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots).$$

По своему физическому содержанию это выражение вполне эквивалентно волновой функции, записанной в виде симметризованной или антисимметризованной суммы произведений одночастичных волновых функций.

¹⁾ См. также [4—7]. — *Прим. ред.*

Можно потребовать, чтобы волновые функции образовывали ортонормированную систему

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_i, \dots | n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \dots \delta_{n_i n'_i} \dots \quad (\text{П. 1})$$

Введем теперь операторы рождения и уничтожения, устанавливающие связь между различными волновыми функциями системы. В случае бозонов эти операторы определяются равенствами

$$a_i \Phi(\dots, n_i, \dots) = \sqrt{n_i} \Phi(\dots, n_i - 1, \dots), \quad (\text{П. 2a})$$

$$a_i^+ \Phi(\dots, n_i, \dots) = \sqrt{n_i + 1} \Phi(\dots, n_i + 1, \dots), \quad (\text{П. 2б})$$

а в случае фермионов

$$c_i \Phi(\dots, n_i, \dots) = \sqrt{n_i} (-1)^{\sum_{j < i} n_j} \Phi(\dots, n_i - 1, \dots), \quad (\text{П. 3a})$$

$$c_i^+ \Phi(\dots, n_i, \dots) = \sqrt{1 - n_i} (-1)^{\sum_{j < i} n_j} \Phi(\dots, n_i + 1, \dots). \quad (\text{П. 3б})$$

Множитель $(-1)^{\sum_{j < i} n_j}$ в формулах (П. 3) возникает из-за того, что волновая функция для фермионов должна быть антисимметрична. Таким образом, необходимо раз и навсегда выбрать какой-то порядок нумерации одночастичных состояний.

Правила коммутации для введенных нами операторов немедленно следуют из определений (П. 2) и (П. 3) (верно и обратное). Эти правила имеют вид

$$[a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0, \quad (\text{П. 4a})$$

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij} \quad (\text{П. 4б})$$

и

$$\{c_i, c_j\} = \{c_i^+, c_j^+\} = 0, \quad (\text{П. 5a})$$

$$\{c_i, c_j^+\} = \delta_{ij}. \quad (\text{П. 5б})$$

Мы пользуемся здесь квадратными скобками для обозначения коммутатора

$$[a, b] = ab - ba$$

и фигурными скобками для обозначения антикоммутатора

$$\{a, b\} = ab + ba.$$

Заметим, что все физические свойства системы, связанные со свойствами симметрии ее волновой функции, естественным образом отражены в принятых правилах коммутации. Ниже мы явно убедимся в этом.

Операторы числа частиц n_i в соответствии с типом статистики частиц даются произведениями $a_i^\dagger a_i$ и $c_i^\dagger c_i$:

$$a_i^\dagger a_i \Phi(\dots, n_i, \dots) = n_i \Phi(\dots, n_i, \dots), \quad (\text{П. 6})$$

$$c_i^\dagger c_i \Phi(\dots, n_i, \dots) = n_i \Phi(\dots, n_i, \dots). \quad (\text{П. 7})$$

Соотношение (П. 6) непосредственно получается из определений (П. 2). Вывод соотношения (П. 7) из (П. 3) несколько более сложен. Прежде всего, полагая в соотношениях (П. 5) $i=j$, мы видим, что

$$c_i^\dagger c_i^\dagger = (c_i^\dagger)^2 = 0. \quad (\text{П. 8})$$

Иначе говоря, два фермиона не могут находиться в одном и том же состоянии. Видно, что принцип Паули действительно учитывается правилами коммутации (П. 5). Теперь для доказательства соотношения (П. 7) необходимо лишь показать, что оно вытекает из формул (П. 3) при $n_i=0$ и $n_i=1$. Расчет дает

$$c_i^\dagger c_i \Phi(\dots, n_i, \dots) = \begin{cases} 0, & n_i = 0, \\ \Phi(\dots, n_i, \dots), & n_i = 1, \end{cases}$$

что и доказывает равенство (П. 7).

Любую волновую функцию системы можно получить из вакуумной $|0\rangle$; последняя описывает состояние, в котором нет никаких частиц. Состояние с одним бозоном описывается волновой функцией $a_i^\dagger |0\rangle$; двухчастичное состояние описывается либо функцией $a_i^\dagger a_j^\dagger |0\rangle$ ($i \neq j$), либо $(1/\sqrt{2})(a_i^\dagger)^2 |0\rangle$ и т. д. Видно, что волновые функции симметричны относительно перестановки индексов

i и j , как это и должно быть в системе бозе-частиц. В случае фермионов следует дополнительно позаботиться о порядке следования операторов рождения, так как в силу антисимметричности волновой функции системы фермионов перестановка мест двух частиц влечет за собой появление множителя (-1) .

Рассмотрим теперь некий оператор, представляющий собой сумму одночастичных операторов:

$$F_1 = \sum_i f_i(r_i). \quad (\text{П. 9})$$

Примером одночастичного оператора может служить кинетическая энергия частицы

$$\frac{p_i^2}{2m} = - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2.$$

Другим примером является оператор Блоха

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i),$$

где $V(r_i)$ есть периодический потенциал решетки. Сравнивая матричные элементы F_1 , взятые по волновым функциям в конфигурационном пространстве и в представлении вторичного квантования, находим, что оператор (П. 9) выражается через операторы рождения и уничтожения следующим образом (в случае бозонов):

$$F_1 = \sum_{i,j} \langle i|f_1|j \rangle a_i^+ a_j, \quad (\text{П. 10})$$

где

$$\langle i|f_1|j \rangle = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) f_1(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{П. 11})$$

Аналогичная формула применима и в случае фермионов.

Возьмем теперь сумму двухчастичных операторов

$$F_2 = \sum_{i \neq j} f_2(r_i, r_j). \quad (\text{П. 12})$$

Важным примером двухчастичного оператора является оператор кулоновского взаимодействия $e^2/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Прямое вычисление показывает, что оператор (П. 12) выра-

жается через операторы рождения и уничтожения следующим образом:

$$F_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l, j \\ k, m}} \langle lj | f_2 | km \rangle a_l^+ a_j^+ a_m a_k, \quad (\text{П. 13})$$

где

$$\langle lj | f_2 | km \rangle = \int \int \varphi_l^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) f_2(r_1, r_2) \varphi_k(r_1) \varphi_m(r_2) dr_1 dr_2. \quad (\text{П. 14})$$

Эти формулы применимы как для бозе-, так и для ферми-частиц.

Прежде чем переходить к рассмотрению свойств электронного газа, введем еще «операторы поля» $\psi^+(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{r})$, использование которых оказывается весьма удобным. Они связаны с операторами рождения и уничтожения частиц равенствами:

для бозонов

$$\psi_B(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) a_i, \quad (\text{П. 15a})$$

$$\psi_B^+(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) a_i^+, \quad (\text{П. 15б})$$

для фермионов

$$\psi_F(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) c_i, \quad (\text{П. 16a})$$

$$\psi_F^+(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) c_i^+. \quad (\text{П. 16б})$$

Легко видеть, что оператор $\psi^+(\mathbf{r})$ [под которым можно понимать как $\psi_B^+(\mathbf{r})$, так и $\psi_F^+(\mathbf{r})$] создает частицу в точке $\mathbf{r}$, а оператор $\psi(\mathbf{r})$ уничтожает ее. Принимая во внимание, что функции $\varphi_i(\mathbf{r})$ образуют полную ортонормированную систему, и пользуясь равенствами (П. 4) и (П. 5), легко вывести следующие правила коммутации для операторов ψ :

$$[\psi_B(\mathbf{r}), \psi_B(\mathbf{r}')] = [\psi_B^+(\mathbf{r}), \psi_B^+(\mathbf{r}')] = 0, \quad (\text{П. 17a})$$

$$[\psi_B(\mathbf{r}), \psi_B^+(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{П. 17б})$$

$$\{\psi_F(\mathbf{r}), \psi_F(\mathbf{r}')\} = \{\psi_F^+(\mathbf{r}), \psi_F^+(\mathbf{r}')\} = 0, \quad (\text{П. 18a})$$

$$\{\psi_F(\mathbf{r}), \psi_F^+(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{П. 18б})$$

Плотность частиц в точке $\mathbf{r}$ выражается как

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{П. 19})$$

а суммы одно- и двухчастичных операторов (П.9) и (П. 12) можно переписать в виде

$$F_1 = \int \psi^+(\mathbf{r}) f_1 \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{П. 20})$$

$$\begin{aligned} F_2 &= \frac{1}{2} \int \int [\psi^+(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1) f_2 \psi^+(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_2) - n_0 f_2 \times \\ &\quad \times \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{1}{2} \int \int \psi^+(\mathbf{r}_1)\psi^+(\mathbf{r}_2) f_2 \psi(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (\text{П. 21})$$

Появление второго слагаемого в первой из формул для F_2 связано с необходимостью вычесть из первого слагаемого содержащиеся в нем члены с $i=j$. Эквивалентность этих формул выражениям (П. 10) и (П. 13) вполне очевидна, если учесть соотношения (П. 15) и (П. 16).

Обратимся теперь к описанию многоэлектронной системы. В системе, инвариантной относительно пространственных трансляций, в качестве одночастичных волновых функций $\varphi_i(\mathbf{r})$ удобнее всего выбрать плоские волны, характеризуемые определенными импульсами $\mathbf{p}$. Таким образом, считая, что система помещена в ящик объемом L^3 , положим

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}.$$

Эту волновую функцию надо еще умножить на соответствующую спиновую волновую функцию, характеризующую проекцией спина σ на определенное направление (скажем, на ось Z). С другой стороны, рассматривая электроны, движущиеся в периодическом поле решетки, удобнее всего выбрать в качестве одночастичных функций волновые функции Блоха

$$\psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{L^3}} u_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}).$$

В приведенной зонной схеме значения волновых векторов $\mathbf{k}$ ограничены первой зоной Бриллюэна и индекс n нумерует различные энергетические зоны.

При рассмотрении газа взаимодействующих электронов часто оказывается удобным дать другое определение состояния «вакуума». Именно удобно определить волновую функцию вакуума $|0\rangle = \Psi_0$ как волновую функцию основного состояния системы при $T=0$, когда имеется целиком заполненная сфера Ферми (с радиусом k_0). Тогда из принципа Паули непосредственно следуют равенства

$$c_{p\sigma}^+ |0\rangle = 0, \quad |\mathbf{p}| < k_0, \quad (\text{П. 22a})$$

$$c_{p\sigma} |0\rangle = 0, \quad |\mathbf{p}| > k_0. \quad (\text{П. 22б})$$

Среднее (по основному состоянию) значение оператора числа заполнения дает, конечно, распределение Ферми при $T=0$:

$$n_{p\sigma} = \langle 0 | c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} | 0 \rangle = \begin{cases} 0, & |\mathbf{p}| > k_0, \\ 1, & |\mathbf{p}| < k_0. \end{cases} \quad (\text{П. 23})$$

С помощью формул (П. 9) и (П. 11) фурье-компоненты флуктуаций плотности частиц

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \quad (\text{П. 24})$$

можно выразить через операторы $c_{p\sigma}^+$ и $c_{p\sigma}$. С другой стороны, можно и прямо взять фурье-образ от выражения (П. 19). Любым способом получаем

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{p, \sigma} c_{p-\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{p\sigma}. \quad (\text{П. 25})$$

Наконец, выразим гамильтониан системы взаимодействующих электронов через операторы рождения и уничтожения. Рассмотрим случай трансляционно-инвариантной системы; аналогичным образом можно было бы

рассмотреть и случай Блоха. В свете полученных выше результатов немедленно находим

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{V}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \\
 &= \int \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \psi^+(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
 &+ \frac{1}{2} \int \int \psi^+(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}') \mathcal{V}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\
 &= \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \varepsilon(\mathbf{p}) c_{\mathbf{p}\sigma}^+ c_{\mathbf{p}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{k} \\ \sigma\sigma'}} \mathcal{V}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}, \sigma}^+ c_{\mathbf{p}'+\mathbf{k}, \sigma'}^+ c_{\mathbf{p}', \sigma'} c_{\mathbf{p}, \sigma},
 \end{aligned} \tag{П. 26}$$

где

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}, \tag{П. 27}$$

а

$$\mathcal{V}_{\mathbf{k}} = \int \mathcal{V}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{4\pi e^2}{k^2 L^3} \tag{П. 28}$$

(в случае кулоновского взаимодействия).

В связи с суммированием по $\mathbf{k}$ в выражении для потенциальной энергии в (П. 26) необходимо сделать следующее замечание. Как видно из формулы (П. 26), члены с $\mathbf{k}=0$ в ней дают энергию взаимодействия «размазанного» отрицательного заряда электронов с самим собой. Однако мы всегда рассматриваем эти электроны как движущиеся в облаке размазанного компенсирующего положительного заряда. Следовательно, эта «собственная» энергия фактически должна отсутствовать. Поэтому вполне понятно, что при суммировании во втором члене в (П. 26) члены с $\mathbf{k}=0$ при наличии размазанного положительного заряда надо опустить.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mandl F., Introduction to Quantum Field Theory, New York, 1960.
2. Schiff L. I., Quantum Mechanics, New York, 1955. (Имеется перевод: Шифф Л., Квантовая механика, М., 1957.)

3. Schweber S. S., An Introduction to Relativistic Quantum Field Theory, III, 1961.
- 4*. Блохинцев Д. И., Введение в квантовую механику, М., 1962.
- 5*. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, гл. 1: Нерелятивистская теория, изд. 2, М., 1963.
- 6*. Давыдов А. С., Квантовая механика, М., 1963.
- 7*. Соколов А. А., Лоскутов Ю. М., Тернов И. М., Квантовая механика, М., 1962.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Линейные адмиттансы¹⁾; соотношения Крамерса — Кронига

Рассматривая величину $1/\varepsilon(k\omega)$, мы имели дело с частным случаем линейного адмиттанса электронного газа. Весьма интересно исследовать проблему в несколько более общем плане. Пусть за время dt' в объеме $d\mathbf{r}'$ оказался пробный заряд с плотностью $z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')$. Этот пробный заряд приведет к некоторому возмущению средней плотности электронов в точке $\{\mathbf{r}, t\}$, $\langle\rho(\mathbf{r}, t)\rangle$. Вообще говоря, это возмущение можно связать с величиной пробного заряда с помощью некоего ядра $K(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$:

$$\langle\rho(\mathbf{r}, t)\rangle = K(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'. \quad (\text{П. 29})$$

В общем случае ядро K следует брать в виде $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$, что для трансляционно-инвариантной системы сводится к (П. 29). (Трансляционная инвариантность по времени предполагается всегда.)

Отклик системы должен быть причинным. Это налагает на ядро $K(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ условие

$$K(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = 0 \quad \text{при } t < t', \quad (\text{П. 30})$$

так как очевидно, что до появления в момент t' пробного заряда никаких искажений электронной плотности в точке $\{\mathbf{r}, t\}$ наблюдаться не может. Предположение о

¹⁾ Автор использует термин Linear Response Functions — дословно функции линейного отклика. Мы будем придерживаться более принятого у нас термина «линейный адмиттанс» или просто «адмиттанс». — Прим. перев.

линейности отклика проявляется двояким образом. Во-первых, ядро должно зависеть только от свойств системы в отсутствие пробного заряда. Во-вторых, должен быть применим принцип суперпозиции, т. е. суммарное влияние полного пробного заряда, распределенного с плотностью $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')$, на величину $\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle$ должно получаться просто интегрированием выражения (П. 29) по пространству и времени. С учетом условия причинности (П. 30) это дает

$$\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' K(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t'). \quad (\text{П. 31})$$

Совершая над обеими частями этого равенства преобразование Фурье, находим связь между соответствующими фурье-компонентами в виде

$$\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle = K(\mathbf{k}\omega) \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega); \quad (\text{П. 32})$$

здесь $K(\mathbf{k}\omega)$ есть односторонний фурье-образ по времени

$$K(\mathbf{k}\omega) = \int d\mathbf{r} \int_0^{\infty} dt K(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (\text{П. 33})$$

Величина $K(\mathbf{k}\omega)$ называется линейным адмиттансом системы. Сравнивая выражения (П. 33) и (3.105а), получаем

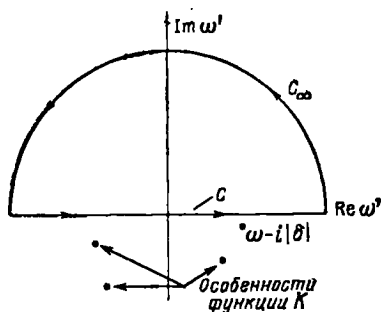
$$K(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}. \quad (\text{П. 34})$$

При $\omega \rightarrow \infty$ функция $K(\mathbf{k}\omega)$ может в принципе стремиться к конечному пределу. В случае электронного газа этот предел равен нулю, так как электроны не могут следовать за возмущением с бесконечно большой частотой. В дальнейшем мы будем считать, что $K(\mathbf{k}\omega) \rightarrow 0$ при $\omega \rightarrow \infty$ ¹⁾.

Из равенства (П. 33) с учетом конечности функции $K(\mathbf{r}, t)$ при всех положительных значениях t непосред-

¹⁾ Если $K(\mathbf{k}\omega)$ при $\omega \rightarrow \infty$ стремится к конечному пределу $K(\mathbf{k}, \infty)$, то в соотношениях, которые будут получены ниже, $K(\mathbf{k}\omega)$ следует всюду заменить на $K(\mathbf{k}\omega) - K(\mathbf{k}, \infty)$.

ственно следует, что функция $K(k\omega)$ не имеет особенностей в верхней полуплоскости комплексной переменной ω . Действительно, пусть $\omega = \omega_1 + i\omega_2$ и $\omega_2 > 0$. Очевидно, при этом интеграл (П. 33) для $K(k, \omega_1 + i\omega_2)$ должен сходиться ввиду наличия экспоненциально убывающего множителя $\exp(-\omega_2 t)$. Таким образом, интеграл (П. 33) определен только в верхней полуплоскости комплексной переменной ω . Его, однако, можно аналитически продолжить и в нижнюю полуплоскость.



Фиг. 57

Содержание высказанных утверждений можно выразить в виде следующего равенства:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{K(k\omega') d\omega'}{\omega' - \omega + i|\delta|} = 0. \quad (\text{П. 35})$$

В том, что это равенство действительно имеет место, можно убедиться, замыкая контур интегрирования полукругом C_∞ бесконечного радиуса в верхней полуплоскости, как это показано на фиг. 57. Так как внутри контура, состоящего из участков C и C_∞ , функции $K(k\omega')$ и $1/(\omega' - \omega + i|\delta|)$ не имеют особенностей, мы получаем по теореме Коши

$$\int_C + \int_{C_\infty} = 0.$$

Однако интеграл $\int_{-\infty}^{\infty}$ сам по себе равен нулю, так как при больших значениях $|\omega'|$ множитель $1/(\omega' - \omega + i|\delta|)$ ведет себя как $1/\omega'$, а $K(k\omega')$, по предположению, также стремится к нулю. Таким образом, остается лишь интегрирование по контуру c , и мы приходим к равенству (П. 35).

Разделяя теперь в этом равенстве действительную часть от мнимой, получаем дисперсионные соотношения Крамерса — Кронига

$$\operatorname{Re} K(k\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} K(k\omega') d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (\text{П. 36a})$$

$$\operatorname{Im} K(k\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} K(k\omega') d\omega'}{\omega' - \omega}. \quad (\text{П. 36б})$$

Здесь символ $\mathcal{P}$ означает, что интеграл берется в смысле главного значения. Таким образом, можно сказать, что соотношения Крамерса — Кронига представляют собой прямое следствие физического принципа причинности.

Комбинируя теперь равенства (П.34) и (П.36), получаем

$$\operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(k\omega)} - 1 = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon(k\omega')} \right] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (\text{П. 37a})$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(k\omega)} = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ 1 - \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\varepsilon(k\omega')} \right] \right\} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}. \quad (\text{П. 37б})$$

Аналогичным образом можно показать, что функция $K^{-1}(k\omega)$ также является аналитической в верхней полуплоскости комплексной переменной ω . Для этого достаточно убедиться в том, что функция $K(k\omega)$ не имеет там нулей. Пользуясь равенством (4.117), можем написать

$$K(k\omega) = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \int_0^{\infty} d\omega' S(k\omega') \frac{2\omega'}{\omega^2 - \omega'^2},$$

где мнимая часть ω считается положительной. Положим $\omega = \omega_1 + i\omega_2$ и рассмотрим мнимую часть этого равенства. Легко видеть, что $\text{Im } K(k\omega) = 0$ только при $\omega_1 = 0$, т. е. только на мнимой оси комплексной плоскости ω . Рассматривая теперь вещественную величину

$$K(k, i\alpha) = -\frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \int_0^\infty d\omega' S(k\omega') \frac{2\omega'}{\alpha^2 + \omega'^2},$$

видим, что она никак не может равняться нулю, так как все величины под знаком интеграла положительны. Поскольку функция $K^{-1}(k\omega)$ аналитична в верхней полуплоскости комплексной переменной ω , она удовлетворяет соотношениям Крамерса — Кронига, в точности аналогичным соотношениям (П. 36а) и (П. 36б).

Рассмотрим далее аналитические свойства $\varepsilon(k\omega)$. Мы имеем

$$\frac{1}{\varepsilon(k\omega)} - 1 = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \int_0^\infty d\omega' S(k\omega') \frac{2\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}.$$

Функция $\varepsilon(k\omega)$ будет аналитической в верхней полуплоскости ω , если функция $1/\varepsilon(k\omega)$ не имеет там нулей. Беря опять мнимую часть написанного выше равенства, убеждаемся, что функция $1/\varepsilon(k\omega)$ может равняться нулю только при $\omega = i\alpha$. Напишем далее

$$\frac{1}{\varepsilon(k, i\alpha)} = 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \int_0^\infty d\omega' \frac{S(k\omega') \omega'}{\omega'^2 + \alpha^2}.$$

Интеграл в правой части достигает максимального значения при $\alpha = 0$. Отсюда следует, что функция $\varepsilon(k\omega)$ будет аналитической в верхней полуплоскости комплексной переменной ω , если выполняется неравенство

$$1 > \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \int_0^\infty d\omega' \frac{S(k\omega')}{\omega'},$$

или, что эквивалентно, если

$$\varepsilon(k, 0) \geq 0.$$

Для электронного газа в длинноволновом пределе можно доказать, что $\varepsilon(\mathbf{k}, 0) \geq 0$, т. е. в этом пределе $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ действительно аналитична в верхней полуплоскости ω . При выполнении указанного выше условия для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ также можно написать соотношения Крамерса — Кронига. Они имеют вид

$$\operatorname{Re} \varepsilon(\mathbf{k}\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Im} \varepsilon(\mathbf{k}\omega') \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (\text{П. 38a})$$

$$\operatorname{Im} \varepsilon(\mathbf{k}\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} [1 - \operatorname{Re} \varepsilon(\mathbf{k}\omega')] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}. \quad (\text{П. 38б})$$

В предложенной выше схеме рассуждений содержится несколько фундаментальных предположений. Во-первых, это физический принцип причинности — на него явно можно опираться. Во-вторых, это закон сохранения энергии, обеспечивающий конечность величины $K(\mathbf{r}, t)$ при всех положительных значениях t . В-третьих, это свойство трансляционной инвариантности, которым обладают многие физические системы. Тем не менее могут встретиться примеры, в которых адмиттансы не удовлетворяют условию причинности. Это указывает на динамическую неустойчивость таких систем. В таких условиях становится несостоятельным предположение о линейности отклика системы. Введение линейного адмиттанса в этих случаях не дает правильного описания поведения системы. Возникновение такой неустойчивости можно рассматривать как указание на возможность фазового перехода. Эти проблемы привлекли в последнее время внимание многих физиков [1, 2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kadanoff L. P., Martin P. C., Phys. Rev., 124, 670 (1961).
2. Mermin N. D., Ann. d. Phys., 18, 421, 454 (1962).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Вычисление энергии основного состояния в рамках RPA

Суммируя поляризационные диаграммы низшего порядка (см. фиг. 20) при вычислении диэлектрической постоянной в рамках RPA, мы уже указывали на эквивалентность расчета в рамках RPA и метода частичного суммирования кольцевых диаграмм, предложенного Гелл-Манном и Бракнером [1]. Продемонстрируем теперь эту эквивалентность на примере расчета энергии основного состояния.

В рамках RPA выражение для энергии основного состояния получается непосредственно из формул (3.129) и (3.130):

$$E_{\text{RPA}} = E^{(0)} - \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \left\{ \int_0^{\infty} \hbar \left(\frac{d\omega}{2\pi} \right) \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)} \right] + \frac{2\pi N\alpha}{k^2} \right\}. \quad (\text{П. 39})$$

Чтобы найти корреляционную энергию, приходящуюся на один электрон, из выражения (П. 39) следует вычесть выражение для энергии основного состояния в приближении Хартри — Фока

$$E_{\text{HF}} = E^{(0)} - \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \left\{ \int_0^{\infty} \hbar \left(\frac{d\omega}{2\pi} \right) \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon_{\text{HF}}(\mathbf{k}\omega)} \right] + \frac{2\pi N\alpha}{k^2} \right\}$$

и результат разделить на число электронов N . Таким путем находим

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}}^{\text{RPA}} &\equiv \frac{E_{\text{RPA}} - E_{\text{HF}}}{N} = \\ &= -\frac{\hbar}{2\pi N} \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{e^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{HF}}(\mathbf{k}\omega)} \right] = \\ &= -\frac{\hbar}{2\pi N} \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{e^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \left[\frac{1}{1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)} - 1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \right] = \\ &= -\frac{\hbar}{2\pi N} \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{e^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} A(\mathbf{k}\omega) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (\text{П. 40})$$

где

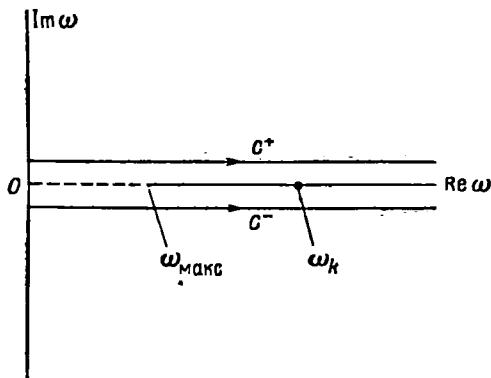
$$A(\mathbf{k}\omega) = \frac{1}{1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)} - 1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \quad (\text{П. 41})$$

и

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= -\frac{\hbar}{2\pi N} \int_0^{e^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \left[\frac{1}{1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)} - 1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \right] = \\ &= -\frac{\hbar}{2\pi N} \int_0^{e^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} A(\mathbf{k}\omega). \end{aligned} \quad (\text{П. 42})$$

Как это следует из наших предыдущих рассуждений, при малых $\mathbf{k}$ функция $A(\mathbf{k}\omega)$ обладает в комплексной плоскости ω особенностями двух типов. Особенность первого типа представляет собой разрез вдоль действительной оси от $\omega=0$ до $\omega_{\text{макс}} \approx kv_0$, связанный с непрерывным спектром возбуждения электронно-дырочных пар. Особенность второго типа есть плазменный полюс, расположенный выше спектра возбуждения пар в точке $\omega=\omega_k$ (фиг. 58). Вспомним также, что величина $A(\mathbf{k}\omega)$ вычислялась с граничными условиями, определяющими

запаздывающий характер решения, т. е. частоты ω в выражении (3.144), по предположению, обладают малыми положительными мнимыми частями $i\delta$. Чтобы явно указать на это обстоятельство, мы будем обозначать такую «запаздывающую» функцию $A(k\omega)$ через $A^+(k\omega)$. Заметим, что, так же как и $K(k\omega)$ и $1/\varepsilon(k\omega)$, функция $A^+/k\omega$ аналитична в верхней полуплоскости комплексной переменной ω .



Фиг. 58

Формально равным образом можно рассматривать и адмиттанс системы с *опережающими* граничными условиями. Соответствующую величину $A(k\omega)$ мы будем обозначать через $A^-(k\omega)$; фигурирующая в ней поляризуемость дается выражением

$$4\pi\alpha_0^-(k\omega) = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{p, \sigma} n_{p\sigma} (1 - n_{p+k, \sigma}) \times \\ \times \left\{ \frac{1}{\omega + \omega(p, k) - i\delta} - \frac{1}{\omega - \omega(p, k) - i\delta} \right\}. \quad (\text{П. 43})$$

Ясно, что функция $A^-(k\omega)$ аналитична в нижней полуплоскости комплексной переменной ω . Далее, как видно из формул (3.144) и (П. 43), она комплексно сопряжена с $A^+(k\omega)$. Таким образом, мнимую часть $A^+(k\omega)$ можно

выразить через $A^+(\mathbf{k}\omega)$ и $A^-(\mathbf{k}\omega)$ в виде

$$\text{Im } A^+(\mathbf{k}\omega) = \frac{1}{2i} [A^+(\mathbf{k}\omega) - A^-(\mathbf{k}\omega)]. \quad (\text{П. 44})$$

Тогда из выражения (П. 42) мы получаем

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= -\frac{\hbar}{4\pi i N} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_0^\infty d\omega [A^+(\mathbf{k}\omega) - A^-(\mathbf{k}\omega)] = \\ &= -\frac{\hbar}{4\pi i N} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_{c^+} d\omega A^+(\mathbf{k}\omega) + \\ &\quad + \frac{\hbar}{4\pi i N} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_{c^-} d\omega A^-(\mathbf{k}\omega). \quad (\text{П. 45}) \end{aligned}$$

Выбор контуров интегрирования в формуле (П. 45) довольно очевиден. Контур c^+ должен идти от нуля до бесконечности несколько выше действительной оси ω так, чтобы все полюсы функции $A^+(\mathbf{k}\omega)$ оказались ниже пути интегрирования. Соответственно контур c^- должен идти от нуля до бесконечности несколько ниже действительной оси ω (фиг. 58).

Выбрав таким образом контуры интегрирования, мы можем больше не заботиться о различии между функциями $A^+(\mathbf{k}\omega)$ и $A^-(\mathbf{k}\omega)$ — оно автоматически принимается во внимание выбором пути интегрирования. Поэтому вместо $A^+(\mathbf{k}\omega)$ и $A^-(\mathbf{k}\omega)$ можно использовать просто функцию $A(\mathbf{k}\omega)$, получающуюся из (3.144) или (П. 43), если опустить в знаменателях слагаемое $i\delta$. Таким образом,

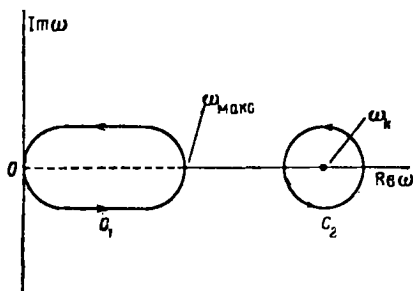
$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{4\pi i N} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_{c^- - c^+} d\omega A(\mathbf{k}\omega). \quad (\text{П. 46})$$

Путь интегрирования $c^- - c^+$ идет здесь от нуля до бесконечности вдоль контура c^- и возвращается обратно вдоль контура c^+ .

Деформируем теперь контур интегрирования. Прежде всего заметим, что

$$\int_{c^- - c^+} = \int_{c_1} + \int_{c_2}, \quad (\text{П. 47})$$

где контуры c_1 и c_2 показаны на фиг. 59. Физический смысл отдельных вкладов от контуров c_1 и c_2 довольно ясен. В случае больших длин волн интеграл по c_2 дает вклад плазмонов в корреляционную энергию (а именно



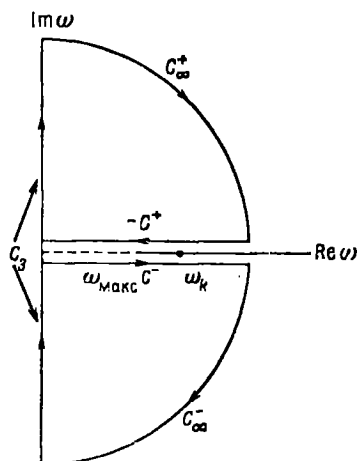
Фиг. 59

нулевую энергию их); интеграл по c_1 описывает вклад непрерывного спектра возбуждения пар. Этот последний вклад можно непосредственно отождествить со вкладом остаточного взаимодействия частиц H_{rp} в теории Бома и Пайнса. Детальный расчет (Нозьер и Пайнс [2]) показывает, что в случае больших длин волн этот вклад действительно дается выражением (3.94) для $E_c^{l.r.}(\beta)$.

Другое полезное преобразование связано с деформацией контура, показанной на фиг. 60. На основании теоремы Коши ясно, что

$$\int_{c^- - c^+} + \int_{c_3} + \int_{c_\infty^+} + \int_{c_\infty^-} = 0.$$

При $\omega \rightarrow \infty$ выражение $4\pi\alpha_0(k\omega)$ стремится к нулю быстрее, чем $1/\omega$. Поэтому, как это видно из формулы



Фиг. 60

(П. 41), при $|\omega| \rightarrow \infty$ функция $A(k\omega)$ стремится к нулю быстрее, чем $1/\omega^2$. Отсюда следует, что

$$\int_{c_{\infty}^+} = \int_{c_{\infty}^-} = 0.$$

Таким образом, мы имеем

$$E(k) = -\frac{\hbar}{4\pi i N} \int_0^{e^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_{c_1} d\omega A(k\omega),$$

или, полагая $\omega = i\lambda k$,

$$\begin{aligned} E(k) &= -\frac{\hbar}{4\pi N} \int_0^{e^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} k d\lambda A(k, i\lambda k) = \\ &= -\frac{\hbar k}{4\pi N} \int_0^{e^2} \frac{d\alpha}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \left[\frac{1}{1 + 4\pi\alpha_0(k, i\lambda k)} - 1 + 4\pi\alpha_0(k, i\lambda k) \right]. \end{aligned}$$

Проинтегрируем сначала по константе связи α . Так как $4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, i k\lambda)$ пропорционально α , немедленно получаем

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar k}{4\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda [\ln[1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, i k\lambda)] - 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, i k\lambda)]. \quad (\text{П. 48})$$

Соответственно корреляционная энергия в рамках RPA равна

$$E_{\text{corr}}^{\text{RPA}} = \frac{\hbar}{(2\pi)^3 N} \int_0^{\infty} k^3 dk \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda [\ln[1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, i k\lambda)] - 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, i k\lambda)], \quad (\text{П. 49a})$$

$$E_{\text{corr}}^{\text{RPA}} = \frac{\hbar}{(2\pi)^3 N} \int_0^{\infty} k^3 dk \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} [4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, i k\lambda)]^n. \quad (\text{П. 49б})$$

Последнее равенство устанавливает явное соответствие между этим результатом и результатом Гелл-Манна и Бракнера для E_{corr} . Действительно, суммирование в (П. 49б) в точности соответствует суммированию кольцевых диаграмм в методе Гелл-Манна и Бракнера. Так, например, член, пропорциональный $[4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, i k\lambda)]^2$, представляет собой вклад поляризационной диаграммы второго порядка (см. фиг. 15, б) и т. д. Имеет место точное соответствие

$$4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, i k\lambda) = \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/2} \frac{r_s}{\pi^2 q} Q_q\left(\frac{\lambda}{v_0}\right),$$

где функция $Q_q(u)$ определена Гелл-Манном и Бракнером как

$$Q_q(u) = \int d\mathbf{p} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i t u q} \exp\left\{-|t| \left(\frac{1}{2} q^2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}\right)\right\},$$

а

$$q = \frac{k}{k_0}.$$

Вычисление по формуле (П. 49) в предельном случае высоких концентраций электронного газа опять дает

$$E_{\text{corr}}^{\text{RPA}} = 0,062 \ln r_s - 0,142 \text{ ридберг.} \quad (\text{П. 50})$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., **106**, 364 (1957).
2. Nozières P., Pines D., Phys. Rev., **111**, 442 (1958).

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора	9
Литература	14
Глава I. Вводный обзор	15
§ 1. Общие замечания	15
§ 2. Основной гамильтониан	17
§ 3. Элементарные возбуждения	19
Фононы	20
Квазичастицы	21
Плазмоны	24
Другие элементарные возбуждения	25
§ 4. Измерение спектра элементарных возбуждений	26
§ 5. Краткий обзор содержания книги	28
Литература	30
Глава II. Фононы	31
§ 1. Динамика одномерной решетки	31
Закон дисперсии для волн решетки	31
Переход к нормальным колебаниям	35
Квантование волн решетки	36
Квазиимпульс фонона	38
§ 2. Динамика трехмерной решетки	39
Закон дисперсии фононов	39
Обратная решетка	41

Первая зона Бриллюэна	42
Условия ортогональности и нормальные колебания	44
Квантование фононного поля	45
Другая форма дисперсионного уравнения	46
Правило сумм	47
Закон дисперсии фононов в металлах	47
Закон дисперсии для кулоновской решетки	49
Решетка с базисом	50
§ 3. Решеточная теплоемкость	51
Средняя энергия фонона	51
Предельный случай низких температур	53
Модель Эйнштейна	55
Модель Дебая	55
§ 4. Критерий плавления	57
§ 5. Рассеяние нейтронов в твердых телах	60
Общие соображения	60
Упругое рассеяние	64
Неупругое рассеяние нейтронов; однофононные процессы	67
Экспериментальные результаты	69
§ 6. Фонон-фононное взаимодействие	73
Литература	79
Задачи	80
Глава III. Электроны и плазмоны	82
§ 1. Зоммерфельдовский газ невзаимодействующих электронов	82
Волновая функция основного состояния	82
Теплоемкость	85
Спиновая восприимчивость	88
Ширина зоны проводимости	90
Уточнения модели Зоммерфельда	91
§ 2. Приближения Хартри и Хартри — Фока	94
Вычисление энергии основного состояния по теории возмущений	94
Сравнение с вариационным расчетом	99
Физическая интерпретация обменной дырки и обменной энергии	101
Метод уравнений движения	107
Энергия связи	111
Квазичастицы	112

§ 3. Корреляция и корреляционная энергия; вводный обзор	118
Трудности, возникающие во втором порядке теории возмущений	118
Расчет корреляционной энергии электронного газа высокой плотности по Вигнеру	123
«Электронный кристалл» малой плотности и интерполяционная формула Вигнера	125
Электронный газ как квантовая плазма. Экранирование и плазменные колебания	130
Коллективное описание электронного газа	141
Метод Гелл-Манна и Бракнера	155
Краткие выводы	160
§ 4. Отклик системы электронов на внешнее поле	162
Основные уравнения	162
Потери энергии быстрой заряженной частицей	170
Динамический форм-фактор	172
Спектр флуктуаций плотности	176
Теорема об энергии основного состояния	177
Соотношения Крамерса — Кронига и правило сумм	178
Вычисление диэлектрической проницаемости в приближении Хартри — Фока	181
§ 5. Свойства электронного газа в рамках RPA	184
Вычисление $\epsilon(k\omega)$ в рамках RPA	184
Явное выражение для $\epsilon_{RPA}(k\omega)$	190
Экранирование	193
Плазмоны	194
Свойства $S_{RPA}(k\omega)$	197
Спектр энергетических потерь	199
Энергия основного состояния	201
Свойства системы, определяемые поведением квазичастиц	202
§ 6. Свойства электронного газа при концентрациях, характерных для реальных металлов	206
Литература	216
Задачи	218
Глава IV. Электроны, плазмоны и фотоны в твердых телах	220
§ 1. Вводные замечания	220
§ 2. Модификация $\epsilon(k\omega)$	225

§ 3. Экспериментальное наблюдение плазмонов в твердых телах; опыты по измерению характеристических потерь энергии	237
§ 4. Оптические свойства твердых тел	252
Общие соображения	252
Вычисление диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\perp}(k\omega)$	260
Общее квантовомеханическое рассмотрение	264
§ 5. Изучение свойств твердых тел оптическими методами	268
Литература	290
Задачи	291
Глава V. Взаимодействие электронов с фононами в металлах	293
§ 1. Основной гамильтониан	293
§ 2. Новые свойства системы, обусловленные взаимодействием электронов с фононами	300
Последствия взаимодействия электронов с фононами	300
Экранирование	303
Модели для описания взаимодействия электронов с фононами	304
§ 3. Общая физическая картина	306
§ 4. Частоты фононов и эффективное взаимодействие электронов друг с другом	809
Приближение хаотических фаз для системы взаимодействующих электронов и фононов	309
Дисперсионное уравнение для фононов в модели «желе»	314
Дисперсионное уравнение для фононов в простых металлах	316
Аномалии в спектрах фононов	320
Эффективное взаимодействие электронов друг с другом	322
§ 5. Приближение к равновесию в системе взаимодействующих электронов и фононов	327
Система кинетических уравнений	327
Кинетическое уравнение для фононов	332
Простые решения системы кинетических уравнений	335
§ 6. Проводимость при высоких температурах	336
§ 7. Более точный расчет времени релаксации	342
§ 8. Проводимость при низких температурах	345
§ 9. Характеристики системы, определяемые свойствами квазичастиц в ней	352
Литература	353
Задачи	354

Приложение А. Вторичное квантование	355
Литература	362
Приложение Б. Линейные адмиттансы; соотношения Кра-	
мерса — Кронига	364
Литература	369
Приложение В. Вычисление энергии основного состояния	
в рамках RPA	370
Литература	377

Д. Пайнс

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

Редактор *Е. И. МАЙКОВА*

Художник *М. Л. Компанеец*

Художественный редактор

Е. И. Подмарькова

Технический редактор *А. Г. Резоухова*

Корректор *Т. С. Бухтина*

Сдано в производство 13/III 1965 г.

Подписано к печати 14/VI 1965 г.

Бумага $84 \times 108 \frac{1}{32} = 6$ бум. л.

Печ. л. 19,68. Уч.-изд. л. 17,09. Изд. № 2/2931

Цена 1 р. 35 к. Зак. 1315

Темплан 1965 г. изд-ва «Мир», пор. № 55

Издательство «Мир»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2

имени Евгении Соколовой

Главполиграфпрома

Государственного комитета

Совета Министров СССР по печати.

Измайловский проспект, 29